



UNIWERSYTET ŚLĄSKI
W KATOWICACH

Wydział Nauk Ścisłych i Technicznych
Instytut Inżynierii Materiałowej

ROZPRAWA DOKTORSKA

*Hybrydowy kompozyt $Ti_{50}Ni_{50}/Ti_{50}Ni_{25}Cu_{25}$ wykazujący
właściwości pamięci kształtu*

mgr inż. Piotr Salwa

Promotor: dr hab. Tomasz Goryczka, prof. UŚ
Promotor pomocniczy: dr Maciej Zubko, prof. UŚ

Chorzów, 2024

Dziękuję wszystkim, którzy pozwolili sobie zadawać pytania ciekawe, ale też te mniej interesujące. Za to, że często nie pozostawali dłużni i prowadzili ze mną dyskusje, dzięki którym rodziły się zarówno odpowiedzi jak i nowe zagadki do rozwiązania.

Dziękuję też wszystkim, których spotkałem na tej drodze – każdy z was czegoś mnie nauczył, często nawet nie zdając sobie z tego sprawy.

Doctrina sed vim promovet insitam, rectique cultus pectora roborant. – Horacy

Osobne podziękowania kieruję do promotorów tej pracy: dr hab. Prof. UŚ Tomaszowi Goryczce oraz dr Prof. UŚ Maciejowi Zubko – za pomoc na każdym etapie powstawania tej pracy.

Dziękuję także dr hab. Prof. UŚ Grzegorzowi Derczowi, za pomoc w produkcji materiału, bez którego ta praca by nie powstała.

Podziękowania także należą się dr inż. Piotrowi Dudzie, za pomoc przy badaniach mikrotomograficznych ale także za wsparcie przez ostatnie 10 lat mojej edukacji.

STRESZCZENIE

Przedmiotem pracy są stopy NiTi przynależące do grupy klasycznych stopów wykazujących efekt pamięci kształtu, są najczęściej wykorzystywanymi stopami w praktycznych zastosowaniach technicznych oraz medycznych. Przebieg, stojącej u podstaw zjawisk pamięci kształtu, odwracalnej przemiany martenzytycznej może być modyfikowany za pomocą zmiany składu chemicznego i/lub struktury. Te cechy są wykorzystywane w projektowaniu stopów pod konkretne zastosowania praktyczne.

W niniejszej pracy doktorskiej przedstawiono zastosowanie metody mechanicznej syntezy prowadzącej do wytworzenia kompozytu hybrydowego $Ti_{50}Ni_{50}/Ti_{50}Ni_{25}Cu_{25}$ wykazującego efekt pamięci kształtu oparty na odwracalnej przemianie martenzytycznej. Składnikami wyjściowymi były stopy $Ti_{50}Ni_{50}$ oraz $Ti_{50}Ni_{25}Cu_{25}$ charakteryzujące się w stosunku do siebie różnym przebiegiem przemiany martenzytycznej oraz jej charakterystyką temperaturową.

Dobór parametrów mechanicznej syntezy umożliwił wytworzenie proszków stopów będących składnikami kompozytu bezpośrednio z proszków pierwiastków stopowych. Wytworzone stopy miały postać amorficzną i/lub nanokrystaliczną. Zoptymalizowane parametry obróbki cieplnej umożliwiły przeprowadzenie proszków stopów $Ti_{50}Ni_{50}$ oraz $Ti_{50}Ni_{25}Cu_{25}$ w stan krystaliczny. Na poszczególnych etapach wytwarzania stopów oraz samego kompozytu przeprowadzane były kompleksowe badania strukturalne, a ich wyniki stanęły u podstaw uzyskania najkorzystniejszych parametrów z punktu widzenia końcowych właściwości kompozytu $Ti_{50}Ni_{50}/Ti_{50}Ni_{25}Cu_{25}$.

Oba wytworzone stopy bezpośrednio z proszków pierwiastków stopowych $Ti_{50}Ni_{50}$ oraz $Ti_{50}Ni_{25}Cu_{25}$ jak również i kompozyt hybrydowy $Ti_{50}Ni_{50}/Ti_{50}Ni_{25}Cu_{25}$ charakteryzowały się odwracalną przemianą martenzytyczną. W odróżnieniu od stopów wyjściowych w kompozycie wystąpiła dwustopniowa odwrotna przemiana martenzytyczna w zakresie temperatur od $50^{\circ}C$ do $110^{\circ}C$ - niedostępna w stopach będących składnikami kompozytu egzystujących osobno.

ABSTRACT

The scope of this work are NiTi alloys belonging to the group of classic alloys showing shape memory effect properties, being one of the most used alloys in practical application for both technical and medical purposes. The course of reversible martensitic transformation, which is the basis for shape memory effect properties, can be altered either by the modification of chemical composition of the alloy and/or by tailoring its structure. Those two characteristics are commonly used in the design process for practical applications of the alloys.

This dissertation presents the application of a mechanical synthesis method leading to the production of a hybrid composite $\text{Ti}_{50}\text{Ni}_{50}/\text{Ti}_{50}\text{Ni}_{25}\text{Cu}_{25}$ with shape memory properties, based on reversible martensitic transformation. Base components for this composite were $\text{Ti}_{50}\text{Ni}_{50}$ and $\text{Ti}_{50}\text{Ni}_{25}\text{Cu}_{25}$ alloys, both with different course of martensitic transformation and temperature characteristics.

Selection of optimal mechanical synthesis parameters led to manufacturing alloy powders directly from elemental powders, which have been used as components of hybrid composite. Produced alloys were in amorphous and/or nanocrystalline state. Optimized heat treatment parameters allowed $\text{Ti}_{50}\text{Ni}_{50}$ and $\text{Ti}_{50}\text{Ni}_{25}\text{Cu}_{25}$ alloy powders to go into a crystalline state. Respective manufacturing stages were supported by complex structural analysis and acquired results led to the selection of the most beneficial parameters for the final product characteristics which was $\text{Ti}_{50}\text{Ni}_{50}/\text{Ti}_{50}\text{Ni}_{25}\text{Cu}_{25}$ composite.

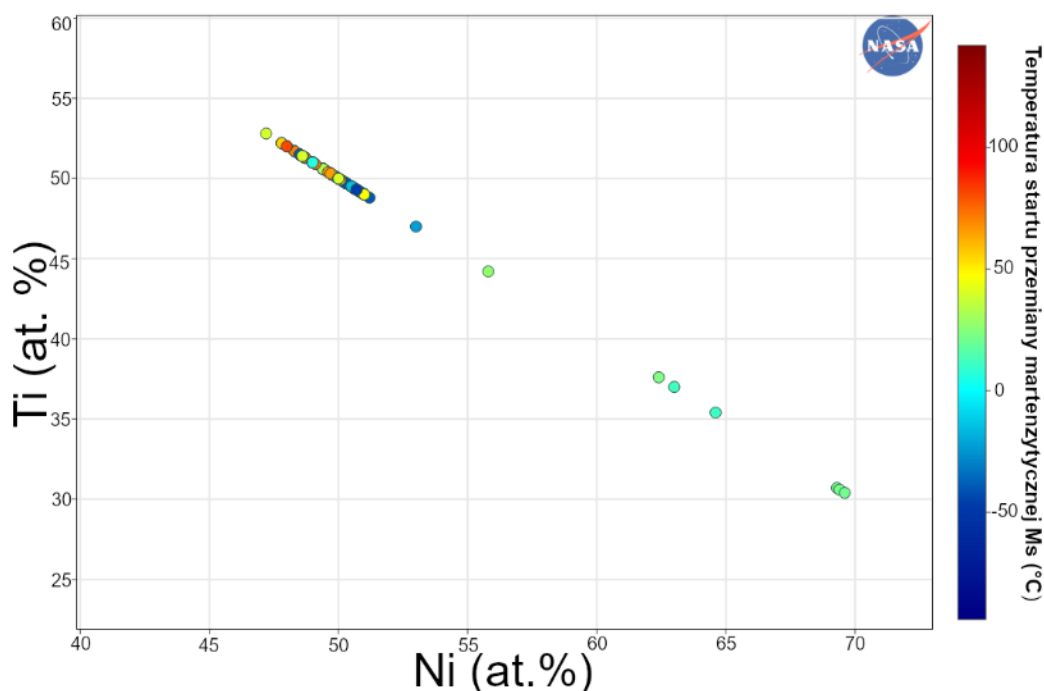
Both $\text{Ti}_{50}\text{Ni}_{50}$ and $\text{Ti}_{50}\text{Ni}_{25}\text{Cu}_{25}$ alloys and hybrid composite $\text{Ti}_{50}\text{Ni}_{50}/\text{Ti}_{50}\text{Ni}_{25}\text{Cu}_{25}$ manufactured directly from elemental powders have shown reversible martensitic transformation. In contrast to output alloys, the composite has shown two-stage reversible martensitic transformation occurring in temperature range from 50°C to 110°C – which is unobtainable in separate alloys.

1.	Wstęp	6
2.	Przegląd literatury	8
2.1.	Zjawiska pamięci kształtu a przemiana martenzytyczna w dwuskładnikowych stopach TiNi	8
2.2.	Trójskładnikowe stopy na bazie TiNi.....	13
2.2.1.	Wpływ pierwiastków stopowych na obniżenie temperatur charakterystycznych przemian martenzytycznej w stopach TiNi.....	14
2.2.2.	Wpływ pierwiastków stopowych na wzrost temperatur charakterystycznych przemian martenzytycznej w stopach TiNi.....	15
2.2.3.	Wpływ dodatków stopowych na zmianę szerokości pętli temperaturowej histerezy przemiany	18
2.3.	Wytwarzanie stopów TiNi.....	21
2.4.	Materiały kompozytowe z udziałem stopu TiNi	24
2.4.1.	Kompozyty typu Polimer/TiNi	24
2.4.2.	Kompozyty typu Metal/Ceramika	26
2.4.3.	Kompozyty typu Metal/Metal.....	29
2.5.	Hybrydowe materiały na bazie stopów TiNi.....	31
2.6.	Podsumowanie.....	33
3.	Zakres, teza i cele pracy	34
4.	Wytworzenie materiału i Metodyka badań	36
4.1.	Wytworzenie materiału badań	36
4.2.	Badania morfologii proszków oraz składu chemicznego	36
4.3.	Badania strukturalne XRD oraz TEM	36
4.4.	Badania przemian krystalicznych metodą DSC	37
4.5.	Badania strukturalne metodą mikrotomograficzną.....	37
5.	Wyniki badań	38
5.1.	Charakterystyka proszków pierwiastków stopowych.....	38
5.2.	Charakterystyka stopu o namiarowym składzie chemicznym Ti ₅₀ Ni ₅₀	39
5.2.1.	Wpływ czasu mielenia na morfologię proszku Ti ₅₀ Ni ₅₀	39
5.2.2.	Wpływ czasu mielenia na homogenizację składu chemicznego oraz skład fazowy.....	42
5.2.3.	Krystalizacja stopu Ti ₅₀ Ni ₅₀	48
5.2.4.	Wpływ parametrów spiekania na przebieg przemiany martenzytycznej. 54	
5.3.	Charakterystyka stopu o namiarowym składzie chemicznym Ti ₅₀ Ni ₂₅ Cu ₂₅ ..	56
5.3.1.	Wpływ czasu mielenia na morfologię proszku Ti ₅₀ Ni ₂₅ Cu ₂₅	56
5.3.2.	Wpływ czasu mielenia na homogenizację składu chemicznego oraz skład fazowy.....	59
5.3.3.	Krystalizacja stopu Ti ₅₀ Ni ₂₅ Cu ₂₅	64

5.3.4.	Wpływ parametrów spiekania na przebieg przemiany martenzytycznej.	70
5.4.	Kompozyt Hybrydowy $Ti_{50}Ni_{50}/Ti_{50}Ni_{25}Cu_{25}$	73
5.4.1.	Charakterystyka struktury oraz przebiegu przemiany martenzytycznej wytworzonego kompozytu hybrydowego	73
5.4.2.	Analiza mikrostrukturalna metodą mikrotomograficzną	75
6.	Dyskusja wyników	83
7.	Wnioski.....	85
8.	Literatura	86
9.	Spis rysunków	96
10.	Spis tabel	100

1. WSTĘP

Przedmiotem rozprawy doktorskiej są stopy wykazujące tzw. „pamięć kształtu” – tj. zdolność materiału do odzyskania swojego oryginalnego kształtu po odkształceniu, przy obecności odpowiedniej ilości energii potrzebnej do zajścia przemiany martenzytycznej. Z materiałów wykazujących pamięć kształtu szczególnym zainteresowaniem cieszy się grupa stopów TiNi o składzie chemicznym zbliżonym do równoatomowego. Pomimo faktu, że zjawisko pamięci kształtu w tych stopach zostało odkryte 61 lat temu to pozostają one w sferze zainteresowania i przedmiotem badań do dnia dzisiejszego (Rys. 1).



Rys. 1. Ilość artykułów charakteryzujących stopy TiNi, w zależności od ich składu chemicznego [1].

Stopy TiNi wykazują jedne z najlepszych charakterystyk efektów pamięci kształtu, a ze względu na swoją odporność korozyjną, czy biokompatybilność ciągle pozostają najczęściej wykorzystywanym komercyjnie stopem w wielu zastosowaniach technicznych oraz medycznych – ortodoncji, chirurgii ortopedycznej oraz produkcji narzędzi medycznych [2–5]. W zależności od stężenie niklu w stopie efekty pamięci kształtu - powiązane z wystąpieniem odwracalnej przemiany martenzytycznej - mogą wystąpić w przedziale temperaturowym od -140°C do 120°C . Ponadto, idąc drogą zmiany składu chemicznego na zakres temperaturowy może mieć wpływ dodanie innych pierwiastków stopowych takich jak Fe, Ag, Au, Zr, Hf, itd. w zamian za nikiel, tworząc stopy wieloskładnikowe.

Oprócz modyfikacji składu chemicznego na przebieg przemiany martenzytycznej można wpływać za pomocą zmian poczynionych w strukturze, które oprócz przesunięcia temperaturowego zakresu mogą mieć wpływ na jej wielostopniowy i/lub wieloetapowy przebieg. Jednym z ważniejszych sposobów modyfikacji struktury jest kształtowanie wielkości ziarna [6] czy gęstość defektów strukturalnych. Zależności te są dobrze opisane w literaturze, a zwłaszcza

w przypadku redukcji wielkości ziarna z mikrometrycznych do nanometrycznych [7,8] oraz możliwe do wprowadzenia już na etapie wytwarzania stopów i/lub ich przetwarzania.

Rozwój technologii wytwarzania oraz adaptacja metod już istniejących, a stosowanych do produkcji innych materiałów inżynierskich stwarza dodatkowe możliwości formowania właściwości stopów z pamięcią kształtu poprzez nadanie odpowiedniej struktury czy składu fazowego bezpośrednio w stanie post-produkcyjnym. Stąd w pracy wykorzystano możliwości niesione przez mechaniczne stopowanie do wytworzenia kompozytu TiNi/TiNiCu składającego się z ziaren stopu TiNi oraz osobnych ziaren TiNiCu. Jednakże, jako materiał tworzy on fizycznie jedną całość. Takie podejście do wytwarzania stopów z pamięcią kształtu jest niedostępne dla klasycznych metod stosowanych w produkcji stopów na bazie TiNi. Otwiera nowe możliwości kreowania materiałów wykazujących pamięć kształtu w postaci kompozytów - hybrydując ich funkcjonalność praktycznie w zakresie temperatur, w którym występuje odwracalna przemiana martenzytyczna, czyli od -250°C do 1000°C .

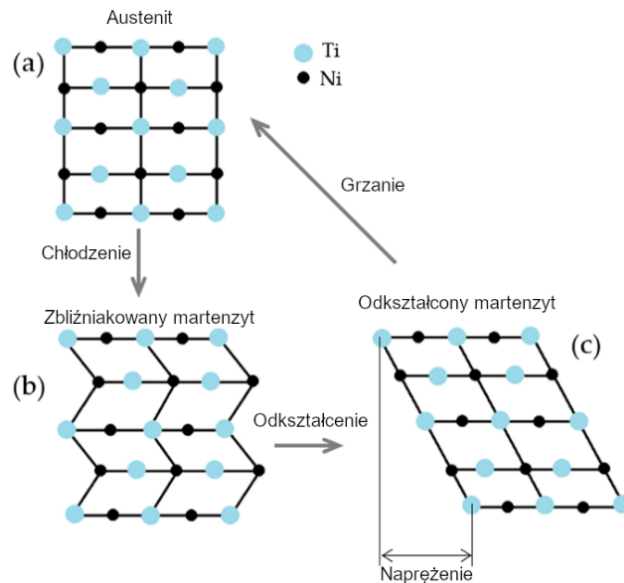
2. PRZEGLĄD LITERATURY

2.1. Zjawiska pamięci kształtu a przemiana martenzytyczna w dwuskładnikowych stopach TiNi

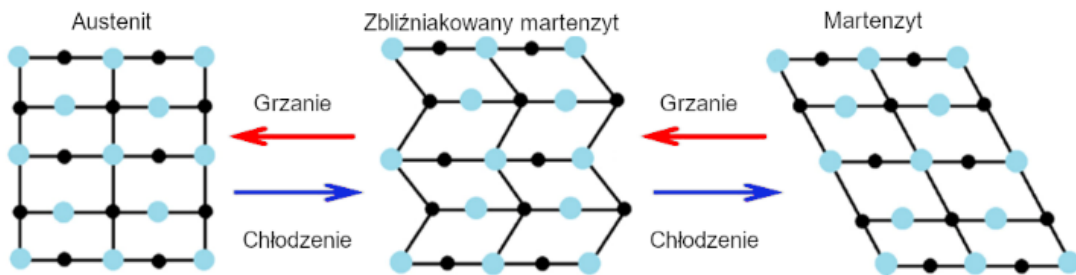
Obecność zjawisk pamięci kształtu (*Shape Memory Effect* – SME) zależy głównie od wystąpienia odwracalnej przemiany martenzytycznej - jest to warunek konieczny. Temperaturowe zakresy zjawisk pamięci kształtu ściśle odpowiadają zakresom przemiany martenzytycznej. De facto wszystkie prace badawcze mające na celu zmianę charakteru zjawisk pamięci kształtu sprowadzają się do modyfikacji samego jej przebiegu. Zależy on od dwóch czynników: składu chemicznego stopu oraz jego struktury.

Pamięć kształtu pojawia się jedynie w stopie TiNi o składzie chemicznym zbliżonym do równoatomowego, w którym występuje odwracalna przemiana martenzytyczna. Przemiana ta musi mieć charakter odwracalny i występuje pomiędzy wysokotemperaturową fazą macierzystą, a niskotemperaturową fazą martenzytyczną. Polega ona na przebudowie sieci krystalicznej - struktura fazy macierzystej typu B2 przechodzi w jeden z wariantów martenzytu o sieci jednoskośnej B19'. Konsekwentnie - podczas przemiany odwrotnej sieć krystaliczna martenzytu transformuje do sieci regularnej fazy macierzystej. Czynnikiem indukującym wystąpienie przemiany martenzytycznej w stopach TiNi może być zmiana temperatury i/lub zewnętrznego pola naprężeń. W stopach z tzw. magnetyczną pamięcią kształtu przemiana może być indukowana dodatkowo zewnętrznym polem magnetycznym. W przypadku stopu TiNi, który jest paramagnetykiem, czynnik zewnętrzny w postaci pola magnetycznego nie jest użyteczny do zainicjowania przemiany martenzytycznej. Powyższe czynniki mogą działać każdy z osobna lub w kombinacji pomiędzy sobą. Wśród efektów pamięci kształtu rozróżniane są:

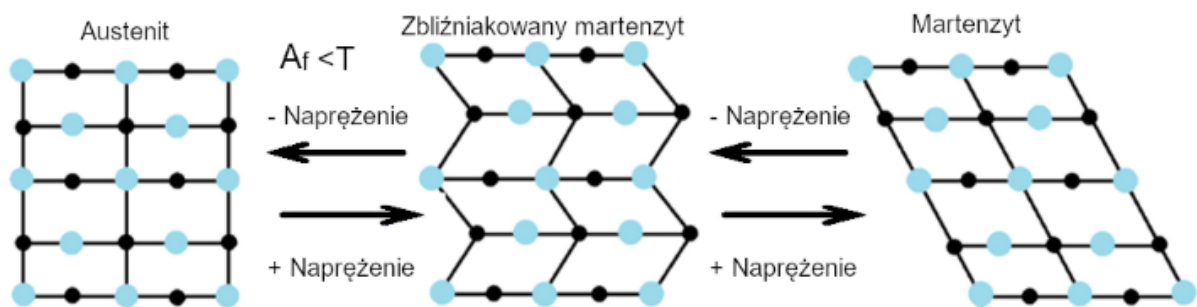
- **Jednokierunkowy efekt pamięci kształtu**
Kształt nadawany jest pod wpływem działania zewnętrznego pola naprężeń, które w stopie będącym w stanie fazy macierzystej indukuje martenzyt. Powrót do pierwotnego kształtu możliwy jest poprzez ogrzanie stopu powyżej temperatury końca odwrotnej przemiany martenzytycznej - A_f (Rys. 2) [9].
- **Dwukierunkowy efekt pamięci kształtu**
W przeciwieństwie do jednokierunkowego efektu pamięci kształtu zmiana kształtu generowana jest jedynie zmianą temperatury. Zaprogramowany kształt w temperaturze poniżej M_f (temperatura końca przemiany martenzytycznej) ulega zmianie, gdy stop osiąga temperaturę powyżej A_f . Powrót do pierwotnego kształtu możliwy jest po ochłodzeniu stopu do temperatury niższej niż M_f (Rys. 3). Tego typu efekt pamięci kształtu rzadko występuje w sposób naturalny w stopie. Musi być nadany poprzez tzw. trening termomechaniczny [10].
- **Zjawisko nadsprężystości**
Polega na nadaniu kształtu za pomocą zadziałania zewnętrznego pola naprężeń. Po jego ustąpieniu kształt stopu powraca do pierwotnie zaprojektowanego. Zjawisko to występuje jedynie w sytuacji, gdy stop znajduje się w temperaturze gwarantującej obecność fazy macierzystej – powyżej A_f (Rys. 4) [9,10]. Równocześnie temperatura nie może być wyższa od temperatury T_m , w której energetycznie uprzywilejowane będzie odkształcenie plastyczne. Wówczas efekt pamięci kształtu nie wystąpi.



Rys. 2. Schemat zmian sieci krystalicznej zachodzących podczas jednokierunkowego efektu pamięci kształtu: a) faza macierzysta b) zbliźniakowany martenzyt, c) odkształcony martenzyt (opracowano na podstawie[9]).



Rys. 3. Schemat zmian zachodzących w sieci krystalicznej podczas dwukierunkowego efektu pamięci kształtu (opracowano na podstawie [9]).

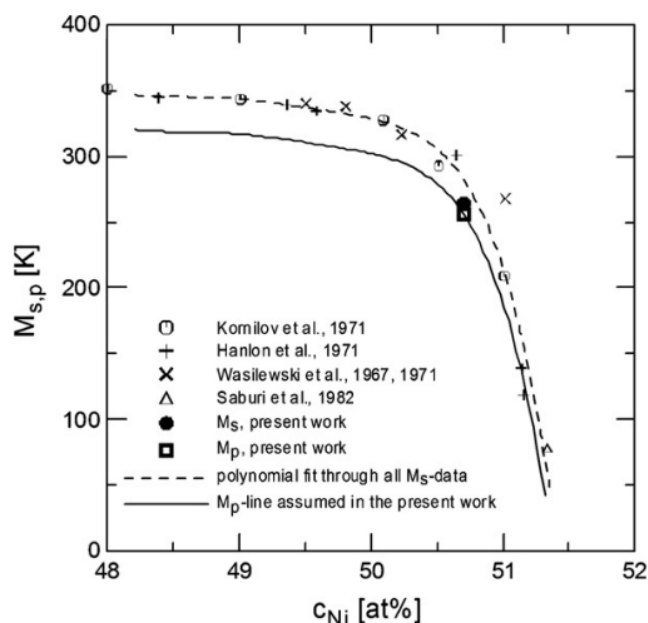


Rys. 4. Schemat zmian zachodzących w sieci krystalicznej podczas zjawiska nadspężystości (opracowano na podstawie [9]).

Przemiana martenzytyczna i jej odwracalność są kluczowymi parametrami decydującymi o wystąpieniu zjawisk pamięci kształtu. Stąd poświęca się wiele uwagi na badanie czynników mających wpływ na jej przebieg oraz charakter. W konsekwencji wiedza ta daje możliwość

i narzędzia do kontrolowania oraz programowania zjawisk pamięci kształtu. Głównymi czynnikami wpływającymi na przebieg przemiany martenzytycznej oraz jej temperaturowy zakres jest skład chemiczny i/lub zmiana struktury stopu.

W przypadku dwuskładnikowych stopów TiNi sama zmiana udziału niklu w stosunku do tytanu już wywiera istotny wpływ na przebieg przemiany. Przyjmuje się, że wraz ze wzrostem zawartości tytanu w stopie temperatury charakterystyczne przemian wzrastają. Zwiększona zawartość niklu w stosunku do tytanu ma działanie odwrotne - przyczynia się do obniżenia temperatur charakterystycznych przemiany (Rys. 5). Przykładowo Khalil-Allafi i inni [11] przedstawił wyniki badań dla stopu $\text{TiNi}_{50,3-51}$ gdzie zmiana zawartości niklu o 0.3 %at. spowodowała obniżenie temperatury M_s z 41°C (stop $\text{TiNi}_{50,3}$) do 5°C (stopie $\text{TiNi}_{50,6}$). Ponadto wraz ze wzrostem stężenia Ni w stopie, entalpia przemiany znacząco maleje. Konsekwentnie w stosunku do powyższych wyników zachowują się stop TiNi w przypadku podwyższenia zawartości tytanu. Wzrost zawartości tytanu, nawet o 0.2 %at. powoduje wzrost M_s o 30°C [12]. Jak wynika z układu równowagi fazowej - faza ulegająca przemianie martenzytycznej występuje w zakresie od około 49.5 %at. Ni do około 54 %at. [13]. Zwiększenie zawartości niklu do ponad 51 %at. stwarza warunki termodynamicznie korzystniejsze do formowania się równowagowej fazy Ni_3Ti natomiast zwiększenie zawartości tytanu w stopie powyżej 50.5 %at. - formowanie fazy Ti_2Ni . Obecność obu fazy lub jednej z nich w stopie jest niekorzystna - nie ulegają one przemianie martenzytycznej. W takich obszarach wystąpienie zjawisk pamięci kształtu jest ograniczone. W przypadku maksymalnej zawartości tytanu w stopie (około 49.5 %at.), temperatury charakterystyczne przemiany martenzytycznej przesuwają się w obszar powyżej 100°C [14].



Rys. 5. Wpływ zawartości Ni at% na temperaturę początku przemiany martenzytycznej M_s [11].

Alternatywną możliwością wpływania na przebieg przemiany martenzytycznej za pomocą zmiany składu chemicznego jest wprowadzenie trzeciego pierwiastka stopowego w zamian za nikiel, pozostawiając udział procentowy tytanu na poziomie 50%. Wpływ dodatku trzeciego

pierwiastka na przebieg przemiany martenzytycznej zostanie szerzej omówiony w rozdziale 2.2 (str. 13).

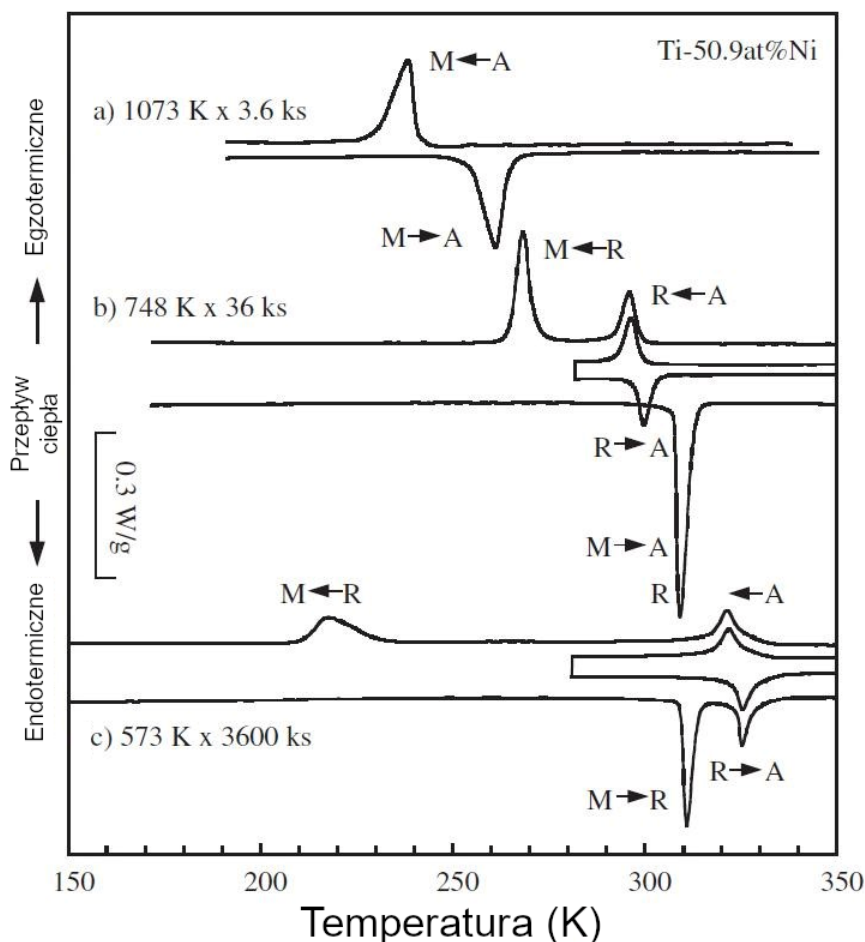
Innym sposobem kontrolowania przebiegu przemiany martenzytycznej jest ingerencja w strukturę stopu, a zwłaszcza w defekty strukturalne. Wielkość ziarna jest jednym z takich parametrów wywierającym wpływ na przebieg przemiany. Generalnie, zmniejszenie wielkości ziaren powoduje obniżanie temperatury charakterystycznych przemiany. Fakt ten spowodowany jest zwiększeniem zapotrzebowania na energię potrzebną do przewyciężenia naprężeń generowanych lokalnie przez defekty strukturalne. Energię tę przemiana pozyskuje z obniżenia temperatury. Przykładowy taki opis może nas znaleźć w pracy Won-Seok Ko i inni [15]. Autorzy wykazali, że zmniejszając wielkość ziarna z 30 nm do 4 nm temperatura początku przemiany martenzytycznej M_s obniżyła się z -23°C (30 nm) do prawie -273°C (8 nm) – oznacza to w praktyce zero stopni Kelwina. Obniżenie średniej wielkości ziarna do 4 nm spowodowało całkowite zablokowanie przemiany martenzytycznej. Gil i inni [6] prowadząc badania stopu TiNi wykazali, że wraz ze zmianą wielkości ziaren zmieniał się zakres temperaturowy przemian. Konsekwentnie - zmniejszenie średniej wielkości ziarna spowodowało zawężenie temperaturowego zakresu przemiany. Z kolei Shi i inni [16] przedstawili wyniki badań kalorymetrycznych prowadzonych dla stopów $\text{Ti}_{50.2}\text{Ni}$ o zróżnicowanych wielkościach ziaren w zakresie od 40 nm do 249 nm. Widoczną tendencją było obniżenie się temperatury charakterystycznych M_s oraz A_s wraz ze wzrostem wielkości ziarna równocześnie prowadząc do zawężenia jej zakresu temperaturowego przemiany.

Ingerowanie w strukturę defektów w postaci dyslokacji - zwłaszcza ich gęstości i rozlokowania - daje kolejną możliwość wpływania i kontrolowania przebiegu przemiany martenzytycznej. Struktura taka może być kształtowana poprzez obróbkę cieplną, mechaniczną lub ich kombinację. Przykładowo w pracy Morawiec i inni [17] autorzy poddali stop TiNi zawierającym 50,6 %at. Ni gniotowi o wartościach 5 do 10%, a następnie wygrzewaniu w temperaturach od 300°C do 700°C przez jedną godzinę. Efektem była zmiana temperaturowego zakresu występowania przemiany. Ponadto zastosowana obróbka cieplno-mechaniczna doprowadziła do wielostopniowego lub wieloetapowego przebiegu przemiany. Efektem takich zabiegów było poszerzenie zakresu temperaturowego przemiany.

W przypadku obróbki cieplnej prowadzonej dla stopów o zwiększonej zawartości niklu występuje możliwość kształtowania przebiegu przemiany martenzytycznej za pomocą wprowadzenia wydzielen nierównowagowej fazy Ni_4Ti_3 . Chrobak i inni [18] wprowadzili w stopie TiNi wydzielenia Ni_4Ti_3 poprzez jego wygrzanie w temperaturze 400°C w czasie od 5 minut do 4 godzin. Tak poprowadzona obróbka umożliwiła poszerzenie temperaturowego zakresu przemiany poprzez jej dwustopniowy przebieg.

Z przeprowadzonej analizy wpływu różnych czynników na zachowanie się i przebieg przemiany martenzytycznej wynika, że oprócz możliwości kształtowania zakresu występowania samej przemiany, jak również i temperatur charakterystycznych pojawia się możliwość uzyskania jej wielostopniowego przebiegu. W klasycznym dwuskładnikowym stopie TiNi przemiana martenzytyczna zachodzi jednostopniowo pomiędzy fazą macierzystą, o strukturze typu B2 a martenzytem o sieci jednoskośnej B19' (Rys. 6.a). Jednakże zmiana składu chemicznego i/lub struktury wprowadza możliwość wygenerowania wewnętrznych pól naprężeń

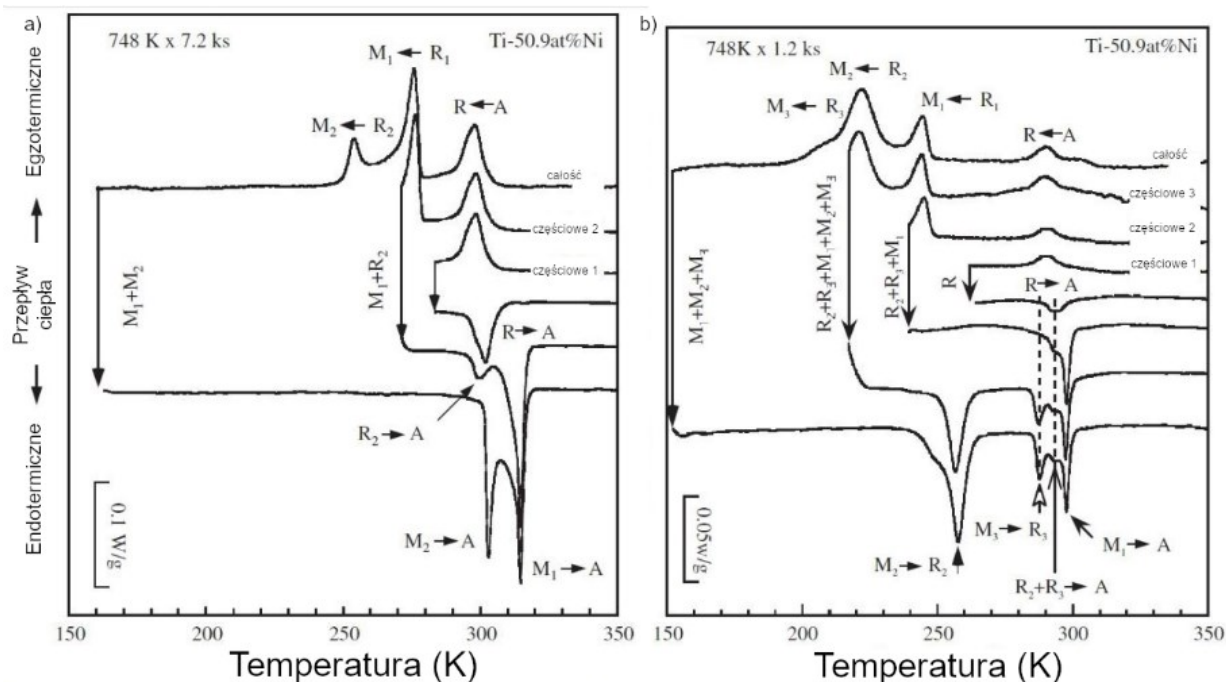
prowadzących do dystorsji sieci krystalicznej fazy macierzystej. Konsekwencją takiego postępowania jest uzyskanie dwustopniowego przebiegu udziałem dodatkowej fazy R.



Rys. 6. Termogramy zmierzone dla stopu TiNi po obróbkach cieplnych przedstawiające: jednostopniową przemianę B2-B19' a), dwustopniową przemianę martenzytyczną z jednostopniową przemianą odwrotną b) oraz całkowitą przemianę dwustopniową B2↔R↔B19' c) (opracowano na podstawie [19]).

Wówczas sekwencja przyjmuje postać B2↔R↔B19' [10]. Każdy ze stopni B2↔R oraz R↔B19' ma charakter przemiany martenzytycznej i jest odwracalny, spełniając tym samym warunek potrzebny do wystąpienia zjawiska pamięci kształtu. Ponadto każda z tych przemian zarówno podczas grzania jak i chłodzenia może wykazać niezależnie od siebie indywidualny przebieg. Aspekt ten dotyczy przemiany wielostopniowej. Na przykład podczas chłodzenia stopu, kiedy zachodzi przemiana z fazy macierzystej do martenzytu może ona wykazywać charakter dwustopniowy, natomiast podczas grzania charakter ten może być jednostopniowy. Przykład taki przedstawiono na Rys. 6.b. Ten przypadek jest bardzo często opisywany w literaturze [19]. Taki przebieg z modyfikacji składu chemicznego stopu TiNi trzecim pierwiastkiem lub może być efektem wprowadzonych zmian w strukturze dyslokacyjnej i/lub wydzieleniach. Bardzo rzadkim przypadkiem opisywany w literaturze jest pojawienie się dwustopniowej przemiany zarówno podczas chłodzenia jak i grzania stopu (Rys. 6.c), natomiast niespotykanym jest przypadek, w którym podczas chłodzenia stopu występuje przemiana jednostopniowa, a podczas grzania dwustopniowa.

Zupełnie innym aspektem jest wieloetapowość przemiany martenzytycznej. Wynika ona przede wszystkim z niejednorodności składu chemicznego generowanego pojawieniem się wydzieleni zarówno faz równowagowych, jak i nierównowagowych. Wydzielenia zubażają osnowę stopu w jeden ze składników prowadząc lokalnie w tych obszarach do przesunięć zakresu temperaturowego przemiany. Konsekwencje te dotyczą każdego ze stopnia przemiany zarówno $B2 \leftrightarrow R$ jak i $R \leftrightarrow B19'$ [19]. Przykłady takich wieloetapowych przebiegów przedstawiono na Rys. 7.



Rys. 7. Termogramy zmierzone dla stopu TiNi z dwuetapowym przebiegiem przemiany $B2 \leftrightarrow R$ a) oraz $R \leftrightarrow B19'$ b) (opracowano na podstawie [19]).

2.2. Trójskładnikowe stopy na bazie TiNi

Dodatki stopowe w postaci kolejnych pierwiastków w stopach na bazie TiNi w zamian za nikiel stosuje się głównie ze względu na potrzebę zmian przebiegu przemiany martenzytycznej uwzględniając jej dostosowanie do praktycznego zastosowania. W literaturze opisywane są wieloskładnikowe stopy (nawet sześcioskładnikowe). Jednakże odchodzą one koncepcyjnie od klasycznych stopów wykazujących pamięć kształtu podążając w kierunku uzyskania stopów wysokoentropowych [20]. Wieloskładnikowość komplikuje prowadzenie obróbek cieplnych lub cieplno-mechanicznych ze względu na możliwość wystąpienia wielorakiej kombinacji powstania wydzieleni faz równowagowych, które nie wykazują obecności odwracalnej przemiany martenzytycznej [21]. Stąd w niniejszej pracy uwaga została skoncentrowana jedynie na trójskładnikowych stopach kreowanych na bazie TiNi.

Dodanie trzeciego pierwiastka stopowego ma za zadanie zmianę takich parametrów przemiany jak: temperatury charakterystyczne przemiany, szerokość temperaturowej pętli histerezy, temperaturowy zakres przemiany, czy wprowadzenie wielostopniowości w jej

przebiegu. Ponadto poprzez zmianę składu chemicznego dokonuje się również modyfikacji właściwości mechanicznych czy poprawia odporność korozyjną [22].

Wpływ trzeciego składnika stopowanego na właściwości stopu wynika bezpośrednio ze zmiany w strukturze krystalicznej stopu. Atomy pierwiastków wprowadzanych do stopu zajmują preferowane pozycje w sieci krystalicznej jednocześnie zastępując w nich atomy Ti lub Ni. Jednakże ze względu na różnicę w promieniach atomowych nie wszystkie pierwiastki spełniają kryterium możliwości zastąpienia bazowych pierwiastków stopu TiNi utrzymując strukturę fazy elektronowej β ulegającej przemianie martenzytycznej.

Z punktu widzenia zastosowania stopów z pamięcią kształtu oraz potrzeb dostosowania charakterystyki do praktycznych warunków wyróżnia się trzy główne efekty wpływu trzeciego pierwiastka na dwuskładnikowych stopów TiNi. Są to: obniżenie temperatur charakterystycznych, podwyższenie temperatury charakterystycznych przemiany oraz zmiana szerokości pętli temperaturowej histerezy przemiany.

2.2.1. Wpływ pierwiastków stopowych na obniżenie temperatur charakterystycznych przemian martenzytycznej w stopach TiNi

Do grupy pierwiastków stopowych powodujących obniżenie temperatur charakterystycznych przemiany martenzytycznej w stosunku do dwuskładnikowego stopu TiNi, a dodawanych w zamian za nikiel należą: Fe, Cr, Co, Al, V, Ta oraz Mn. Żelazo [23,24] oraz kobalt [25,26] są najczęściej opisywanymi w literaturze pierwiastkami dodawanymi do TiNi, które nie tylko obniżają temperatury charakterystyczne, ale również powodują zmianę jej sekwencji z jednostopniowej na dwustopniową z udziałem fazy R. W tym kontekście są one alternatywą dla obróbek cieplno-mechanicznych. Poprzez dwustopniowy przebieg przemiany oba pierwiastki przyczyniają się do poszerzenia jej temperaturowego zakresu. Ze względu na ich ograniczony wpływ na przebieg przemiany oraz ograniczone możliwości rozpuszczenia w strukturze fazy macierzystej ich udział nie jest większy niż 7 %at. Pomimo podobnego wpływu obu pierwiastków na przebieg przemiany różnią się one intensywnością oddziaływania. Jednoprocentowy dodatek żelaza powoduje obniżenie temperatury M_s o około 50°C, natomiast w przypadku kobaltu intensywność jego wpływu na M_s jest niższa - taki sam dodatek kobaltu powoduje obniżenie M_s o około 30°C. Intensywny wpływ żelaza na obniżenie temperatur charakterystycznych ma swoje praktyczne konsekwencje. Dodatek czteroprocentowy obniża temperaturę M_s poniżej -150°C. Stopy zawierające od 4 do 7 %at. w zakresie realnie osiągniętych temperatur wykazują jedynie obecność pierwszego stopnia przemiany $B2 \leftrightarrow R$. Zwiększenie zawartości żelaza powyżej 4 %at. powoduje lokalne zmiany w strukturze krystalicznej generowane poprzez lokalne naprężenia wynikające ze zwiększonej gęstości defektów punktowych. W konsekwencji dochodzi do zablokowania drugiego stopnia przemiany $R \rightarrow B19'$. Ze względu na mniejszy wpływ kobaltu na obniżanie temperatur charakterystycznych przemiany martenzytycznej jego siedmioprocentowy dodatek powoduje, że przemiana zachodzi w zakresie temperatur od -150°C do - 50°C. Te cechy sprawiają, że stop ten znajduje potencjalne zastosowanie w medycynie [23–26]. Oba dodatki stopowe wywierają również pozytywny wpływ na pozostałe właściwości stopu. Zastosowanie kobaltu przyczynia się do zwiększenia twardość

[27] oraz modułu Younga [28] w porównaniu do dwuskładnikowego stopu TiNi [29,30]. Z kolei dodatek żelaza wpływa na wzrost plastyczności [31].

Podobny wpływ na przebieg przemiany martenzytycznej mają także: chrom, mangan, aluminium, wanad oraz tantal.

Chrom jako dodatek do dwuskładnikowych stopów TiNi jest znany z obniżania temperatury przemiany martenzytycznej [25], która również przebiega dwustopniowo poprzez fazę R. Jego stężenie w dwuskładnikowym stopie TiNi jest limitowane jedynie do 1.5 % at. Dodatek 0.5 %at. chromu obniża temperaturę M_s do około -50°C natomiast 1.5 %at. do około -100°C . Ponadto wpływa on na polepszenie właściwości mechanicznych stopu oraz zwiększa odporność zmęczeniową [29,30].

Dodatek manganu wywiera w mniejszym stopniu wpływ na obniżenie temperatur charakterystycznych przemiany – 1 %at. niż chrom. Powoduje obniżenie temperatury M_s do 0°C , natomiast zwiększenie jego udziału do dwuprocentowego obniża temperaturę M_s do około -80°C [32].

Glin dodawany do stopów TiNi również powoduje obniżenie temperatur charakterystycznych przemiany martenzytycznej. Zaletą tego pierwiastka jest możliwość tworzenia się wydzielań wzbogaconych w Al, które wpływają na umocnienie stopów, jak również poprawiają odporność na pełzanie [33].

W porównaniu do poprzednich pierwiastków stopowych przebieg przemiany martenzytycznej w stopach TiNiV jest mniej zależny od zawartości wanadu – 1 % at. V obniża temperaturę M_s do ok. 50°C . Dopiero dodanie około 5 %at. obniża temperaturę M_s do około -70°C . Ponadto taki udział wanadu w stopie indukuje dwustopniowy przebieg przemian martenzytycznej z udziałem fazy R. Wanad, jako dodatek stopowy w dużej mierze przyczynia się do zwiększenia rezystywności stopu, a także poprawia jego odporność na korozję [34,35].

Tantal jest jednym z nielicznych pierwiastków, które są dodawane do stopu TiNi w ilości przekraczającej 10 %at. Dodatek tantalu o udziale do około 4 %at. powoduje obniżenie temperatury M_s zaledwie do 50°C . Dopiero zastąpienie 15 %at. niklu obniża M_s do około -40°C . Ponadto jest on jednym z pierwiastków stopowych dodawanych do TiNi, który oprócz obniżenia temperatur charakterystycznych przemiany powoduje poszerzenie jej temperaturowego zakresu do prawie ponad 100° . Dodatkową zaletą tantalu jest jego biokompatybilność. W stosunku do niklu i tytanu charakteryzuje się zwiększoną absorpcją promieniowania rentgenowskiego, co w przypadku zastosowania takiego stopu na implanty medyczne ma korzystny wpływ na detekcję w diagnostyce medycznej [33].

2.2.2. Wpływ pierwiastków stopowych na wzrost temperatur charakterystycznych przemian martenzytycznej w stopach TiNi

Do tej grupy pierwiastków stopowych należą Hf, Zr, Pd, Pt oraz Au. Zalicza się je do tak zwanych stopów wysokotemperaturowych, w których temperatury przemian charakterystycznych leżą w obszarze powyżej 100°C . Stopy TiNiHf oraz TiNiZr wykazują obecność odwracalnej przemiany martenzytycznej w przedziale od 100°C do 300°C , a ze względu na niższy koszt pierwiastków stopowych w stosunku do Pt, Pd czy Au, budzą zainteresowanie zarówno w obszarze praktycznych zastosowań jak i w przypadku badań [36].

Dodatek hafnu jak i cyrkonu do TiNi w zamian za 5 %at. niklu nie powoduje istotnych zmian w charakterystyce przebiegu przemiany martenzytycznej. W przypadku cyrkonu zwiększenie jego zawartości z 5 do 10 %at. przyczynia się do obniżenia temperatury M_s około 75°C do 25°C. Jednakże dalszy wzrost zawartości cyrkonu powyżej 10 %at., aż do granicznej wartości 30 %at. przekłada się na wzrost temperatury M_s nawet do 300°C [37]. Struktura krystaliczna martenzytu pozostaje w układzie typu jednoskośnego B19', do około 10 %at. zawartości Zr, jednak powyżej tej zawartości wykazano, że finalnym produktem przemiany jest martenzyt o sieci rombowej B19. Przemiana ma przebieg jednostopniowy, jednakże w zależności od składu chemicznego stopy TiNi-Zr wykazują obecność sekwencji $B2 \leftrightarrow B19$ lub $B2 \leftrightarrow B19'$. Ponadto w stopach tych występuje tak zwana faza H oraz H' [38]. Obie fazy występują przy wyższych zawartościach Zr i wpływają na zmianę charakterystyki efektu pamięci kształtu [39]. W porównaniu do dwuskładnikowego stopu TiNi, stopy TiNi-Zr cechują się szerszą pętlą temperaturowej histerezy. Jednakże zwiększenie zawartości Zr w stopie prowadzi do zmniejszenia się rozmiaru efektu pamięci kształtu [40].

Stopy TiNiHf, podobnie jak TiNiZr, wykazują znaczący wzrost temperatury przemiany martenzytycznej dopiero powyżej 10 %at. Poniżej tej zawartości ich wpływ na temperaturę przemian fazowych jest znikomy. Podwyższenie koncentracji Hf w stopie do 30 %at., powoduje pseudolinearny wzrost temperatury M_s z 30°C do 175°C, co w konsekwencji przekłada się na wzrost A_f w zakresie od 100°C do około 230°C. Dodatek stopowy Hf powyżej 10 %at. powoduje poszerzenie temperaturowej pętli histerezy [41,42]. W stopach TiNiHf przemiana zachodzi jednostopniowo pomiędzy fazą macierzystą B2 a martenzytem B19'. Podobnie jak w stopach z dodatkiem cyrkonu, w zależności od zawartości hafnu pojawiają się wydzielienia fazy H zmieniające przebieg przemiany martenzytycznej. Również i w tych stopach przemiana może zachodzić z udziałem martenzytu rombowego [43,44]. Dodatkowa obróbka cieplna poprawia stabilność przemiany martenzytycznej powtarzanej cyklicznie. Rozmiar efektu pamięci kształtu w temperaturach powyżej 200°C osiąga maksymalnie 4 %. W porównaniu do innych stopów wysokotemperaturowych stopy TiNi z dodatkiem cyrkonu oraz hafnu wykazują słabą stabilność temperaturową podczas wielu cykli termicznych, stąd wymagają dodatkowych obróbek cieplnych [45].

Dodatek stopowy złota do stopów TiNi jest jednym ze znanych sposobów na skuteczne podwyższenie temperatur charakterystycznych przemiany martenzytycznej jednakże jego zawartość musi przekroczyć 22 – 26 %at. wówczas M_s osiąga wartości około 62°C. W porównaniu do wcześniej opisywanych wpływów dodatków stopowych efekt taki można uzyskać poprzez zastosowanie tańszego pierwiastka stopowego. Jednakże zaletą wprowadzenia złota do TiNi jest, powiązana ze wzrostem jego zawartości w stopie, zawężanie temperaturowej histerezy przemiany do zaledwie kilkunastu stopni [46]. Ponadto dodatek ten znacząco poprawia stabilność przemiany i jej cykliczną powtarzalność oraz wpływa korzystnie na poprawę właściwości mechanicznych [47,48].

Platyna oraz pallad to pierwiastki, które mogą całkowicie zastąpić nikiel w stopie TiNi. Ich zawartość może sięgać od 0 do 50 %at. Rios i inni [49] przebadali serię stopów $TiNi_{50-x}Pt_x$ (gdzie $x = 0-50$) i wykazali istnienie zależności pomiędzy zawartością platyny a zmianą temperatur charakterystycznych przemiany martenzytycznej. Wzrost zawartości platyny do 10%at.

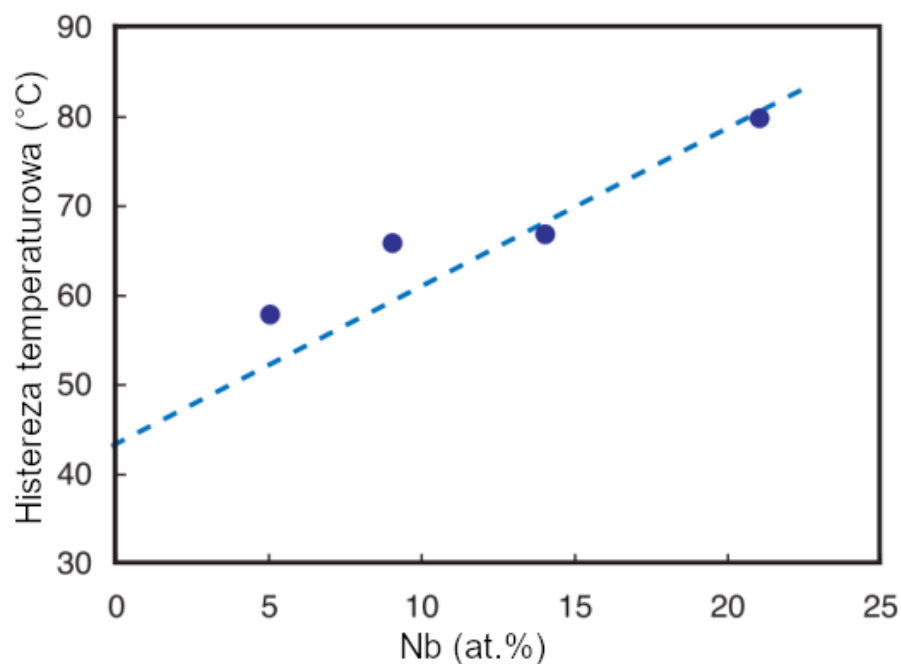
spowodował obniżenie temperatur charakterystycznych przemiany. Jednakże zwiększenie dodatku platyny do 20 %at. spowodowało podniesienie temperatury przemiany M_s do 312°C, podczas gdy, 40 %at. w stopie zwiększyło M_s do 917°C. Warty odnotowania jest fakt, że platyna jest jedynym pierwiastkiem stopowym, dzięki któremu możliwym jest przesunięcie temperatur charakterystycznych przemiany martenzytycznej w obszary bliskie 1000°C.

W stopach TiNiPt przemiana zachodzi jednostopniowo pomiędzy fazą macierzystą o strukturze typu B2 a martenzytem B19 [50] i charakteryzuje się relatywnie szeroką pętlą temperaturowej histerezy [51]. Kovarik i inni [52] badając wpływ zawartości platyny na struktury tego stopu odkryli istnienie fazy oznaczonej symbolem P. Ma ona bezpośredni wpływ na charakterystykę pamięci kształtu w stopach TiNiPt. Obecność wydzielen tej fazy przekłada się na wzrost twardości stopu [49]. Faza tego typu pojawia się także w stopach TiNiPd.

Pallad, jako dodatek stopowy do TiNi zajmuje pozycję atomów niklu. Jego wpływ na przebieg przemiany martenzytycznej jest podobny do wcześniej opisywanego wpływu platyny. Różnice tkwią w osiągniętych temperaturach. Zwiększenie zawartości palladu do 10 %at. powoduje obniżenie temperatury charakterystycznych przemian nawet do -26°C. Jednakże w zakresie od 10% do 50% atomowych następuje liniowy wzrost temperatury M_s do około 550°C [22]. Przemiana w stopach TiNiPd przy niskich zawartościach palladu zachodzi również jednostopniowo w sekwencji $B2 \leftrightarrow B19'$. Wzrost zawartości palladu powyżej 35 %at. nadal zachowuje jej jednostopniowy przebieg, jednakże produktem końcowym przemiany jest martenzyt o sieci rombowej B19 [53]. Bigelow i inni [54] badając serię stopów $Ni_{49,5-x}Ti_{50,5}Pd_x$ ($x= 15, 20, 25, 30$ oraz 46), wykazali wpływ zawartości Pd na szerokość temperaturowej pętli histerezy termicznej - wzrost zawartości palladu z 15% do 30% spowodował dwukrotny wzrost szerokości temperaturowej pętli histerezy przemiany. Ponadto wykazali, że wzrost zawartości palladu wpływa korzystnie na stabilizację przebiegu przemiany martenzytycznej w trakcie jej cyklicznego powtarzania. Stopy TiNiPd poddane obróbce cieplnej w temperaturach powyżej 500°C wykazują zwiększenie naprężenia krytycznego potrzebnego do zaindukowania odwracalnej przemiany martenzytycznej. Powodem tego były wydzielenia fazy P prowadzące do umocnienia stopu [55].

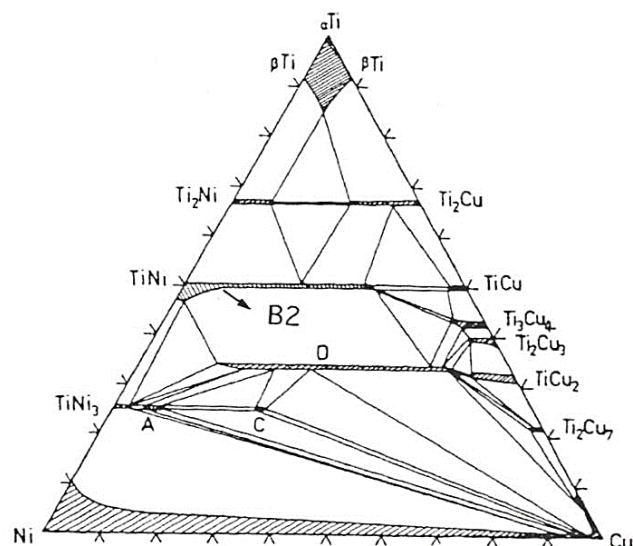
2.2.3. Wpływ dodatków stopowych na zmianę szerokości pętli temperaturowej histerezy przemiany

Dodatkowym efektem wpływu opisywanych wcześniej dodatków stopowych na przebieg przemiany martenzytycznej jest zmiana szerokości pętli temperaturowej histerezy przemiany. Jednakże wpływ ten ma istotne praktyczne znaczenie w przypadku dwóch pierwiastków, jakimi są niob oraz miedź. Głównym powodem wprowadzenia niobu, jako dodatku stopowego w przypadku TiNi jest poszerzenie temperaturowej pętli histerezy natomiast zadaniem miedzi jest zawężenie histerezy przemiany [56].



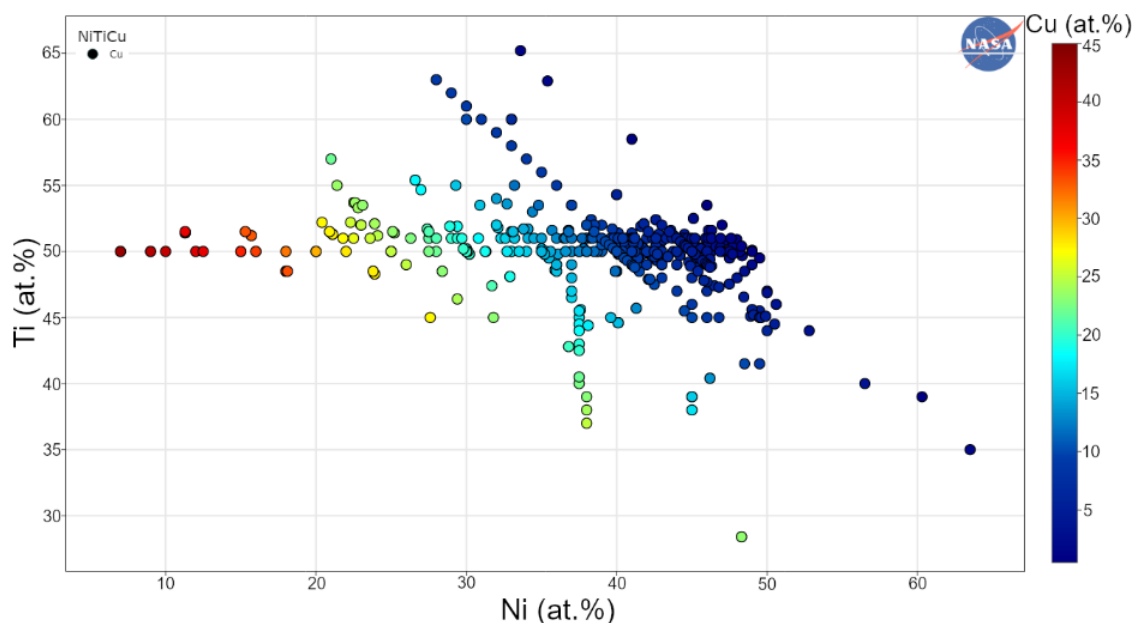
Rys. 8. Zależność szerokości temperaturowej pętli histerezy od zawartości niobu w stopie TiNiNb (opracowano na podstawie [57]).

Poszerzenie temperaturowych pętli histerezy może być osiągnięte w dwuskładnikowych stopach TiNi poprzez zaindukowanie dwustopniowej przemiany z udziałem fazy R wywołanej zmianami strukturalnymi wprowadzonymi poprzez obróbkę cieplno-mechaniczną lub w wyniku starzenia stopu. W tym przypadku histereza przemiany może być poszerzona do około 60° - 70°. Dodatek niobu umożliwia zwiększenie tego zakresu nawet do 80° jako wynik zmiany składu chemicznego z pominięciem obróbki cieplno-mechanicznej (Rys. 8) [57]. Dodatkowym efektem wprowadzenia niobu jest wzrost temperatur charakterystycznych przemiany martenzytycznej. Dodając niob w ilości od 5 %at. do 23 %at., w zamian za nikiel, można poszerzyć pętlę histerezy z 60° do wspomnianych 80°. Źródłem takiego zachowania jest obecność zdyspergowanych cząstek β -Nb, które wprowadzają lokalne pola naprężeń wymuszające zwiększenie różnicy temperatur potrzebnych do zaindukowania przemiany. Fakt ten ma bezpośrednie przełożenie na poszerzenie pętli zjawiska nadsprężystości oraz zwiększenia naprężenia indukującego powstanie płytek martenzytu.



Rys. 9. Przekrój trójskładnikowego układu równowagi fazowej Ti-Ni-Cu w temperaturze 870°C [13].

Zastosowanie miedzi jako trzeciego pierwiastka stopowego zastępującego nikiel w $Ti_{50}Ni_{50-x}Cu_x$ spotykany jest w szerokim zakresie stężeń od praktycznie $x = 0.2$ do 25 %at. (Rys. 9). Stopy te budzą zainteresowanie ze względu na ich możliwości praktycznego zastosowania w zakresie temperatur od pokojowej do temperatury wrzenia wody. Temperatury charakterystyczne przemiany martenzytycznej mieszczą się w zakresie od 0°C do około 80°C. Z punktu widzenia zastosowania tych stopów zakres ten jest dopasowany do wielu praktycznych potrzeb wynikających z życia codziennego oraz zastosowań technicznych. Stąd poświęcono im wiele prac naukowych opisujących wpływ składu chemicznego na ich właściwości (Rys. 10).

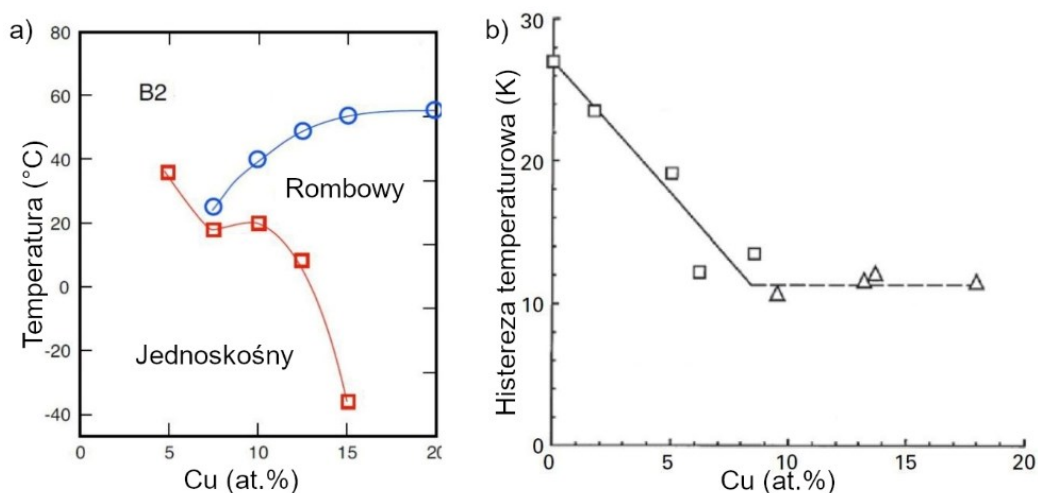


Rys. 10. Wykres przedstawiający ilość artykułów charakteryzujących stopy TiNiCu, wykazujące pamięć kształtu [1].

W zależności od ilościowego udziału dodatek miedzi powoduje przede wszystkim zmianę sekwencji faz biorących udział w przemianie martenzytycznej (Rys. 11.a). Fakt ten przekłada się

na zmianę temperaturowego zakresu występowania odwracalnej przemiany martenzytycznej, w stosunku do dwuskładnikowego stopu TiNi [58]. Dodatek Cu do zawartości około 7 %at. powoduje wystąpienie jednostopniowej przemiany martenzytycznej o sekwencji $B2 \leftrightarrow B19'$ znanej i opisywanej wcześniej oraz zakresie temperaturowym zbliżonym do stopu dwuskładnikowego [59–61]. Konsekwentnie - szerokość temperaturowej pętli histerezy przemiany martenzytycznej jest zbliżona do wartości obserwowanych w stopach dwuskładnikowych i wynosi około 25° do 30°C (Rys. 11.b). Zwiększenie zawartości miedzi w zakresie od 7 %at. do około 15 %at. wprowadza wielostopniowość w przebiegu przemiany martenzytycznej. Ponadto dodatek miedzi począwszy od 7 %at. powoduje zmiany strukturalne polegające na pojawieniu się w przemianie udziału martenzytu rombowego B19. Stopy zawierające około 7 %at. Cu w trakcie chłodzenia ulegają trzystopniowej przemianie o sekwencji: $B2 \rightarrow R \rightarrow B19 \rightarrow B19'$, podczas przemiany odwrotnej występują dwustopniowa przemiana $B19' \rightarrow B19 \rightarrow B2$. Pomimo wielostopniowości przemiany martenzytycznej obserwowane jest zawężenie szerokości temperaturowej pętli histerezy przemiany zależne od zawartości miedzi w stopie [62].

Zwiększenie zawartości miedzi do około 20-25 %at. powoduje przywrócenie przebiegu jednostopniowego przemiany. Jednakże w tym przypadku faza macierzysta ulega przemianie jedynie w martenzyt o sieci rombowej B19. Ponadto dodatek miedzi w takiej ilości przyczynia się do zawężenia temperaturowej pętli przemiany martenzytycznej do około 10°-12° (Rys. 11.b).



Rys. 11. Wpływ zawartości miedzi w stopie TiNiCu na temperaturę M_s obejmujący zakres występowania faz biorących udział w przemianie [13] a) oraz na szerokość temperaturowej pętli histerezy przemiany martenzytycznej b) [63] (opracowano na podstawie [13,63]).

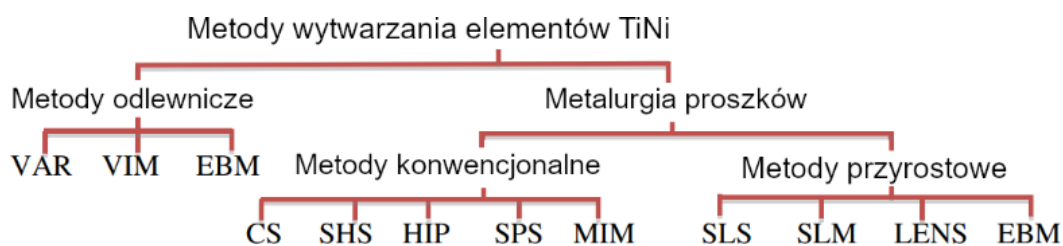
z równoczesnym przesunięciem temperatur charakterystycznych w stronę temperatur wyższych z maksymalną wartością około 80°C [59,64]. Ze względu na relatywnie wąską pętlę histerezy temperaturowej stop o składzie chemicznym $Ti_{50}Ni_{25}Cu_{25}$ leży w centrum zainteresowań praktycznego wykorzystania w takich przypadkach, w których potrzebna jest relatywnie szybka odpowiedź na zmianę temperatury. Ze względu na ograniczone możliwości rozpuszczenia miedzi nie stosuje się zawartości większych niż 27 %at.

Wzrost zawartości miedzi w stopie umożliwia tworzenie się wydzieleni faz równowagowych takich jak $CuTi$ i/lub Cu_4Ti_3 [64,65]. Ich obecność w strukturze nie jest korzystna ze względu na fakt, że nie ulegają one przemianie martenzytycznej. Patrząc na ten aspekt z punktu widzenia

właściwości mechanicznych oraz technologicznego podejścia do przeróbki tych stopów, dodatek miedzi wpływa na obniżenie granicy plastyczności oraz zwiększenie kruchości. Fakt ten utrudnia prowadzenie obróbki skrawaniem oraz przeróbki na gorąco. Stąd spośród metod wytwarzania preferowane są te, które minimalizują obróbkę końcową wyrobów.

2.3. Wytwarzanie stopów TiNi

Na efekty pamięci kształtu, charakterystykę przemiany martenzytycznej, a także charakterystyki mechaniczne stopów na bazie TiNi mają silny wpływ składniki struktury formowane podczas wytwarzania oraz ich przetwarzania. Stąd oprócz tradycyjnych metod wytwarzania stopów adoptowane są coraz to nowe techniki niosąc ze sobą kształtowanie struktury bezpośrednio w stanie post-produkcyjnym (Rys. 12).



Rys. 12. Głównie stosowane metody w produkcji elementów na bazie stopu TiNi (opracowano na podstawie [66]).

Do wytwarzania stopów na bazie TiNi powszechnie stosowane są metody odlewnicze. Charakteryzują się one możliwością uzyskiwania składu chemicznego stopu zbliżonego do namiarowego oraz jego powtarzalnością w przypadku wytwarzania stopów w skali przemysłowej. Jednakże wytworzone w ten sposób stopy wymagają dalszej przeróbki i/lub obróbki cieplno-mechanicznej. Dodatkowa przeróbka często powoduje utratę homogeniczności uzyskiwanego stopu, brak dokładnej kontroli nad wielkością uzyskiwanego ziarna, stosunkowo dużą ilość zanieczyszczeń (głównie warstwy tlenkowe oraz związki węgla), zwiększa możliwość wystąpienia faz równowagowych oraz powstawanie mikro- i makro-defektów. Pomimo tego metody konwencjonalne takie jak stapianie łukowe (Vacuum Arc Remelting), indukcyjne (Vacuum Induction Melting), stapianie wiązką elektronów (Electron Beam Melting) ciągle pozostają najpopularniejszymi sposobami produkcji stopów TiNi w skali przemysłowej [66,67]. Dodatkowym problemem pozostaje jednak dalsza przeróbka wytworzonych stopów. Ze względu na swoje charakterystyki mechaniczne stopy na bazie TiNi są trudno obrabialnymi i przetwarzalnymi stopami. Możliwość wystąpienia zjawiska nadsprężystości, czy pojawienie się stopu w stanie martenzytycznym wymusza zwiększenia naprężeń i/lub sił stosowanych w ich obróbce/przeróbce. Fakt ten powoduje zwiększenie zużycia narzędzi oraz wydłużenia czasu procesu, co w konsekwencji wielokrotnie prowadzi do dalszej kontaminacji obrabianego stopu.

Inną grupą metod produkcyjnych, która eliminuje część problemów występujących w metodach odlewniczych, a pozwalających na uzyskanie stopów dobrej jakości, są metody metalurgii proszków. W przypadku tej grupy metod do produkcji TiNi używa się proszków pierwiastkowych lub gotowego stopu w postaci sferycznego proszku. Pozwala to na uzyskanie produktu o złożonych kształtach czasami bez konieczności dodatkowej obróbki wykańczającej [9,66,67]. Ponadto metody metalurgii proszków pozwalają na kontrolę wielkości ziarna

w uzyskanym stopie, co jest jednym z czynników wpływających na temperatury charakterystyczne przemiany martenzytycznej. Jednakże metody te niosą możliwość tworzenia się niekorzystnej warstwy tlenków tytanu ($Ti_4Ni_2O_x:0 < x \leq 1$) oraz powstawanie faz międzymetalicznych, które ograniczają objętościowy udział fazy ulegającej przemianie martenzytycznej. Ponadto tymi metodami wprowadzane są pory. Z jednej strony ich obecność odczytywana jest, jako efekt niekorzystny - obniżają właściwości mechaniczne. Z drugiej strony obecność porów zwiększa powierzchnię przyczyniając się do wzrostu adhezji na przykład tkanek w zastosowaniach medycznych. Zminimalizowanie obecności porów jest teoretycznie możliwe stosując metodę prasowania izostatycznego przy udziale wysokiej temperatury – *Hot Isostatic Pressing*, jednak pojedyncze pory są nadal obserwowane.

Wykorzystywanie proszków stopowanych w technologiach opierających się na konsolidacji materiałów sypkich oraz ich spiekaniu niesie zaadoptowanie do wytwarzania stopów TiNi takich metod jak prasowanie izostatycznego przy udziale wysokiej temperatury (*HIP*), iskrowe spiekanie plazmowe (*Spark Plasma Sintering -SPS*) oraz szereg technologii przyrostowych (*Additive Manufacturing*). Metody metalurgii proszków umożliwiają wytwarzanie elementów o złożonym kształcie bez konieczności prowadzenia dodatkowej obróbki mechanicznej, a co za tym idzie pozwalają na oszczędność materiału i energii zużytej w trakcie wytwarzania oraz automatyzację procesu produkcji.

Jedną z metod umożliwiających wytworzenie stopu TiNi o wysokiej homogeniczności oraz w postaci amorficznej i/lub nanokrystalicznej jest mechaniczne stopowanie. Metoda ta polega na uzyskaniu stopu z proszków pierwiastkowych poddanych wysokoenergetycznemu mieleniu w obecności mielnika – przeważnie stalowych kul. Proces ten zachodzi w stanie stałym – bez przechodzenia w stan ciekły - jak to ma miejsce w przypadku metod odlewniczych. Stopowanie zachodzi zarówno podczas interakcji pomiędzy ziarnami proszków, jak również pomiędzy proszkiem a mielnikiem oraz proszkiem, mielnikiem i pojemnikiem, w którym odbywa się mielenie. Istotnymi z perspektywy procesu mielenia parametrami są: czas mielenia, prędkość obrotu pojemnika (rpm), średnica i materiał mielnika, temperatura otoczenia oraz atmosfera zabezpieczająca proces oraz charakterystyki właściwości mechanicznych samych pierwiastków stopowanych [68].

W przypadku zastosowania tytanu, niklu oraz miedzi, jako pierwiastków stopowych mogą wystąpić następujące interakcje w układach:

- **Plastyczny – plastyczny** – interakcje zachodzące między niklem i niklem/miedzią – w początkowym stadium mielenia często dochodzi do spłaszczania ziaren proszku, który następnie jest spawany na zimno między sobą w postaci aglomeratów, tworząc strukturę warstwową. W stadium początkowym również dochodzi często do pokrycia kontenera mielonymi proszkami, w którym odbywa się mielenie, oraz samego mielnika materiałem plastycznym. W trakcie wydłużania czasu mielenia aglomeraty zostają rozdrobnione na mniejsze ziarna o kształcie zbliżonym do sferycznego.
- **Plastyczny – kruchy** – interakcje zachodzące między tytanem, a niklem/miedzią – początkowe stadium mielenia dla materiału plastycznego głównie polega na spłaszczeniu cząstek i ich deformacji plastycznej, podczas gdy materiał kruchy – w tym wypadku tytan - zostaje rozdrobniony. Następnie ziarna materiału kruchego są otaczane materiałem

plastycznym, tworząc rdzeń aglomeratów. W trakcie mielenia tak stworzona struktura warstwowa aglomeratów poddana deformacji plastycznej, powoduje dalsze rozwarstwienie się pierwiastków stopowych w strukturę lamelarną. W przypadku, gdy fazy krucha i plastyczna aglomeratów może tworzyć roztwory stałe – stopowanie odbywa się na granicy warstw pierwiastków stopowych. Wraz z wydłużeniem czasu mielenia materiał obu faz zostaje poddawany ciągłemu umacnianiu przez odkształcenie. Dalsze wydłużanie czasu mielenia może prowadzić do rekrytalizacji, powstania roztworów stałych czy faz międzymetalicznych. Z drugiej strony materiał może ulec amorfizacji.

- Kruchy – kruchy – w tym przypadku interakcje pomiędzy dwoma ziarnami tytanu – interakcje obserwowalne w przypadku tego typu układu mogą jedynie zakładać ciągłe prowadząc do rozdrobnienia ziaren proszku wraz z wydłużaniem czasu mielenia. Brak obecność materiału o wyższej plastyczności ogranicza wystąpienie spawania na zimno. Jedynie w przypadku wydłużonego czasu mielenia lokalna temperatura wytworzona przez tarcie może być na tyle wysoka, aby zapewnić warunki dogodne dla wystąpienia tego procesu.

Wspomniana wyżej zmiana temperatury lokalnej w obrębie objętości proszku w trakcie mielenia w dużej mierze zależy od energii kinetycznej kul, a zatem ich masy oraz prędkości wytworzonej przez obrót kontenera. Temperatura wytwarzana w trakcie mielenia jest jednym z czynników wpływających na końcowy efekt mielenia – wyższa energia kinetyczna kul pozwala na wyższą dyfuzyjność w obrębie materiałów w układzie kruchy – plastyczny oraz plastyczny – plastyczny, a co za tym idzie częstsze występowanie efektów takich jak zdrowienie materiału czy rekrytalizacja. W przypadku ograniczenia wzrostu temperatury (np. niższe obroty) często dochodzi do zwiększenia gęstości defektów strukturalnych. Efekt ten prowadzi do powstawania faz amorficznych czy też nanokrystalicznych w tworzących się stopach.

Zatem istotnymi z perspektywy procesu mielenia parametrami są: czas mielenia, prędkość obrotu pojemnika (rpm), średnica i materiał mielnika, temperatura otoczenia oraz atmosfera zabezpieczająca proces, ale także charakterystyki mechaniczne samych pierwiastków stopowanych [68]. Dobierając odpowiednie parametry wysokoenergetycznego mielenia możliwe jest wytworzenie proszku o zdefiniowanym przedziale wielkości ziarna, składzie chemicznym oraz stopniu krystaliczności [69–77].

2.4. Materiały kompozytowe z udziałem stopu TiNi

Rozwój technik adoptowanych do wytwarzania stopów TiNi oraz kształtowanie ich właściwości na etapie produkcji poszerza obszar zastosowań. Możliwość, jakim jest tworzenie kompozytów praktycznie ze wszystkimi grupami materiałów inżynierskimi oraz przeniesienie zjawisk pamięci kształtu na taki materiał dodatkowo zwiększa możliwości aplikacyjne. Forma, w jakiej występuje stop TiNi, jako komponent kompozytu różni się w zależności od wykorzystania jego właściwości. Najczęściej stop TiNi znajduje zastosowanie, jako tzw. „zbrojenie” w postaci włókien, taśm, arkuszy, rzadziej jako proszku.

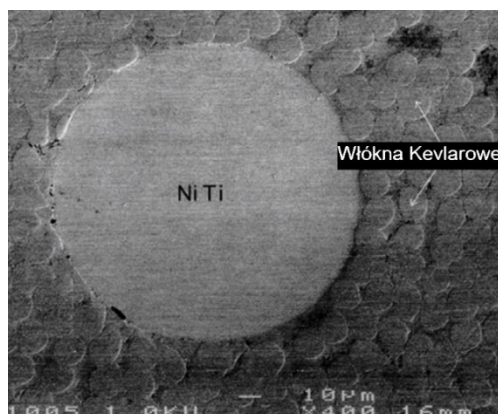
2.4.1. Kompozyty typu Polimer/TiNi

Kompozyt typu polimer/TiNi jest aplikacyjnie interesującym materiałem, ze względu na możliwość wykorzystania dużej różnorodności materiałów polimerowych o różnych właściwościach, jako osnowę kompozytu [78]. Jednym z głównych problemów spotykanych w tego typu kompozytach jest adhezja pomiędzy stopem TiNi, a osnową. Koncentracja naprężeń wynikających z samego indukowania efektów pamięci kształtu oraz zmiany kształtu jest relatywnie wysoka i niejednokrotnie prowadzi do zainicjowania pęknięć na granicy osnowa/stop [78]. Zwiększenie adhezji próbuje osiągnąć się poprzez wytworzenie chemicznie aktywnych cienkich warstw na powierzchni stopu TiNi, które wchodzi w interakcję z polimerem.

Villa i inni [79] spróbowali zastosować druty TiNi, wykazujące zjawisko nadspężystości, o kształcie wężykowatym, w celu wykorzystania ich w kompozytach tekstylnych. Taki kompozyt hybrydowy polilaktyd-lycra-TiNi wykazał zwiększoną sztywność o ponad 0.1 N, w porównaniu do kompozytu polilaktyd/lycra (jest to wzrost o blisko 30%) przy równoczesnym wzroście naprężenia do 150%. Wykorzystanie TiNi w kompozytach tego typu może okazać się użyteczne w zastosowaniach medycznych.

Balta i in. oraz Cohades i in. [80,81], wykorzystując druty stopu TiNi w osnowie keklarowo-epoksydowej, badali wpływ ich pozycjonowania na właściwości mechaniczne, jak również zdolności samo-naprawiania się materiału. W zależności od ich ustawienia względem osi włókien keklarowych możliwe było uzyskanie zdolności zamykania pęknięć kompozytu poprzez indukowanie efektu pamięci kształtu. W przypadku, gdy druty TiNi były umieszczone w pozycji prostopadłej do włókien keklarowych - pęknięcia były zamykane. Podczas, gdy kierunek drutów był równoległy do zbrojenia osnowy możliwe było uzyskanie przez kompozyt zdolności tłumiących drgania (Rys. 13). Efekt był zależny od zależnym od ilości wykorzystanych drutów TiNi.

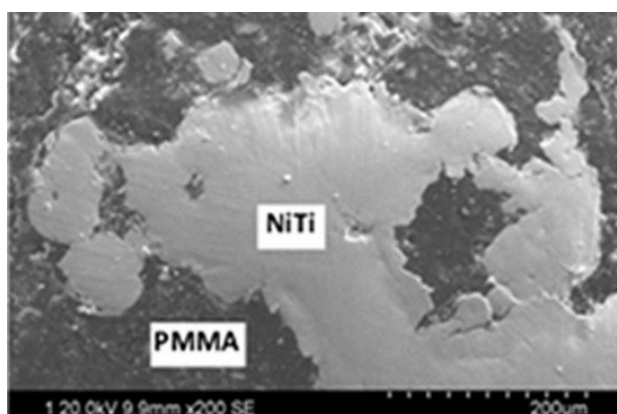
Zhang i inni (2006) [82] przebadali kompozyt żywica epoksydowa/druty TiNi, z różną objętością zbrojenia oraz wpływ splotu drutów na właściwości mechaniczne materiału. W zależności od objętości użytego zbrojenia możliwe było uzyskanie tłumienia rzędu 2 Hz w temperaturze pokojowej. Zwiększenie temperatury otoczenia powyżej temperatury 55°C zwiększyło efekt tłumienia do 5 Hz przy udziale zbrojenia 5% objętości kompozytu. Zbrojenie splotowe kompozytu dodatkowo wpłynęło na częstotliwość drgań własnych, zwiększając częstotliwość prawie dwukrotnie w stosunku do zwykłego zbrojenia TiNi.



Rys. 13. Obraz mikroskopowy kompozytu żywica epoksydowa/Kevlar+druty TiNi (opracowano na podstawie [81]).

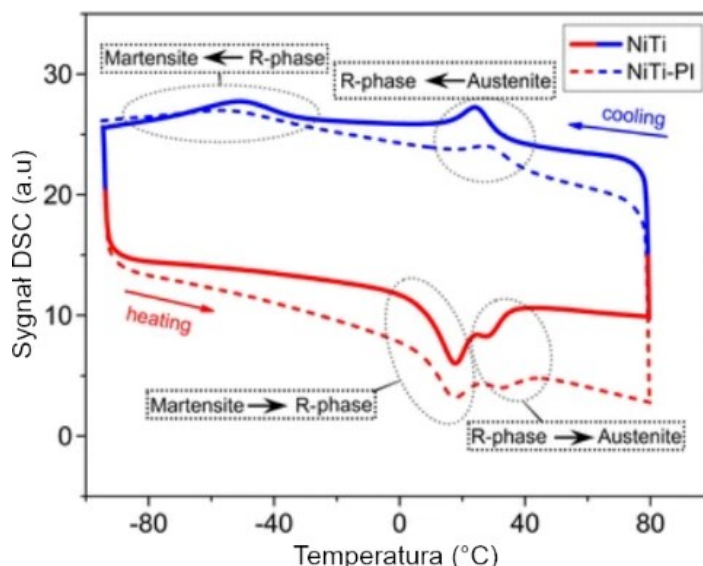
Zdolności wygłuszające zbrojenia kompozytów polimer/TiNi zostały także wykorzystane w przemyśle zbrojeniowym. Zastosowanie uzbrojenia kompozytów na bazie polietylenu czy aramidu drutami TiNi do 6 % ich objętości pozwoliło na zwiększenie do 41 % absorpcji energii [83]. Ponadto wykorzystanie tego typu kompozytów w budowie kamizełek kuloodpornych dało możliwość zwiększenia dopuszczalnej prędkości uderzenia o blisko 100 % w porównaniu z konwencjonalnymi konstrukcjami.

Li i inni [84] badali możliwość zastosowania porowatego stopu TiNi, jako materiału osnowy w kompozycie TiNi/PMMA. Kompozyt wytworzono poprzez imersję osnowy w roztworze monomeru MMA, a następnie polimeryzację w 46°C prowadzoną przez 24h (Rys. 14). Wytworzony w ten sposób kompozyt charakteryzował się dwukrotnie wyższym modułem elastyczności (2.3 GPa) oraz odpornością na ściskanie niż sam materiał osnowy.



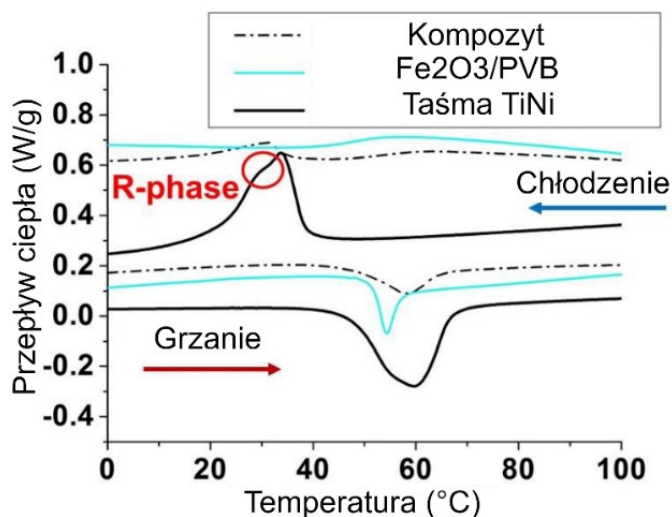
Rys. 14. Obraz mikroskopowy mikrostruktury kompozytu NiTi/PMMA [84].

Opisane wyżej kompozyty typu polimer/TiNi wyraźnie wskazują na polepszenie właściwości mechanicznych, poprzez wykorzystanie efektu nadspężystości stopu TiNi. Vokun i inni [85] przebadali zachodzące w trakcie polimeryzacji zmiany w przemianie martenzytycznej zbrojenia TiNi w postaci płytek w kompozycie TiNi/Poliimid. W przypadku tego kompozytu polimeryzacja odbywała się w temperaturach od 60 do 200°C przez 16 godzin. W kompozycie entalpia całkowita przemiany martenzytycznej jak i odwrotnej przemiany martenzytycznej znacząco się obniżyła. Ponadto histereza temperaturowa została poszerzona – temperatura M_s obniżyła się do -37,2°C, a temperatura A_f wzrosła do 42,8°C (Rys. 15).



Rys. 15. Przebiegi DSC dla płytek TiNi oraz kompozytu TiNi/Polyimid (opracowano na podstawie [85]).

Podobne obniżenie entalpii reakcji zostało zaobserwowane w przypadku kompozytu złożonego z nanocząstek Fe_2O_3 , o właściwościach magnetycznych, inkludowanych w carboksymetylocelulozie w osnowie z PVB, zbrojonego taśmami TiNi [86]. Proces produkcji kompozytu przebiegał poprzez prasowanie w temperaturze 70°C przez 30 min. López-Walle i inni odnotowali znaczący spadek entalpii (Rys. 16), przy wzroście temperatury A_s z 5°C do 51.85°C oraz M_s z 2°C do 36.05°C .

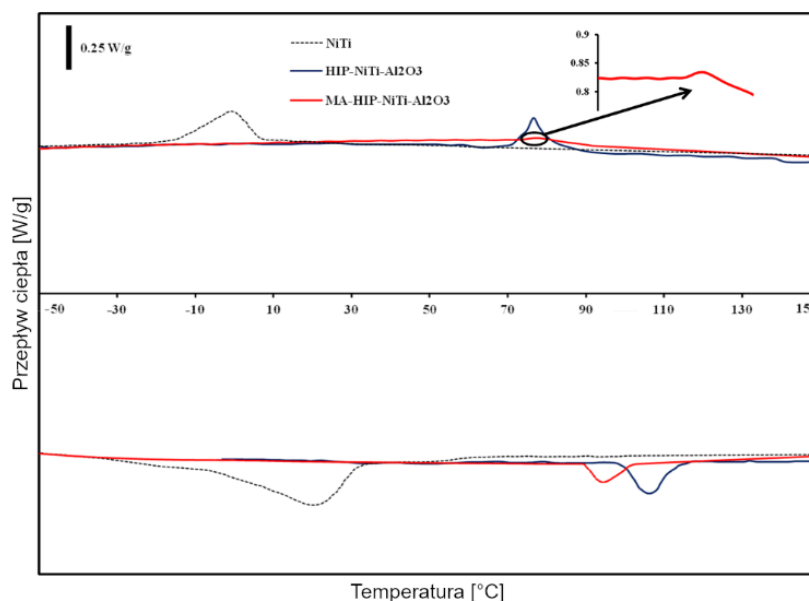


Rys. 16. Krzywe DSC dla części składowych i kompozytu NiTi/ Fe_2O_3 /PVB (opracowano na podstawie [86]).

2.4.2. Kompozyty typu Metal/Ceramika

W kompozytach typu metal/ceramika stopu TiNi wykorzystywany jest, jako materiału osnowy zbrojony przez mikro- lub nanocząsteczki ceramiki. Przykładem takim mogą być wyniki opublikowane przez Farvizi i in. [87]. Autorzy badali wpływ nanocząstek $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (od 2 do 6 %wg.) rozmieszczonych w kompozycie z TiNi na przebieg przemiany martenzytycznej.

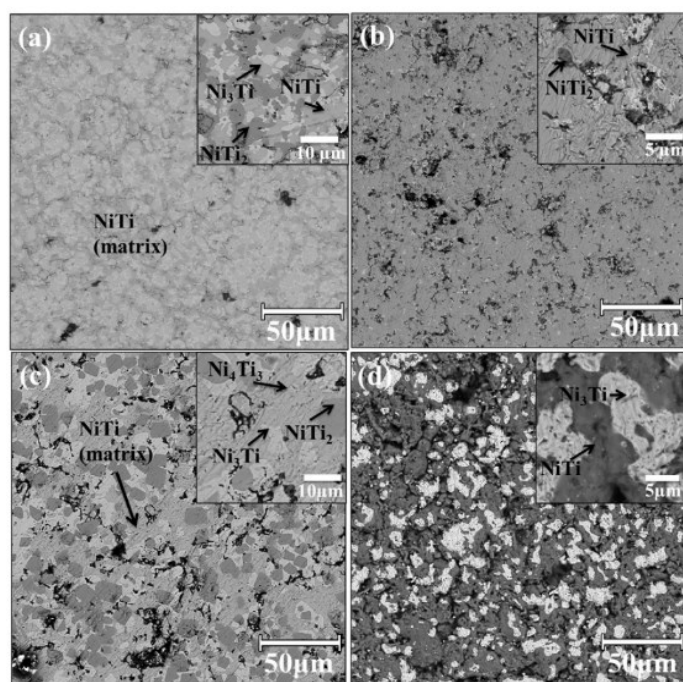
Kompozyty wytworzono metodą ścisania izostatycznego przy udziale wysokiej temperatury (HIP) z wcześniej przygotowanych proszków.



Rys. 17. Termogramy DSC zmierzone dla kompozytu $TiNi/Al_2O_3$ wytworzonego metodą HIP (opracowano na podstawie [87]).

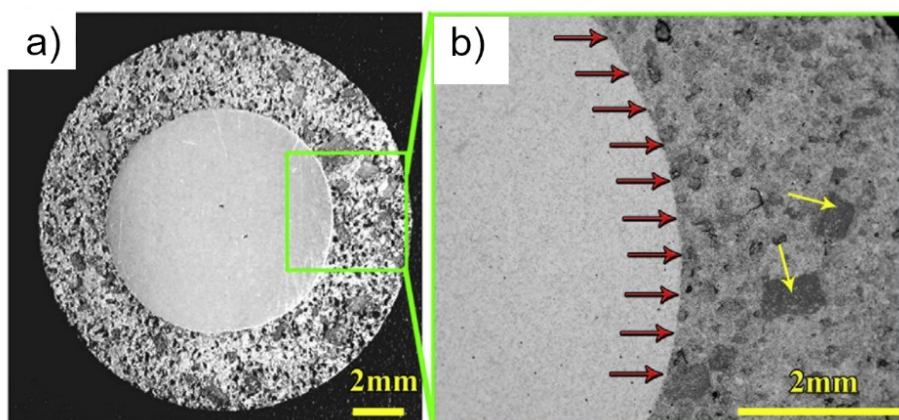
Dodatek nanocząstek spowodował znaczny wzrost temperatur charakterystycznych przemiany martenzytycznej (Rys. 17.), jak również znaczne zawężenie pętli temperaturowej histerezy. Ponadto zaobserwowano formowanie się skupisk dyslokacji w strukturze krystalicznej stopu TiNi rozmieszczonych w pobliżu nanocząstek $\alpha-Al_2O_3$. Naprężenia generowane w tych obszarach skutecznie blokowały przemianę martenzytyczną pozostawiając fazę macierzystą czy martenzyt w zakresie temperatur, w którym teoretycznie nie powinny byłyby istnieć. Wyniki badań właściwości mechanicznych wytworzonych kompozytów wykazały, iż zbrojenie nanocząsteczkami kompozytu TiNi/nano- Al_2O_3 wpływa na zwiększenie granicy plastyczności [31].

Zastosowanie stopu TiNi poprzez łączenie go w kompozytach z bioaktywną ceramiką w celu polepszenie biokompatybilności do zastosowań medycznych, przyniosło dobre rezultaty. Zbrojenie TiNi, występującym naturalnie w kościach hydroksyapatytem (od 2% do 6 %mas.), umożliwiło wytworzenie kompozytu o podwyższonej twardości w stosunku do samego TiNi [88]. Ponadto możliwe było osiągnięcie wysokiej wytrzymałości na ściskanie – rzędu 1300 MPa. Dodatek hydroksyapatytu powoduje także zbliżenie wartości modułu elastyczności do wartości charakterystycznych dla ludzkich tkanek kostnych – 7.9 GPa. W celu zmniejszenia tej różnicy właściwości mechanicznych między implantem, a kością wprowadza się odpowiednią modyfikację mikrostruktury (Rys. 18). Zastosowana technologia wytwarzania takiego kompozytu spowodowała formowanie się szeregu faz bogatych w nikiel – Ni_3Ti oraz Ni_4Ti_3 . Szczególnie niekorzystną fazą w tych przypadku jest Ni_3Ti o zwiększonej zawartości niklu. W zastosowaniach medycznych unika się obecności tej fazy ze względu na jej wysoką podatność na korozję.



Rys. 18. Obrazy SEM mikrostruktury kompozytu hydroksyapatyt/TiNi o różnych stężeniach hydroksyapatytu – a) 0%, b) 2%, c) 4% i d) 6% [88].

Częściej stosowanym podejściem jest tworzenie kompozytów o budowie warstwowej (Rys. 19), w których ceramika najczęściej pełni rolę zewnętrznych warstw lub powłok. W pracy grupy Zhang i innych [89] został opisany kompozyt TiNi/hydroksyapatyt, w którym rdzeń składa się z równoatomowego TiNi, a warstwa zewnętrzna z mieszaniny Ni, Ti, NH_4HCO_3 oraz hydroksyapatytu. Kompozyt wytworzono metodą spiekania proszków. W tym przypadku osiągnięto wytrzymałość na ściskanie wynoszącą 412 MPa, przy porowatości rzędu 49% oraz odzyska pamięci kształtu rzędu 3%.



Rys. 19. Obrazy mikroskopowe kompozytu TiNi/Hydroksyapatyt wygrzewanego w 950°C , – a) obraz makroskopowy kompozytu, b) obraz BSE [89].

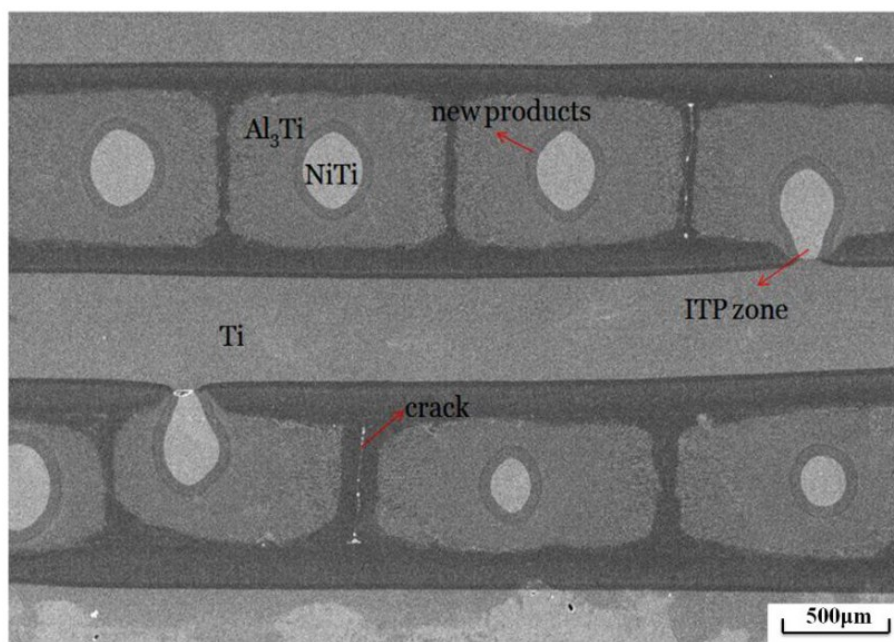
Warto także wspomnieć, iż w zależności od metody wytwarzania połączenie hydroksyapatytu z TiNi w kompozycie może spowodować zmiany w charakterystycznych temperaturach przemian odpowiadających za efekt pamięci kształtu. Goryczka i inni [90] przedstawili zmiany w przemianie martenzytycznej TiNi pokrytego hydroksyapatytem metodą napyłania

plazmowego. W zależności od stopnia pokrycia stopu hydroksyapatytem, temperatura M_s obniżyła się o 5°C , podczas gdy A_s zwiększyła się o blisko 10°C . W przypadku pracy Akmal i innych [88] przemiana martenzytyczna w porowatym kompozycie hydroksyapatyt/TiNi nie wystąpiła na termogramach zmierzonych metodą DSC pomimo obecności faz macierzystej oraz martenzytycznej w osnowie TiNi.

2.4.3. Kompozyty typu Metal/Metal

Stopy TiNi, jako zbrojenie kompozytów na osnowie metalowej znajduje zastosowanie, gdy głównym celem jest wytłumienie drgań osiągane poprzez obecność zjawiska nadspężystości. Materiały tego typu często znajdują zastosowanie w przemyśle lotniczym, aeronautyce czy motoryzacyjnym.

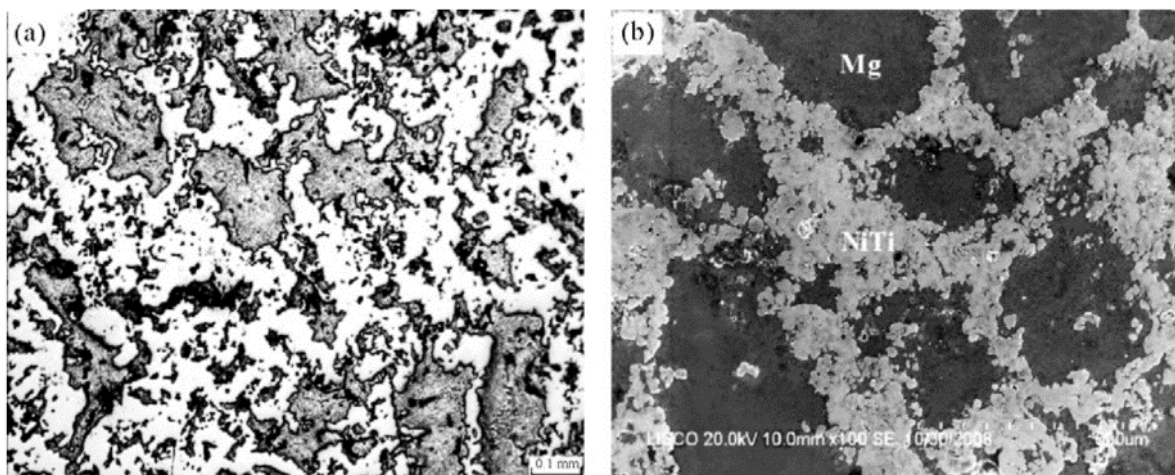
Jednym z przykładów takich zastosowań w kompozytach typu metal/metal jest wykorzystanie drutów stopu TiNi, jako zbrojenia w kombinacji z lekkimi stopami charakteryzującymi się wysoką wytrzymałością. Wyniki prac Wang i innych [91–93] przybliżają sposób wytwarzania materiału kompozytowego o budowie laminatu, na bazie Al_3Ti zbrojonego drutami stopu TiNi. Przykładowa budowa takiego kompozytu została przedstawiona na Rys. 20. Otrzymany w ten sposób materiał charakteryzował się wyższą odpornością na pękanie i zdolnością do wytłumiania drgań, ale też i niższą odpornością na ściskanie, w porównaniu do powszechnie używanego kompozytu na bazie Al_3Ti stosowanego w przemyśle lotniczym i motoryzacyjnym. Warto zauważyć, że w przypadku kompozytów metalicznych rzadko zdarza się, aby właściwości tłumienia drgań równocześnie występowały z dobrymi właściwościami mechanicznymi.



Rys. 20. Mikrostruktura laminatu $\text{Ti}/\text{Al}_3\text{Ti}$ zbrojonego drutami TiNi[91].

Li i inni [94] w swojej pracy opisali możliwość wytworzenia lekkiego porowatego kompozytu na osnowie stopu TiNi zbrojonego magnezem poprzez infiltrację bezciśnieniową osnowy w fazie ciekłej w 700°C (Rys. 21). Kompozyt ten charakteryzuje się pamięcią kształtu, realizowaną poprzez obecność dwustopniowej przemiany martenzytycznej oraz zdolnością do wytłumiania drgań lepszą niż klasyczny stop TiNi o porowatej strukturze – współczynnik modułu

zachowawczego podwyższył się do 219%. Możliwość wytłumienia drgań w tym przypadku bezpośrednio wynikała z nakładania się efektów pochodzących od indywidualnych składników kompozytu. Ponadto rozmiar efektu nadspężystości wynosił 2.2%, a odporność na ściskanie zwiększyła się do 500 MPa.



Rys. 21. Obrazy mikroskopowe obserwowane dla kompozytu TiNi/Mg – a) mikroskop metalograficzny, b) elektronowy mikroskop skaningowy [94].

W zastosowaniach medycznych stopy TiNi cenione są ze względu na swoją odporność korozyjną, właściwości mechaniczne oraz ze względu na możliwość wykorzystania efektu nadspężystości oraz jednokierunkowego efektu pamięci kształtu. Jednak uwalnianie jonów niklu (toksycznych dla organizmu ludzkiego) z powierzchni stopu budzi wiele zastrzeżeń. Możliwym rozwiązaniem tego problemu staje się zastosowanie kompozytu na bazie TiNi, w którym zewnętrzna warstwa nie będzie cytotoksyczna. W pracy Guo i inni [95] opisali wytworzenie kompozytu o strukturze kanapki, gdzie osnową był stop TiNi, a zewnętrzną warstwę tworzył niob. Badania cytotoksyczności wykazały, że proliferacja komórkowa na powierzchni kompozytu utrzymywała się na poziomie co najmniej 90% przez 7 dni. Indywidualnie stop TiNi wykazuje proliferację komórkową poniżej 90%. Wytworzony kompozyt wykazywał obecność zjawiska nadspężystości oraz relatywnie wysoką wartość naprężenia krytycznego indukującego przemianę martenzytyczną – 470 MPa. W przypadku samego stopu TiNi wartość ta wynosiła 270 MPa. Ponadto kompozyt TiNi/Nb charakteryzował się wyższą wartością wydłużenia względnego do 4.5%, podczas gdy w TiNi wynosiła 2.5%. Wyniki badań strukturalnych wykazały, że pierwsze płytki martenzytu pojawiają się w stopie TiNi przy odkształceniu równym 0.8% powodując zmianę kształtu kompozytu. Po usunięciu obciążenia w rdzeniu TiNi wystąpiła odwrotna przemiana martenzytyczna B19' → B2, podczas gdy warstwa Nb uległa odkształceniu plastycznemu rzędu 0.39%.

Innym przykładem kompozytu metal/metal z udziałem stopu TiNi są wyniki prac badawczych opublikowanych przez Shao i innych [96]. Autorzy wytworzyli kompozyt TiNi/W oraz TiNiNb/W, w którym stopy z pamięcią kształtu stanowiły osnowę, a jako zbrojenie zastosowano proszek wolframu, w stosunku 88:12 %mas. Kompozyty zostały wytworzone metodą dwustopniowego prasowania próżniowego prowadzonego na gorąco. W przypadku osnowy składającej się ze stopu Ni₅₀Ti₅₀ oraz Ni₄₄Ti₅₆ zaobserwowano występowanie faz równowagowych Ni₃Ti oraz Ti₂Ni. W każdym z wytworzonych kompozytów występowała

odwracalna przemiana martenzytyczna. Na podstawie przeprowadzonej próby ściskania wykazano, że każdy z kompozytów charakteryzował się wytrzymałością na ściskanie przekraczającą 2.5 GPa w porównaniu do wolframu (1.5 GPa). W kompozycie TiNiNb/W wartość ta osiągnęła 3.82 GPa przy odkształceniu 50.4%.

2.5. Hybrydowe materiały na bazie stopów TiNi

Nowe trendy w rozwoju materiałów inżynierskich, w tym kompozytów, otworzyły możliwości zastosowania stopów z pamięcią kształtu do budowy materiałów hybrydowych. Wczytując się oraz wsłuchując w dyskusje nad różnicami pomiędzy kompozytem, a materiałem hybrydowym, z punktu widzenia podziału materiałów inżynierskich, niewątpliwie materiały hybrydowe stanowią podgrupę materiałów kompozytowych. Ze względu na bliskość definicji kompozytów oraz materiałów hybrydowych w literaturze można znaleźć kilka uszczegółowionych przybliżeń i charakterystyk prowadzące do rozróżnienia obu grup materiałów. Nanko [97] stwierdził, że materiały hybrydowe to materiały będące mieszaniną dwóch lub więcej materiałów posiadającą nowe właściwości, które wynikają z powstania nowych orbitali elektronowych pomiędzy każdym ze składników. Taylor [98] definiuje je, jako połączenie materiałów organicznych z nieorganicznymi lub nieorganicznymi o rozmiarach poniżej 100 nm. Ashby i Bréchet [99] proponują by materiały hybrydowe definiować jako kombinację dwóch lub więcej materiałów w założonej geometrii i skali, które będą spełniać cele inżynierskie, i które w skali sub-mikronowej wykazują nieprzerwaną ciągłość materiału hybrydowego.

Ze względu na różne podejście do definicji materiałów hybrydowych Nanko zaproponował podział tej grupy na trzy kategorie [97]:

- materiały hybrydyzowane strukturalnie – których właściwości są wynikiem kombinacji właściwości poszczególnych materiałów kompozytu i do ich opisu mogą być stosowane kryteria dotyczące mieszanin;
- materiały hybrydyzowane przez wiązania chemiczne – kompozyty tego typu posiadają unikalne stany elektronowe niewystępujące w poszczególnych materiałach samodzielnie;
- materiały hybrydyzowane funkcjonalnie – które poprzez połączenie dwóch lub więcej materiałów jako całość uzyskują nowe funkcje lub następuje harmonizacja poszczególnych funkcji materiałów składowych poprzez kontrolę struktury materiału od skali nanometrycznej do makroskopowej.

Właściwości materiałów hybrydowych są wysoce zależne od metod wytwarzania, wywierających bezpośredni wpływ na strukturę, czy rozmieszczenie poszczególnych składowych materiału w osnowie. Czynniki te są głównymi determinantami mającymi wpływ na właściwości materiału hybrydowego. Ze względu na kontrolę wytwarzania na poziomie sub-mikronowym konieczne jest zastosowanie nowoczesnych metod dających możliwość bezpośredniego sprawdzania warunków wytwarzania lub też precyzyjnego planowania różnych etapów produkcji materiału hybrydowego w celu zachowania struktury w skali mikro- lub nanometrycznej.

Juggernaut i inni [100] korzystając z metody chemicznego osadzania z fazy gazowej (CVD) wytworzyli dwa materiały hybrydowe TiNi/Si oraz TiNi na podłożu z nanorurek węglowych. W przypadku podłoża z nanorurek węglowych wytworzony materiał charakteryzował się wysokim stopniem porowatości i składał się z ziaren TiNi (o rozmiarach nanometrycznych) osadzonych na ścianach nanorurek. Po wygrzaniu w 450°C w stopie TiNi zidentyfikowano fazę macierzystą B2 oraz martenzyt B19'. Uzyskany materiał hybrydowy wykazywał wysoki stopień krystaliczności. W przypadku materiału TiNi/Si po wygrzewaniu, w stopie TiNi obecna była jedynie faza macierzystej B2. Zastosowana metoda osadzenia z fazy gazowej umożliwiła na wytworzenie materiału hybrydowego zachowującego charakterystyczną strukturę osnowy przy równoczesnej integracji stopu TiNi.

Daly i inni [101] wytworzyli hybrydowy stop TiNi/TiNiCu używając metody spiekania laserowego cienkich folii wykonanych z pierwiastków stopowych ułożonych na podłożu Ni_{50,8}Ti_{49,2}. Wyniki badań strukturalnych potwierdziły wytworzenie w stopie TiNiCu martenzytu o strukturze B19, przy zachowaniu fazy macierzystej B2 w osnowie TiNi. Uzyskany w ten sposób materiał hybrydowy charakteryzował się obszarami o innym składzie fazowym reagującymi indywidualnie na zmiany temperatury. W zakresie temperatur od 40°C do 80°C przemianie martenzytycznej ulegał komponent TiNiCu. Przemianę tą charakteryzowała wąska pętla temperaturowej histerezy: 12.7°C, charakterystyczna dla stopów TiNiCu o zawartości Cu powyżej 10 %at. W części komponentu TiNi, w temperaturach od -8.6°C do -41.3°C występowała przemiana martenzytyczna o szerszej niż TiNiCu histerezie wynoszącej 24.9°C. Uzyskany w ten sposób materiał hybrydowy posiadał unikalne właściwości termomechaniczne niespotykane w tradycyjnych stopach TiNi.

Grupa badawcza Hao i inni [102] wykorzystując stop Ni₄₁Ti₃₉Nb₂₀ wytworzyła materiał spełniający warunki materiału zhybrydowanego funkcyjnie. Wykorzystując niob występujący w tym stopie, jako płytkowe wydzielienia w osnowie TiNi, zostały wytworzone *in-situ* nanowłókna Nb poprzez kucie, ciągnięcie i wyżarzanie w stopie wytworzonym metodą próżniowego topienia indukcyjnego. Uzyskany stop składał się z nanowłókien Nb o średniej średnicy 60 nm dyspergowanych w osnowie. Natomiast osnowa składała się z fazy macierzystej B2 oraz martenzytu B19'. Wytworzony materiał hybrydowy wykazywał pseudoliniowy charakter naprężeń elastycznych dochodzących do 6%, niski moduł Younga - około 28 GPa oraz granicę plastyczności około 1.65 GPa. Zastosowanie osnowy wykazującej pamięć kształtu umożliwiło także na wykorzystanie przemiany martenzytycznej indukowanej naprężeniem w celu skonsolidowania materiału w trakcie wytwarzania nanowłókien Nb oraz zmianę jego finalnych właściwości.

Gurau i inni [103] przy użyciu metody skręcania pod wysokim ciśnieniem, wytworzyli materiał hybrydowy z dwuwarstwowego układu TiNi/NiFeGa o submikronowym rozmiarze krystalicznych ziaren. Uzyskany w ten sposób materiał wykazywał obecność odwracalnej przemiany martenzytycznej.

Zhang i inni [104] w swojej pracy opisali sposób na wytworzenie materiału kompozytowego składającego się z osnowy Mg zbrojonej uprzednio wytworzonym rusztowaniem ze stopu TiNi. Specjalnie zaprojektowane rusztowanie TiNi o wysokiej porowatości, zostało wydrukowane przy użyciu metody selektywnego stapiania laserowego (SLM), a następnie wypełnione osnową

Mg. Wytworzony w ten sposób materiał charakteryzował się wystąpieniem przemiany martenzytycznej w zbrojeniu TiNi. Badania mechaniczne wykazały, iż wytrzymałość na ściskanie jest znacznie wyższa niż w przypadku pojedynczych składników. Ponadto wyniki cyklicznego ściskania materiału pozwalają sądzić, że energia mechaniczna zostaje rozłożona w materiale nie tylko przez odkształcenie plastyczne, ale także przez procesy takie jak tarcie wewnętrzne. Właściwości tłumienia naprężeń takiego materiału także uległy zmianie i w temperaturach od pokojowej do 350°C charakteryzowały się zmianą amplitudy od 0.001% do 0.1%, co w przypadku osobnych składników materiału było nieosiągalne.

2.6. Podsumowanie

Z przeglądu literatury wynika, że właściwości stopu TiNi mogą być kształtowane poprzez wprowadzane zmiany składu chemicznego jak i również strukturalne. Te dwa czynniki stwarzają wielokierunkowe kombinacje umożliwiające dostosowanie przebiegu przemiany martenzytycznej, jej zakresu oraz stopniowości do zapotrzebowania wynikających z praktycznego zastosowania.

Do zastosowań technicznych, w których potrzebna jest reakcja zarówno jak i szybka na zmiany temperatury oraz obejmująca szeroki zakres w obszarze pomiędzy temperaturą pokojową a 120°C stopy na bazie TiNi będą w pełni spełniały wymagania. Jednakże, jak wynika z przedstawionej analizy literatury możliwe jest zaprojektowanie składu chemicznego, jak również i struktury stopu, w którym przemiana będzie zachodzić jednostopniowo lub dwustopniowo zarówno podczas grzania jak i chłodzenia stopu. Bardzo częstym przypadkiem opisywanym w literaturze jest wystąpienie przemiany dwustopniowej podczas chłodzenia, natomiast podczas grzania oba stopnie nakładają się temperaturowo na siebie dając w praktyce efekt podobny do przebiegu jednostopniowego. Umożliwia to konstruowanie wyłączników, przełączników, i innych tego typu urządzeń, które będą działały podczas chłodzenia dwuzakresowo, natomiast podczas grzania jednozakresowo.

Dysponując możliwością ingerowania w zmianę składu chemicznego stopu oraz kształtując odpowiednio strukturę można wytworzyć kompozyty, które będą charakteryzowały się jednostopniowym przebiegiem przemiany martenzytycznej podczas chłodzenia a dwoma stopniami podczas grzania. Takie podejście do projektowania na gruncie inżynierii materiałowej prowadzi do uzyskania materiału przeznaczonego do konstrukcji dwuzakresowego czujnika reagującego na zmiany temperatury podczas grzania przy jednozakresowym działaniu podczas chłodzenia. Podejście takie wpisuje się we współczesne trendy inżynierii materiałowej wchodząc w obszar materiałów hybrydowych spełniających kryterium materiałów hybrydowych funkcjonalnych opisywanych przez Nanko (2009) [97].

3. ZAKRES, TEZA I CELE PRACY

Stopy na bazie TiNi powszechnie znane są z efektu pamięci kształtu, którego podstawowym mechanizmem jest występowanie przemiany martenzytycznej. Możliwe jest kontrolowanie charakterystyk tej przemiany przez modyfikacje chemiczne i/lub strukturalne stopu, pozwalające na dostosowanie temperatur charakterystycznych do potrzeb konkretnego zastosowania.

W przypadku zastosowania modyfikacji składu chemicznego lub strukturalnego możliwe jest uzyskanie przemiany martenzytycznej o charakterze dwustopniowym, lecz brak jest materiału, który wykazywałby jednostopniową odwrotną przemianę martenzytyczną. Z punktu widzenia technologii możliwym rozwiązaniem wydają się być metody wytwarzania z pomocą metalurgii proszków. Klasyczne metody odlewnicze nie pozwalają na połączenie charakterystyk temperaturowych przemiany martenzytycznej w kompozytach typu metal/metal, podczas gdy metody metalurgii proszków są w stanie zachować indywidualne charakterystyki przemiany poszczególnych składników kompozytu.

Na podstawie powyższego sformułowano tezę pracy:

Poprzez zastosowanie wysokoenergetycznego mielenia oraz dodatkowej obróbki cieplnej możliwe jest wytworzenie hybrydowego kompozytu $Ti_{50}Ni_{50}/Ti_{50}Ni_{25}Cu_{25}$ wykazującego odwrotną dwustopniową przemianę martenzytyczną przy jednostopniowym przebiegu przemiany klasycznej.

Z przyjętej tezy wynikały następujące cele:

- **Naukowy:** wykazanie wpływu nanokrystalicznego prekursora, uzyskanego w drodze mechanicznej syntezy, na odwracalność przemiany martenzytycznej, w stopach $Ti_{50}Ni_{50}$ i $Ti_{50}Ni_{25}Cu_{25}$ oraz w kompozycie hybrydowym $Ti_{50}Ni_{50}/Ti_{50}Ni_{25}Cu_{25}$
- **Technologiczny:** określenie parametrów stopowania mechanicznego proszków pierwiastków stopowych, wymaganych do uzyskania stopów o składzie zbliżonym do namiarowego oraz określenie optymalnych parametrów spiekania stopów $Ti_{50}Ni_{50}$ i $Ti_{50}Ni_{25}Cu_{25}$ oraz kompozytu hybrydowego $Ti_{50}Ni_{50}/Ti_{50}Ni_{25}Cu_{25}$, o strukturze krystalicznej umożliwiającej wystąpienie odwracalnej przemiany martenzytycznej.
- **Użytkowy:** Wytworzenie kompozytu hybrydowego $Ti_{50}Ni_{50}/Ti_{50}Ni_{25}Cu_{25}$ o parametrach przemiany martenzytycznej dostosowanych do zastosowań technicznych wymagających wielostopniowej reakcji na zmianę temperatury w zakresie od temperatury pokojowej do 100°C.

W ramach realizacji pracy wykonano następujące zadania:

- Zbadano wpływ czasu mielenia na morfologię oraz skład chemiczny stopów $Ti_{50}Ni_{50}$ i $Ti_{50}Ni_{25}Cu_{25}$ stopowanych z proszków pierwiastkowych oraz określono optymalny czas mechanicznego stopowania,
- Określono wpływ parametrów wytwarzania oraz obróbek cieplnych na odwracalną przemianę martenzytyczną w obu stopach będących materiałem wyjściowym do wytworzenia kompozytu.
- Wytworzono kompozyt $Ti_{50}Ni_{50}/Ti_{50}Ni_{25}Cu_{25}$ oraz scharakteryzowano go pod względem składu chemicznego, fazowego oraz wystąpienia odwracalnej przemiany martenzytycznej.

- Przeanalizowano morfologię oraz mikrostrukturę uzyskanego kompozytu hybrydowego $\text{Ti}_{150}\text{Ni}_{150}/\text{Ti}_{150}\text{Ni}_{25}\text{Cu}_{25}$ oraz wpływ na stopień porowatości kompozytu.

4. WYTWORZENIE MATERIAŁU I METODYKA BADAŃ

4.1. Wytworzenie materiału badań

Do wytworzenia stopów wyjściowych $Ti_{50}Ni_{50}$ oraz $Ti_{50}Ni_{25}Cu_{25}$ mających posłużyć do uformowania kompozytu $Ti_{50}Ni_{50}/Ti_{50}Ni_{25}Cu_{25}$ zastosowano metodę wysokoenergetycznego mielenia. Z komercyjnie dostępnych proszków pierwiastkowych tytanu, niklu oraz miedzi (Atlantic Equipment Engineers, Kamb) o czystości 99.7% zostały przygotowane naważki 10g (seria 1) oraz 20g (seria 2) o namiarowych składach chemicznych. Mechaniczne stopowanie przeprowadzono w wysokoenergetycznym młynie planetarnym Fritsch Pulverisette 7 premium w ochronnej atmosferze argonu. W celu dodatkowej ochrony pierwiastków stopowych przed utlenianiem mielenie przeprowadzono przy relatywnie niskiej prędkości - 250 rpm. Wysokie obroty sięgające 500 rpm do 700 rpm skracają czas uzyskania stopu, jednakże temperatura w kontenerze może osiągnąć $500^{\circ}C$, a nawet $600^{\circ}C$. Atmosfera taka sprzyja utlenianiu się zwłaszcza tytanu. Jako mielnik zastosowano kule stalowe o średnicy 10 mm w stosunku masowym kul do wsadu 10:1. Mielenie prowadzono w temperaturze pokojowej na sucho - bez użycia lubrykantów. Zmiennym parametrem mielenia był czas. W przypadku pierwszej serii stopów (naważka 10g) z mielonych proszków pobierano, co 10 godzin próbki służące do badań mikroskopowych oraz strukturalnych.

Przygotowanie samego kompozytu przeprowadzono w oparciu o uzyskane proszki stopów. Proszek stopu $Ti_{50}Ni_{50}$ oraz $Ti_{50}Ni_{25}Cu_{25}$ w stosunku masowym 1:1 mieszano w młynie planetarnym Netzsh przez 24 godziny w temperaturze pokojowej. Z mieszaniny przygotowano wypraski w kształcie walca o średnicy 10 mm i wysokości około 5 mm.

4.2. Badania morfologii proszków oraz składu chemicznego

Proszek po odpowiednim czasie mielenia był poddawany badaniom morfologicznym metodą analizy obrazu uzyskanego przy pomocy elektronowego mikroskopu skaningowego (SEM) oraz badaniom składu chemicznego wykonanego przy pomocy spektroskopii dyspersji energii (EDS). Badania przeprowadzono z wykorzystaniem mikroskopu JEOL JSM-6480, z działem elektronowym wyposażonym w katodę wolframową. Napięcie przyspieszające wynosiło 20kV. Mikroskop - dodatkowo był wyposażony w detektor EDS firmy IXRF o rozdzielczości 128 eV.

Wielkości cząstek proszków pierwiastków stopowych w stanie wyjściowym wyznaczono za pomocą analizatora wielkości cząstek Mastersize 2000 Malvern Instruments. Ze względu na małą ilość próbki proszkowej (około 3 g) użyto jednostki dyspersyjnej Hydro 2000S, przeznaczonej do dyspersji mokrej. Rozpuszczalnikiem była woda. W celu uniknięcia aglomerowania proszków próbki przed pomiarem umieszczono je w sonikatorze przez 5 min.

4.3. Badania strukturalne XRD oraz TEM

Identyfikacje fazową oraz badanie ewolucji poszczególnych faz powstających podczas mielenia przeprowadzono za pomocą dyfrakcji rentgenowskiej, jak również i elektronowej mikroskopii transmisyjnej (TEM). Badania rentgenowskie wykonano przy użyciu rentgenowskiego dyfraktometru X'Pert-Pro wyposażonego w lampę rentgenowską o anodzie

miedziowej dającej promieniowanie $K_{\alpha 1}$ i 2 . Wszystkie pomiary wykonano stosując parametry napięciowo-prądowe: 40kV oraz 30 mA. Dyfraktogramy w zależności od potrzeb mierzono w zakresie kątowym 2θ od 10° do 140° metodą ciągłą lub krokową z krokiem od 0.03° do 0.05° oraz czasem zliczania dostosowanym do uzyskania odpowiedniej statystyki zliczeń.

Badania strukturalne w skali mikro i nano przeprowadzono za przy użyciu elektronowego mikroskopu transmisyjnego firmy JEOL JEM-3010, (działo elektronowe LaB₆) o rozdzielczości 1.7 Å. Obrazy mikroskopowe zostały zarejestrowane przy pomocy kamery CCD Gatan, 2k x 2k Orius™ 833 SC200D. Dodatkowo mikroskop był wyposażony w detektor EDS firmy Oxford Instruments. Preparaty do badań TEM przygotowano w postaci zawiesiny mielonego proszku w alkoholu izopropylowym. Następnie aglomeraty były rozdrabniane ultradźwiękami przez 10 minut. Otrzymaną w zawiesinę naniesiono na siatkę miedzianą.

4.4. Badania przemian krystalicznych metodą DSC

W celu uzyskania informacji o zachodzących w mielonych proszkach przemianach krystalicznych oraz ich temperaturach charakterystycznych zastosowano metodę skaningowej kalorymetrii różnicowej (DSC). Badania zostały przeprowadzone przy użyciu kalorymetru DSC1 firmy Metler Toledo, o temperaturowym zakresie roboczym -150 do 650 °C. Pomiary były wykonywane na próbkach o masie około 30 mg umieszczanych w aluminiowych tyglach. Do chłodzenia oraz stabilizacji temperatury użyto azotu w postaci gazu oraz w stanie ciekłym. W celu scharakteryzowania procesu krystalizacji termogramy były mierzone w zakresie temperatur do 600°C, przy prędkości grzania od 5 do 40°C/min. Analizy przemian martenzytycznych były wykonywane na podstawie termogramów zmierzonych w zakresie od -120 do 180°C przy prędkości grzania 10°C/min.

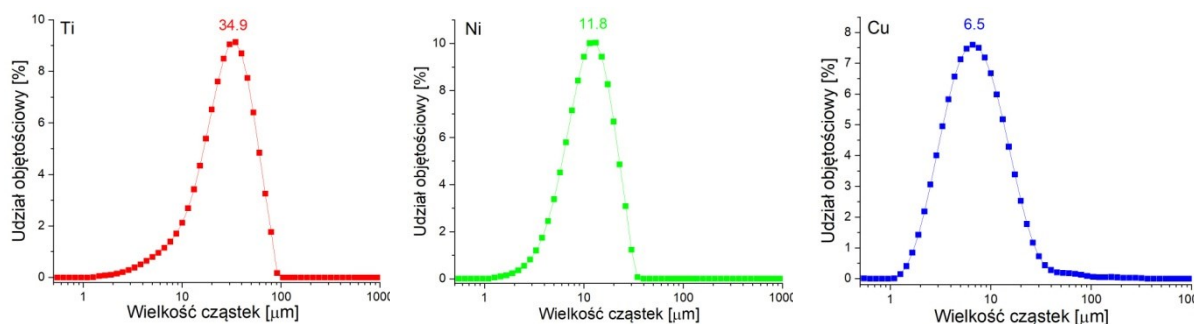
4.5. Badania strukturalne metodą mikrotomograficzną

Uzyskane po mieleniu stopy Ti₅₀Ni₅₀, Ti₅₀Ni₂₅Cu₂₅ oraz materiał hybrydowy Ti₅₀Ni₅₀/Ti₅₀Ni₂₅Cu₂₅ w postaci wyprasek zostały zobrazowane metodą mikrotomografii rentgenowskiej (μ CT) oraz poddane analizie strukturalnej. Zdjęcia mikrotomograficzne stopów Ni₅₀Ti₅₀ oraz Ti₅₀Ni₂₅Cu₂₅ zostały wykonane przy użyciu mikrotomografu GE PHOENIX v|tom|x s system (General ElectricSensing and Inspection Technologies/Phoenix X-ray, Wunstorf, Germany) o parametrach akwizycji obrazu 120 kV i 200 μ A, przy czasie akwizycji 200 ms oraz zastosowanej wielkości voxela 15 μ m. Analiza zrekonstruowanych modeli zostały przeprowadzone przy pomocy programu Fiji [105] oraz oprogramowania myVGL (VolumeGraphics 2024). Dodatkowo do analizy strukturalnej zostały wykorzystane biblioteki BoneJ oraz Xlib [106].

5. WYNIKI BADAŃ

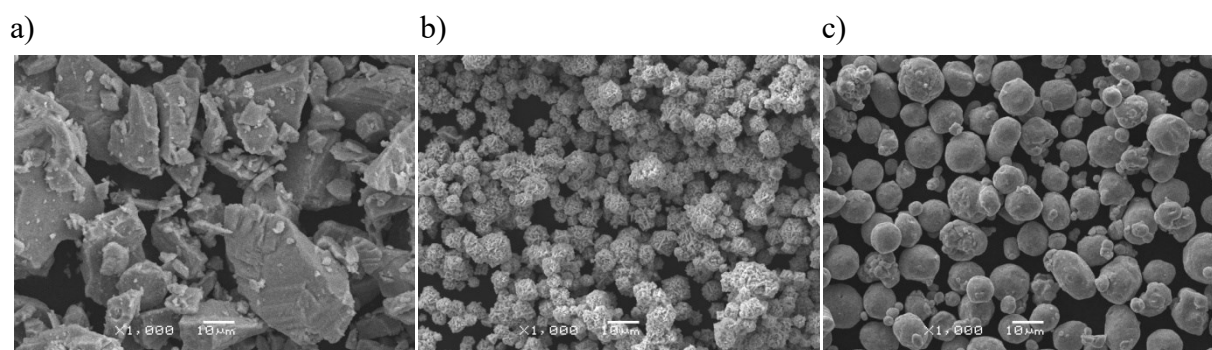
5.1. Charakterystyka proszków pierwiastków stopowych

Przed przystąpieniem do wytwarzania stopów proszki pierwiastków stopowych zostały scharakteryzowane pod względem średniej wielkości cząstek, morfologii oraz składu fazowego. Powszechnie znanym z literatury jest fakt, że średnia wielkość cząstek odgrywa istotną rolę podczas procesu mechanicznego stopowania [68]. Średnią wielkość cząstek wyznaczono na podstawie pomiarów wykonanych za pomocą analizatora wielkości cząstek Mastersize. Wyniki dla poszczególnych proszków pierwiastków stopowych zestawiono na rysunku 22. Proszek tytanu charakteryzował się największą średnią wielkością cząstek - 35 μm , natomiast dla niklu wartość ta wynosiła około 12 μm , a miedzi 6.5 μm . Dla niklu oraz miedzi rozkłady udziałów objętościowych wskazywały na względną symetryczność pików, natomiast w przypadku tytanu lewostronna asymetria świadczyła o obecności cząstek o rozmiarach mniejszych niż 10 μm . Proszek miedzi, pomimo faktu, że rozkład średniej wielkości cząstek był symetryczny, to jednak charakteryzował się zwiększoną szerokością połówkową. Oznaczało to, że w proszku znajdowały się zarówno ziarna o średniej wielkości zbliżonej do 2 μm , jak również niewielka ilość ze średnicami zbliżonymi do 30 μm .



Rys. 22. Charakterystyka średniej wielkości cząstek proszków pierwiastków stopowych.

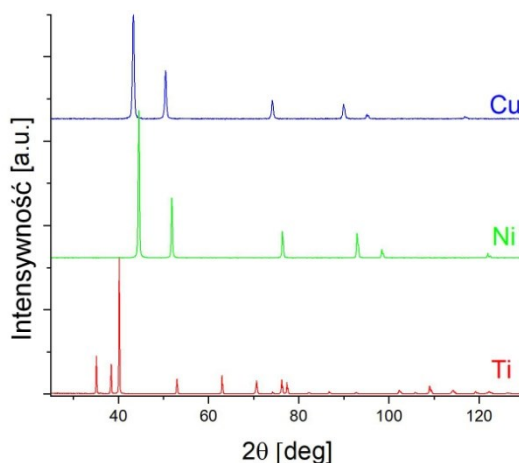
Wyniki przeprowadzonych pomiarów znalazły swoje potwierdzenie w obserwacjach mikroskopowych przeprowadzonych za pomocą elektronowego mikroskopu skaningowego. Przykładowe obrazy zestawiono na rysunku 23. Proszki niklu oraz miedzi charakteryzował się regularnym kształtem zbliżonym do sferycznego, przy czym powierzchnia proszków miedzi



Rys. 23. Obrazy mikroskopowe obserwowane dla proszków pierwiastków stopowych a) Ti, b) Ni oraz c) Cu.

była gładka, natomiast w przypadku niklu charakteryzowała się wysokim stopniem chropowatości. Morfologia proszku tytana była zupełnie odmienna. Tytan zawierał cząstki o budowie nieregularnej w postaci wydłużonych bloków o charakterystycznych ostrych krawędziach.

Analiza składu fazowego została przeprowadzona na podstawie zmierzonych dyfraktogramów rentgenowskich (Rys. 24). Uzyskany wynik potwierdził jednofazowość każdego z proszków zgodnie z deklaracjami producenta.



Rys. 24. Zestawienie dyfraktogramów zmierzonych dla proszków pierwiastków stopowych.

5.2. Charakterystyka stopu o zamiarowym składzie chemicznym $Ti_{50}Ni_{50}$

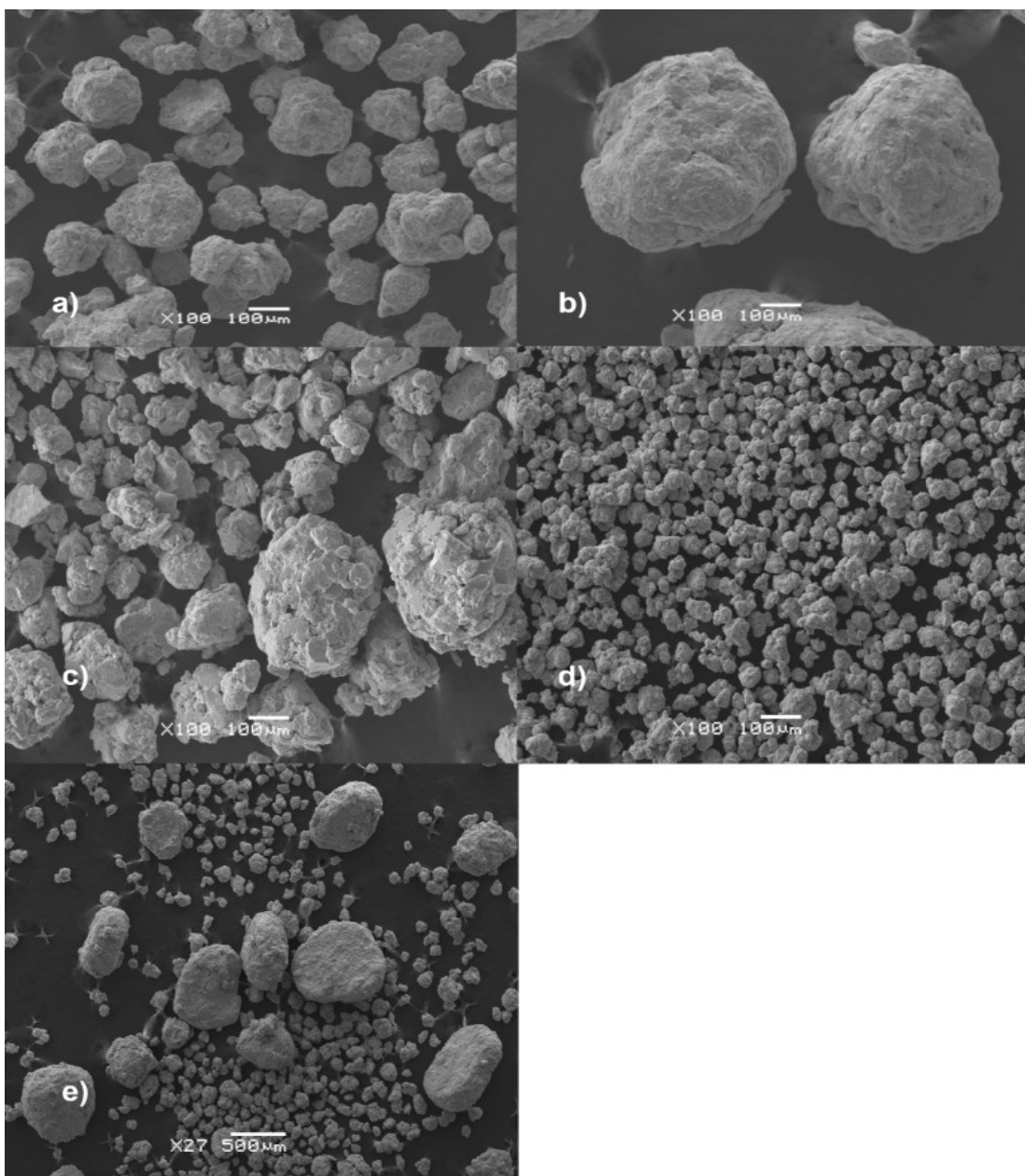
5.2.1. Wpływ czasu mielenia na morfologię proszku $Ti_{50}Ni_{50}$

W celu określenia wpływu czasu mielenia na morfologię, w trakcie procesu pobierano próbki w odstępach czasowych, co 10 godzin do 100 godzin mielenia oraz po końcowym etapie mielenia - 140 godzinach. Analizie poddano morfologię proszków, skład chemiczny oraz skład fazowy. Obserwacje morfologii przeprowadzone z zastosowaniem elektronowego mikroskopu skaningowego. Przykładowe obrazy, dla wybranych czasów mielenia, przedstawiono na rysunku 25. Efekt zmian średniej średnicy aglomeratów w zależności od ilościowego udziału frakcji wykreślono na rysunku 26, natomiast zmiany parametru określającego sferyczność C wykreślono na rysunku 27.

Średnicę aglomeratów określono na podstawie wyznaczonej średnicy Ferreta. Wartość średnia była liczoną z wielu średnic obiektów rzutowanych w poziomie oraz pionie [107]. Do określenia morfologii ziarna posłużył parametr C - sferyczność, który został wyliczony ze wzoru [108]:

$$C = 4\pi \times \frac{P}{O^2} \quad (1)$$

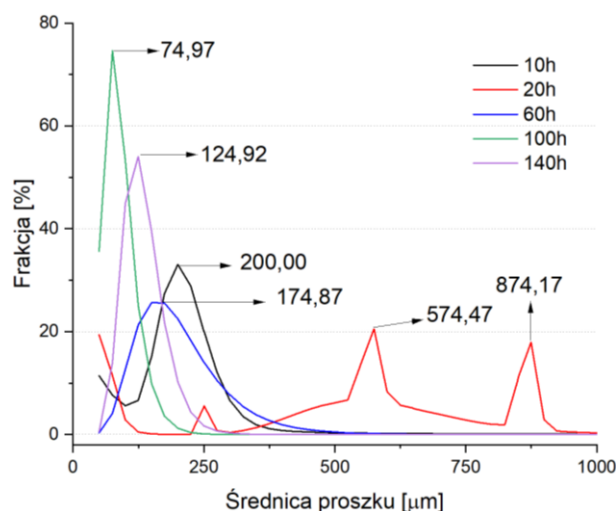
w którym P oznacza pole obiektu, a O jego obwód. Jego wartość może zmieniać się w zakresie od 0 do 1, w zależności od morfologii obiektu. Wartość parametru wynoszące bliżej 1 wskazują, że obiekty są kształtem morfologicznie zbliżone do sfery, im bliżej 0 - przyjmują postać elipsoidalną.



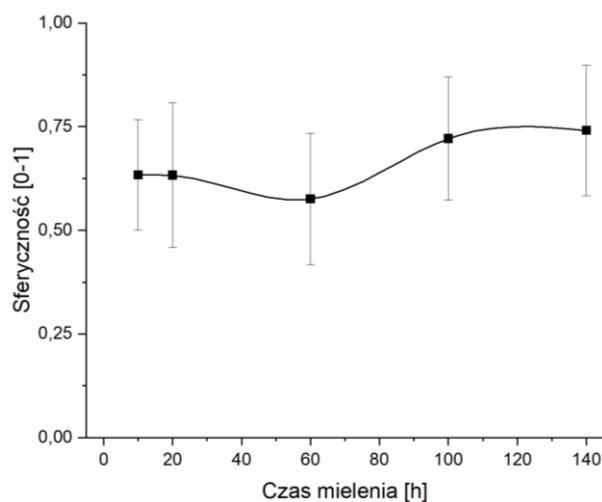
Rys. 25. Obrazy mikroskopowe proszku naważki 10 g dla stopu $Ti_{50}Ni_{50}$ mielonego przez: 10h – a), 20h – b), 60h – c), 100h – d) oraz 20 g i czasu mielenia 140h – e).

Po 10 godzinach mielenia proszku $Ti_{50}Ni_{50}$ (Rys. 25.a) proszki pierwiastków uległy połączeniu i aglomeracji w większe obiekty. Można było wyróżnić dwie frakcje aglomeratów: jedna o średniej średnicy D_F około $50 \mu m$, zajmująca ok. 11% objętości proszku oraz frakcja o $D_F \sim 200 \mu m$ o przeważającym udziale, który stanowił 32% całkowitej objętości. Z przeprowadzonych obliczeń wynikało, że parametr sferyczności wynosi 0.63 (Rys. 27). Fakt ten oznaczał, że obiekty charakteryzowały się kształtem do owalnego.

Po 20 godzinach mielenia nastąpił znaczny przyrost wielkości aglomeratów oraz zróżnicowanie ich średnicy (Rys. 25.c). Z uwagi na wydłużony czas oraz reakcje mechaniczne zachodzące pomiędzy zderzającymi się kulami, a proszkami - aglomeraty były bardziej skonsolidowane i charakteryzowały się gładką powierzchnią w stosunku do aglomeratów po 10 godzinach mielenia. Ponadto, z przeprowadzonych obliczeń wynikało, że w proszku obecne są



Rys. 26. Wykres dystrybucji średnicy aglomeratów proszku $Ti_{50}Ni_{50}$ w zależności od czasu mielenia dla naważki 10g oraz 20 g (czas 140h).



Rys. 27. Zmiana parametru sferyczności mielonych proszków $Ti_{50}Ni_{50}$ w zależności od czasu mielenia dla naważki 10g oraz 20g (140h).

cztery frakcje o średnicach: $D_F \sim 50 \mu m$ (z udziałem objętości 19.5%), $250 \mu m$ - stanowiące 5.35% objętości oraz dwie frakcje $574.5 \mu m$ oraz $874.2 \mu m$, z udziałami proszku wynoszącymi odpowiednio 20.3% oraz 18.0%. Warto podkreślić w tym miejscu, że zmiany wynikające z wydłużenia czasu mielenia przełożyły się jedynie na rozmiary poszczególnych frakcji proszku, natomiast wartość parametru sferyczności określającego morfologię pozostała praktycznie bez zmian (Rys. 27).

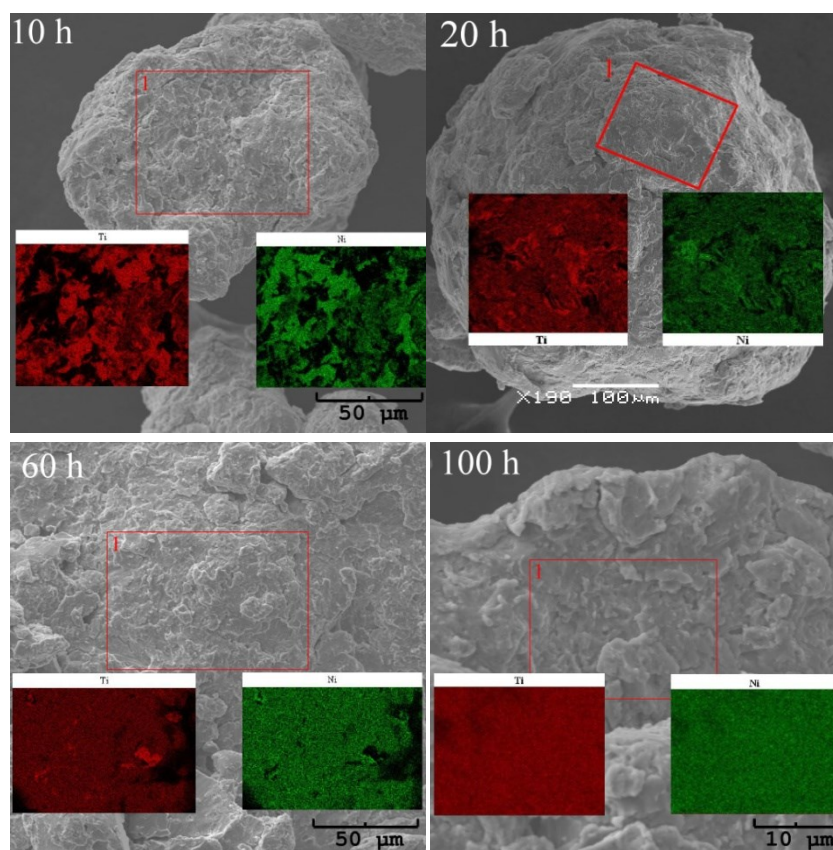
Dalsze wydłużenie czasu nie przyniosło istotnych zmian w morfologii proszków aż do 60 godzin. Po tym czasie mielenia nastąpiło rozdrobnienie aglomeratów na obiekty mniejsze. Na obrazach mikroskopowych widoczne były pojedyncze mniejsze aglomeraty proszku napawane na większe (Rys. 25.c). Wartość średnicy D_F zmniejszyła się do $174.9 \mu m$, a sferyczność ziaren do 0.58. Na tym etapie mielenia można było rozróżnić dwie frakcje aglomeratów występujące w materiale - dominująca $174.0 \mu m$ o udziale 25.5% objętości oraz drobniejszą - z D_F do $100 \mu m$ stanowiącą 12.7% całej objętości. Ponadto zaobserwowane sporadyczne aglomeraty o D_F mieszczące się w przedziale od 250 do $900 \mu m$.

Wydłużenie czasu mielenia do 100 godzin doprowadziło do dalszego rozdrobnienia aglomeratów (Rys. 25.d). Wartość D_F wynosiła 75.0 μm z udziałem 74.7% w stosunku do całej objętości. Zaobserwowano pojedyncze aglomeraty o większych średnicach, sięgających około 120 μm jednakże występowały sporadycznie i miały pomijalny wpływ na wartość średniej D_F (Rys. 27). Wydłużenie czasu mielenia przyczyniło się nie tylko do zmniejszenia średniej średnicy D_F , ale również do wzrostu parametru charakteryzującego sferyczność, który wynosił 0.72. Oznaczało to że aglomeraty swoją morfologią przypominały sfery.

Przeprowadzone mielenie z czasem 140 godzin spowodowało ponowne pojawienie się frakcji dużych aglomeratów o eliptycznym, spłaszczonym kształcie oraz zwiększenie się średniej średnicy D_F do 110.6 μm (Rys. 25.e i Rys. 27). Po tym czasie sferyczność drobnych aglomeratów wyniosła 0.74. Wydłużenie mielenia o 40h doprowadziło do homogenizacji kształtu aglomeratów wytwarzanych proszków $\text{Ti}_{50}\text{Ni}_{50}$.

5.2.2. Wpływ czasu mielenia na homogenizację składu chemicznego oraz skład fazowy

W celu określenia wpływu czasu mielenia na homogenizację składu chemicznego dodatkowo zmierzono, podczas obserwacji mikroskopowych, mapy rozkładu pierwiastków. Przykładowe obrazy zestawione wraz z mapami dla poszczególnych czasów mielenia przedstawiono na rysunku 28.



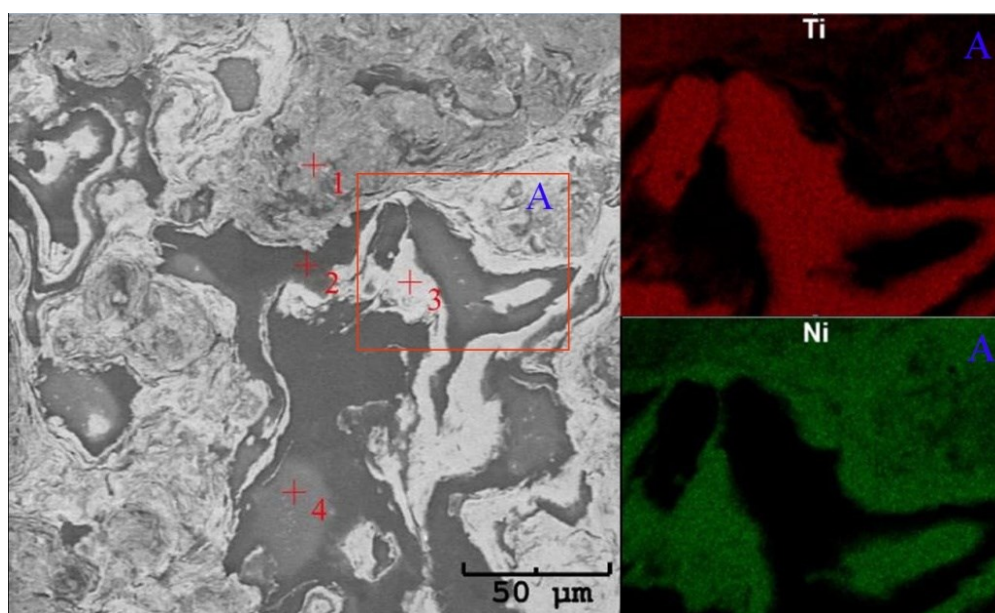
Rys. 28. Obrazy mikroskopowe obserwowane dla zastosowanych czasów mielenie z obszarami, w których zmierzono mapy rozkładu pierwiastków dla proszku $\text{Ti}_{50}\text{Ni}_{50}$ serii 1 (naważka 10g).

Z analizy obrazów mikroskopowych oraz zmierzonych map rozkładu pierwiastków dla proszku (seria 1 - naważka 10g) po 10 godzinach mielenia ewidentnym było, że czas ten jest zdecydowanie za krótki, aby doszło do zadawalającej homogenizacji składu chemicznego. Na

mapach widoczne były wyraźnie zarysowane obszary - obejmujące fragmenty aglomeratów, które wykazywały jedynie obecność niklu lub tytanu. Obszary, w których oba pierwiastki stopowe występowały jednocześnie były sporadyczne. Wydłużenie czasu mielenia do 20 godzin korzystnie wpłynęło na dystrybucję obu pierwiastków stopowych w całej objętości próbki. Zmniejszyła się ilość obszarów, w których występowała koncentracja tylko jednego z pierwiastków. Dystrybucja pierwiastków stopowych poprawiła się jeszcze bardziej po wydłużeniu czasu mielenia do 60 godzin. W większości aglomeratów powierzchnia wykazywała równomierny rozkład obu pierwiastków stopowych, z nielicznymi obszarami, w których występowała przewaga jednego z pierwiastków. Po 100 godzinach mielenia pierwiastki były rozłożone homogenicznie (Rys. 28).

Podczas mielenia część proszku osadzała się zarówno na powierzchni kul oraz na wewnętrznych powierzchniach kontenera. Fakt ten prowadził do zmniejszenia się końcowej masy wytworzonego stopu. W przypadku stopu, wytworzonego i oznaczonego jako seria 1 końcowym efektem było uzyskanie około 7.5 g stopu. Należy w tym miejscu zaznaczyć, że efekt taki uzyskano przy drugim mieleniu wsadu 10 g, w którym nie były pobierane próbki do badań po różnych czasach mielenia.

Z punktu widzenia docelowego rozprawy doktorskiej i podjętej tematyki - wytworzenia materiału hybrydowego $Ti_{50}Ni_{50}/Ti_{50}Ni_{25}Cu_{25}$ - potrzebna była zwiększona ilość stopów stanowiących materiał wyjściowy. W tym celu zwiększono masę naważki do 20 g zachowując przy tym przyjęty stosunek masy mielnika do masy wsadu. Jednakże przeprowadzenie mielenia z czasem 100 godzin było niewystarczające. Na przekrojach poprzecznych ziaren występowały obszary, które składem chemicznym były zbliżone do namiarowych i charakteryzowały się równomiernym rozłożeniem pierwiastków. Jednakże wewnątrz były widoczne ziarna o zdecydowanej przewadze niklu lub tytanu. Sytuację taką przedstawiono na rysunku 29.



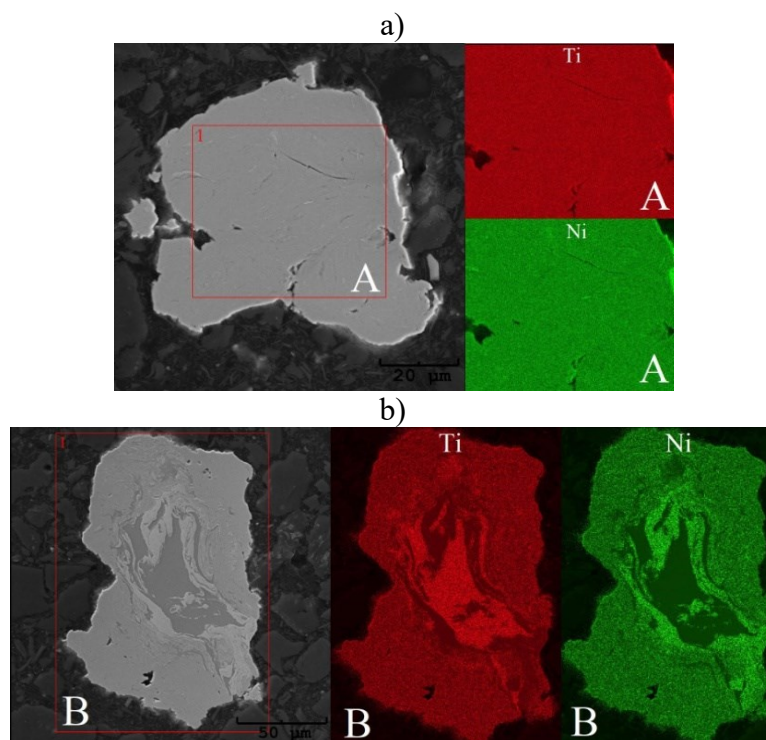
Rys. 29. Obraz mikroskopowy obserwowany dla zglądu aglomeratu proszku $Ti_{50}Ni_{50}$ mielonego przez 100 h z zaznaczonym obszarem pomiarowym mapy rozkładu pierwiastków (A) oraz punktami pomiaru składu chemicznego.

Zmierzony skład chemiczny za pomocą detektora EDS, w punktach oznaczonych od 1 do 4 wykazał, że:

- punkt pomiarowy 1 - zawartość tytanu wynosiła około 53 %at. - pozostałą część stanowił nikiel;
- punkt pomiarowy 2 i 4 - charakteryzowały się przewagą zawartości tytanu, która wynosiła około 97 %at. pozostałą część stanowił nikiel;
- punkt pomiarowy 3 - w tym obszarze zawartość niklu. 97 %at., a pozostałą część stanowił tytan.

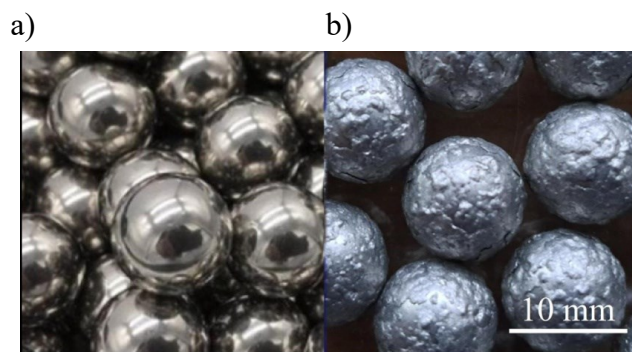
Wyniki pomiaru składu chemicznego wskazywały, że w obszarach, w których występowało równomierne rozłożenie zarówno tytanu, jak i niklu, stężenie tych pierwiastków różniło się o około 2 do 3% w stosunku do składu nadmiarowego. Z kolei w obszarach wzbogaconych w nikiel lub tytan mogły występować roztwory stałe tworzone na ich bazie.

Wydłużenie czasu mielenia do 120, a następnie do 140 godzin poprawiło ujednorodnienie składu chemicznego oraz jego zgodność ze składem namiarowym. Na rysunku 30 przedstawiono obrazy mikroskopowe oraz mapy rozkładu pierwiastków dla aglomeratów proszku $Ti_{50}Ni_{50}$ mielonego przez 140 godzin. W obszarze oznaczonym na rysunku 30.a literą "A" widoczne był równomierny rozkład pierwiastków stopowych na całym przekroju aglomeratu. Zmierzony średni skład chemiczny wynosił: 50.9 %at. tytanu oraz 49.1 % at. niklu. Wynik ten świadczy o pozytywnym wpływie wydłużenia czasu mielenia na osiągnięcie składu chemicznego zbliżonego do namiarowego. Jednakże nadal w sporadycznych aglomeratach były obecne obszary o wyraźnych ostrych granicach. W tego typu ziarnach zawartości tytanu lub niklu wynosiła ponad 90 %at. Sytuację taką obrazują mapy rozkładów pierwiastków stopowych przedstawione na rysunku 30.b.



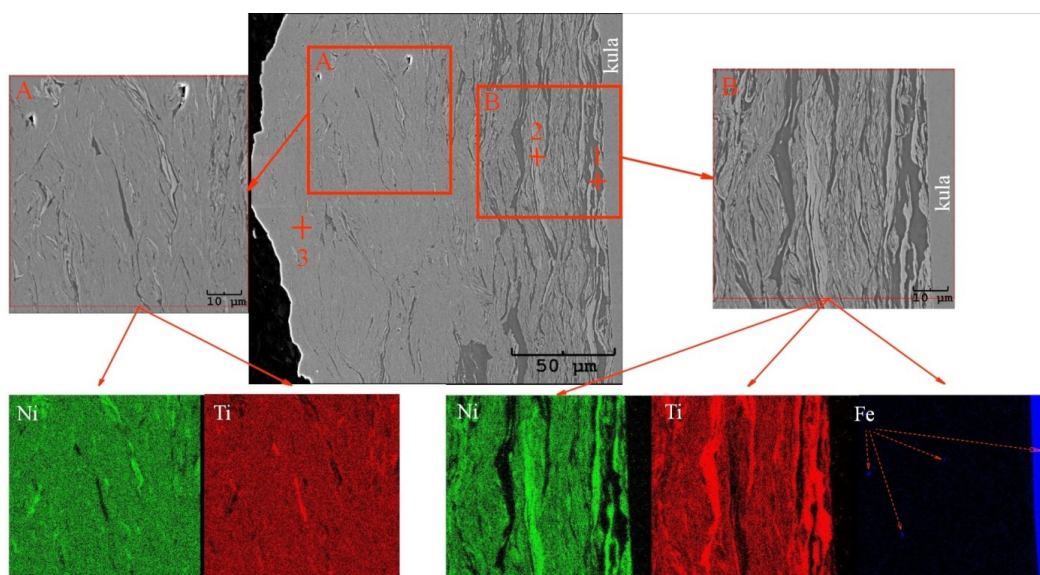
Rys. 30. Obraz mikroskopowy obserwowany dla stopu $Ti_{50}Ni_{50}$ mielonego przez 140 h z zaznaczonym obszarem pomiarowym mapy rozkładu pierwiastków: aglomerat homogeniczny a) oraz niehomogeniczny b).

Podczas mielenia dochodzi do ciągłej kolizji pomiędzy stalowymi kulami, a mielonym proszkiem. Efektem tego jest powstanie warstwy na powierzchni kul złożonej ze zdeformowanych plastycznie cząstek, ziaren, aglomeratów, tworzonych podczas całego czasu mielenia. Na rysunku 31 zestawiono obrazy kul przed i po 140 godzinach mielenia, które oddają opisany efekt. W wielu przypadkach warstwy te nie ulegają wystarczającej adhezji pomiędzy sobą jak również i do powierzchni samych kul.



Rys. 31. Obrazy kul stalowych zastosowanych, jako mielniki - a) stan przed rozpoczęciem mielenia oraz b) po mieleniu stopu $Ti_{50}Ni_{50}$ przez 140 godzin.

Ciągłe zderzanie powoduje, że część zdeformowanych aglomeratów czy cząstek odrywa się z powierzchni mielnika i ponownie wraca do przestrzeni kontenera. Ponadto, wytworzone warstwy również ulegają pęknięciom, a złuszczone ich fragmenty również powraca do przestrzeni kontenera. W efekcie takiego procesu nawet po długim czasie mielenia cząstki/aglomeraty oderwane we wcześniejszych fazach przyjmują owalne kształty i pozostają z uwięzionymi wewnątrz obszarami - powstałymi na wcześniejszych etapach mielenia - roztworów stałych. W celu przeanalizowania takiego mechanizmu i jego wpływu na homogenizację składu chemicznego stalową kulę po zakończeniu mielenia przecięto elektroiskrowo tworząc przekrój. Przykładowy obraz mikroskopowy, obserwowany w elektronach wstecznie rozproszonych, przekroju kuli z wytworzoną warstwą mielenia przedstawiono na rysunku 32. Wytworzone na powierzchni warstwy charakteryzowały się



Rys. 32. Obraz mikroskopowy obserwowany dla przekroju stalowej kuli po 140 godzinach mielenia z zaznaczonymi obszarami pomiarowymi map rozkładu pierwiastków.

zróznicowaną grubością, która wynosiła od kilkudziesięciu mikrometrów aż do około 150 μm . Zróznicowanie to pod względem grubości warstw świadczy o odrywaniu się jej fragmentów.

Obserwowane obrazy w elektronowym mikroskopie skaningowym za pomocą detektora elektronów wstecznie rozproszonych są czułe na wystąpienie kontrastu związanego ze zróznicowaniem składu chemicznego. Stąd, zmierzone składy chemiczne w punktach reprezentujących charakterystyczne kontrastowo obszary oznaczone na rysunku 32 numerami od 1 do 3 wykazały następujące stężenia pierwiastków:

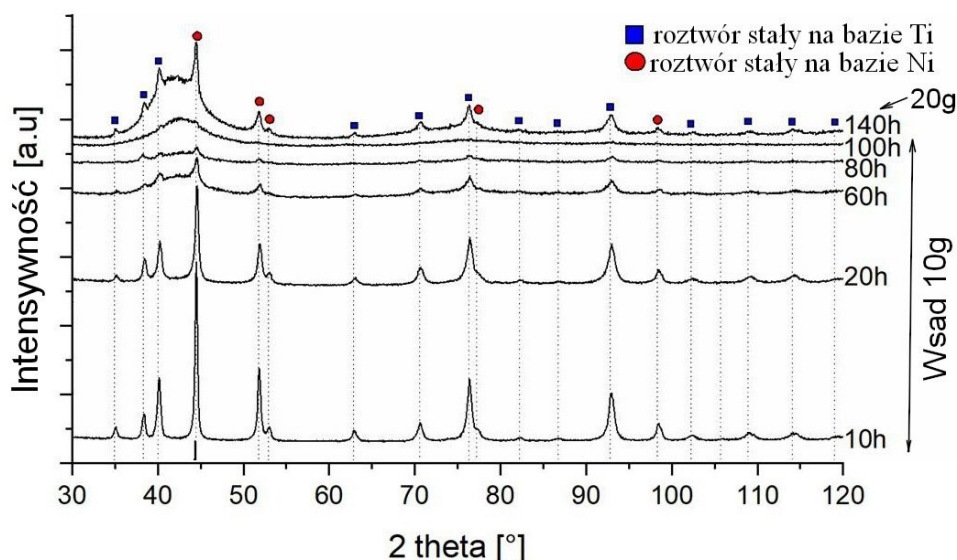
- punkt pomiarowy 1 – Ti: 99.2 %at. Ni: 0.8 %at.;
- punkt pomiarowy 2 – Ti: 12.1 %at. Ni: 87.9 %at.;
- punkt pomiarowy 3 – Ti: 49.6 %at., Ni: 50.4 %at..

Wyniki pomiarów wykazały, że w warstwie o grubości około od około 50 μm do 70 μm , uformowanej bezpośrednio na powierzchni kuli występuje mieszanina ziaren utworzonych z roztworów stałych opartych o pierwiastki stopowe. Z kolei warstwę przypowierzchniową wytworzoną przy wydłużonym czasie mielenia formowały ziarna o składzie chemicznym zbliżonym do namiarowego.

Ponadto na mapie zmierzonej dla żelaza z obszaru znajdującego się przy powierzchni kuli pojawiły się sporadyczne punkty o średnicy ok. 2 do 3 μm , świadczące o zwiększonej koncentracji tego pierwiastka. Na mapach zmierzonych dla obszarów przypowierzchniowych cząstki żelaza nie wystąpiły. Podobnie, na mapach zmierzonych w tym obszarze, dla pierwiastków stopowych, pojawiły się podobne punkty z ich udziałem - w miejscach przekroju stalowej kuli. Prawdopodobnie takie cząstki mogły zostać zaimplementowane w powierzchnię zgładu podczas mechanicznego polerowania. Innym powodem może być efekt zderzania się samych stalowymi kulami między sobą, na bardzo wczesnym etapie mielenia. W rezultacie mogły powstawać odpryski, które były mechanicznie wbijane w cząstki pierwiastków stopowych. Stąd ich obecność była obserwowana jedynie w warstwie przylegającej do powierzchni kuli. Narastająca warstwa, zwiększająca swoją grubość w miarę wydłużania czasu mielenia, działała, jako warstwa ochronna dla powierzchni kuli - zabezpieczająca ją przed dalszym przedostawaniem się cząstek żelaza do ziaren/aglomeratów tworzących finalny proszek stopu.

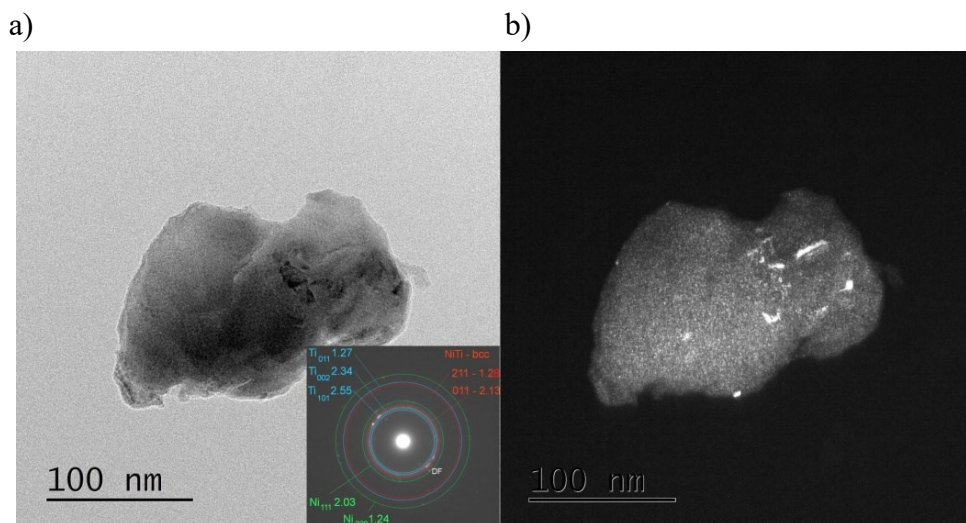
Z punktu widzenia spełnienia najważniejszego kryterium dla stopów wykazujących zjawiska pamięci kształtu jest obecność odwracalnej przemiany martenzytycznej, która występuje jedynie w stanie krystalicznym. Stąd ważnym elementem prac badawczych było przeprowadzenie identyfikacji fazowej wytworzonych proszków.

Na rysunku 33 zestawiono dyfraktogramy zmierzone dla różnych czasów mielenia. Dla serii 1, wytworzonej z naważki 10 g, w czasie mielenia od 10 do 20 godzin tworzyły się roztwory stałe na bazie obu pierwiastków stopowych. Dopiero zwiększenie czasu do około 60 godzin wprowadziło pierwsze oznaki amorfizacji proszku objawiające się dwoma pikami o poszerzonej szerokości połówkowej - charakterystycznej dla materiałów amorficznych – z maksimum w położeniach kąta 2θ : 42.7° oraz 76.4° .



Rys. 33. Zestawienie dyfraktogramów zmierzonych dla próbek proszku $Ti_{50}Ni_{50}$ po różnych czasach mielenia.

W miarę dalszego wydłużania czasu mielenia natężenie linii dyfrakcyjnych pochodzących od roztworów stałych zmniejszało się, przy równoczesnym zwiększaniu natężenia piku charakterystycznego dla stanu amorficznego i/lub nanokrystalicznego. Zmiana natężenia linii dyfrakcyjnych świadczy o zmianie ilościowego udziału danej fazy w mieszaninie. Stąd można było wyciągnąć wniosek, że mieszaniny amorficzno-nanokrystalicznej przybywa kosztem zmniejszania się udziału roztworów stałych. Po 100 godzinach mielenia linie dyfrakcyjne charakterystyczne dla roztworów stałych zupełnie zanikły - pozostał jedynie piki charakterystyczne dla mieszaniny amorficzno-nanokrystalicznej. Zwiększenie masy naważki do 20 g, nawet przy wydłużeniu czasu mielenia do 140 godzin nadal skutkowało obecnością w proszku zarówno niewielkich ilości obu roztworów stałych. Nie stwierdzono obecności innych dodatkowych faz równowagowych wynikających z układu równowagi fazowej. Z uwagi na fakt, że różnice pomiędzy składem fazowym proszków mielonych przez 120 godzin oraz 140 wykazywały znikome różnice stąd dalsze wydłużanie czasu mielenia nie miało sensu.

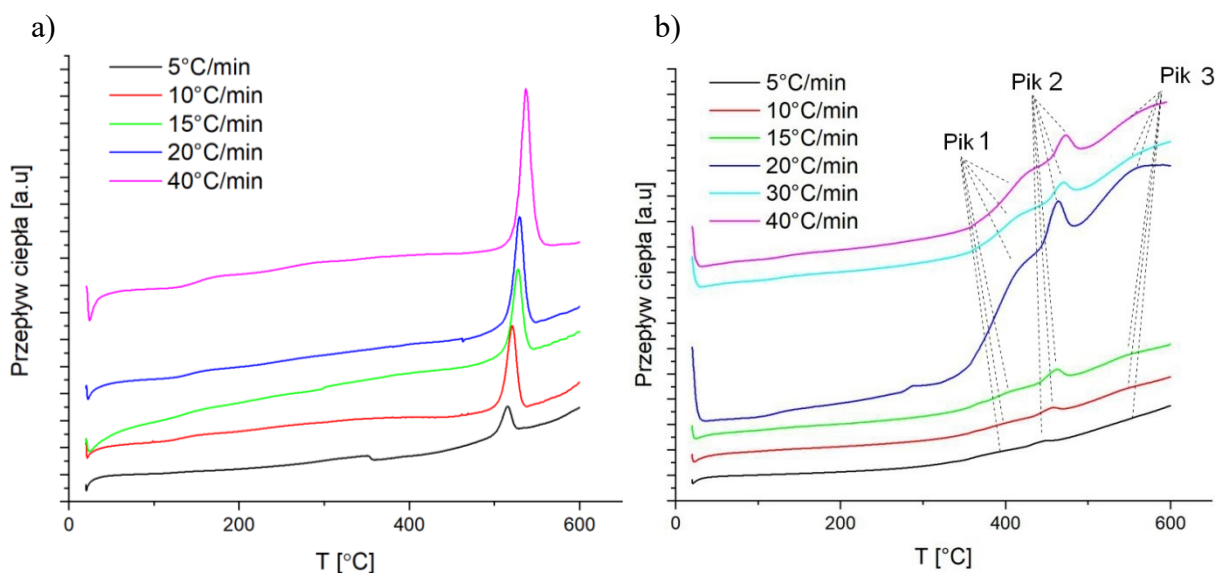


Rys. 34. Obraz mikroskopowy TEM obserwowany w: a) polu jasnym i b) ciemnym oraz analiza SAED dla proszku mielonego 140 h.

Wyniki badań pochodzących z rentgenowskiej analizy strukturalnej zostały potwierdzone przez obserwacje mikroskopowe przeprowadzone w elektronowym mikroskopie transmisyjnym. Przykład takich obserwacji dla proszku mielonego przez 140 godzin został przedstawiony na rysunku 34. Obrazy mikroskopowe ujawniły, że proszek wytworzonego stopu składa się z cząstek skupionych w aglomeratach. Cząstki te miały rozmiary od około 70 nm do około 200 nm i przyjmowały postać amorficzno-nanokrystaliczną. Uzyskane elektronogramy potwierdziły skład fazowy - w głównej mierze cząstki składały się z prekursora fazy macierzystej o strukturze regularnej przestrzennie centrowanej (bcc) oraz roztworów stałych utworzonych na bazie pierwiastków stopowych.

5.2.3. Krystalizacja stopu $Ti_{50}Ni_{50}$

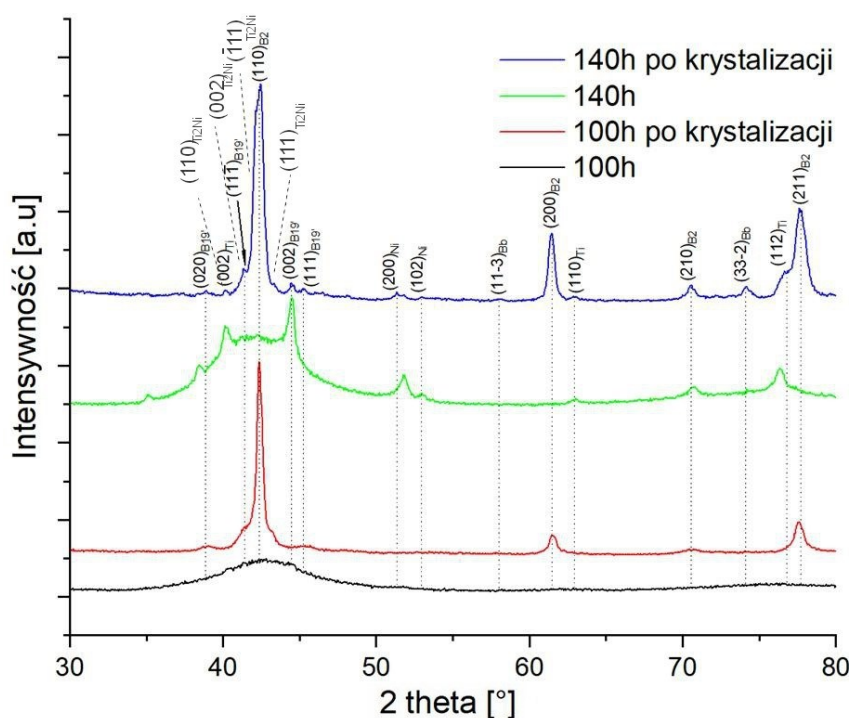
Ze wcześniejszych opisów oraz przeglądu literatury wynikało, że efekty pamięci kształtu występują wówczas, gdy w materiale wystąpi odwracalna przemiana martenzytyczna. Przemiana ta nie występuje w stanie amorficznym. Ze względu na swój charakter przemieszczeniowy materiał musi znajdować się w stanie krystalicznym, w którym możliwe będzie skoordynowane przemieszczenie atomów na odległości proporcjonalne do płaszczyzny habitus. W celu spełnienia powyższego warunku koniecznym było przeprowadzenie krystalizacji oraz wyznaczenie jej temperatury. Badanie takie przeprowadzono *in-situ* w różnicowym kalorymetrze skaningowym grzejąc próbkę od temperatury pokojowej do $600^{\circ}C$. W celu scharakteryzowania całego procesu krystalizacji termogramy zmierzono z różnymi prędkościami od $5^{\circ}/min$ do $40^{\circ}/min$. Wyniki badań dla proszków mielonych przez 100 oraz 140 godzin zestawiono na rysunku 35.



Rys. 35. Termogramy zmierzone, z różnymi prędkościami nagrzewania, dla stopu $Ti_{50}Ni_{50}$ mielonego przez a) 100 oraz b) 140 godzin.

Z uwagi na zależność procesu krystalizacji od szybkości grzania na termogramach pojawiły się piki w zakresie temperatur od $500^{\circ}C$ do $560^{\circ}C$. Sytuacja ta miała miejsce w obu próbkach bez względu na zastosowany czas mielenia. Jednakże zastosowany czas mielenia, a przede wszystkim struktura finalnego proszku miała zdecydowany wpływ na charakter i przebieg

termogramów. Dla proszku mielonego przez 100 godzin, w którym dominowała przede wszystkim mieszanina amorficzno-nanokrystalicznej, krystalizacja przebiegała jednostopniowo - na termogramach zaobserwowano tylko jeden pik w zakresie temperatur od 497°C do 541°C [109]. Zupełnie inny był przebieg termogramów zmierzonych dla stopu mielonego przez 140 godzin. W tym przypadku krystalizacja zachodziła wielostopniowo bez względu na zastosowaną szybkość grzania. Źródłem takiego zachowania może być wielofazowość tego stopu. Wyniki badań opisane w artykule [110] wskazywały na fakt, że w poszczególnych etapach grzania, z roztworów stałych tworzą się fazy równowagowe takie jak Ni_3Ti oraz Ti_2Ni . Na tej podstawie skonkludowano, że w zakresie temperatur od 380°C do 435°C krystalizuje faza mająca właściwości ulegania odwracalnej przemianie martenzytycznej, a w wysokich temperaturach przyjmuje strukturę typu B2. Jej prekursorem była faza o strukturze regularnej ściennie centrowanej - detektowana w mieszaninie amorficzno-nanokrystalicznej. Na ten etap nakłada się również krystalizacja równowagowej fazy Ti_2Ni . W ostatnim etapie krystalizuje faza Ni_3Ti , która potrzebuje większej ilości energii. Ze względu na przyjęty skład chemiczny stopu powstająca niewielka ilość fazy Ni_3Ti podczas grzania do 600°C zostaje rozpuszczona, natomiast w dalszym ciągu pozostaje faza Ti_2Ni [111].



Rys. 36. Zestawienie dyfraktogramów zmierzonych dla stopu $Ti_{50}Ni_{50}$ mielonego przez 100 oraz 140h przed i po krystalizacji w 600°C.

Różnica w przebiegu krystalizacji dla obu stopów różniących się masą na wążki oraz czasem mielenia może wynikać z samego faktu, że stop mielony przez 140 godzin poddawany był odkształceniu plastycznemu przez dodatkowe 40 godzin. Przełożyło się to na stan naprężeń wewnętrznych oraz wielkość krystalitów, od których temperatura przemiany martenzytycznej jest również uzależniona. Jak wykazano w pracy własnej [111] oraz [112], w miarę wydłużania czasu mielenia wzrasta wielkość krystalitów prekursora fazy macierzystej. Równocześnie w wyniku tarcia występującego podczas mielenia pomiędzy aglomeratami mielonego proszku, jak i też samym mielnikiem, wzrasta temperatura wewnątrz kontenera stwarzając tym samym

dogodne warunki do zmniejszenia naprężeń wewnętrznych. W wyniku nałożenia się obu efektów w przypadku wydłużonego czasu mielenia do 140 godzin faza będąca prekursorem fazy macierzystej nie wymaga do krystalizacji dostarczenia tak wysokiej energii, jak to ma miejsce w przypadku stopu mielonego przez 100 godzin. Stąd temperatura krystalizacji w przypadku stopu mielonego przez 140 godzin jest o wiele niższa niż w stopie mielonym 100 godzin. Efekt krystalizacji został potwierdzony wynikami rentgenowskich badań strukturalnych (Rys. 36). Przede wszystkim dyfraktogramy zmierzone dla stopu po krystalizacji nie wykazywały obecności mieszaniny amorficzno-nanokrystalicznej. Dla stopu o wsadzie 10 g i mielonego przez 100 godzin głównym składnikiem była faza macierzysta o strukturze typu B2 oraz równowaga faza Ti_2Ni . Z kolei dla stopu o zwiększonej masie wsadu do 20 g oraz wydłużonym czasie mielenia do 140 godzin, oprócz fazy macierzystej B2 zidentyfikowano martenzyt o strukturze jednoskośnej B19' oraz niewielką ilość równowagowej fazy Ti_2Ni .

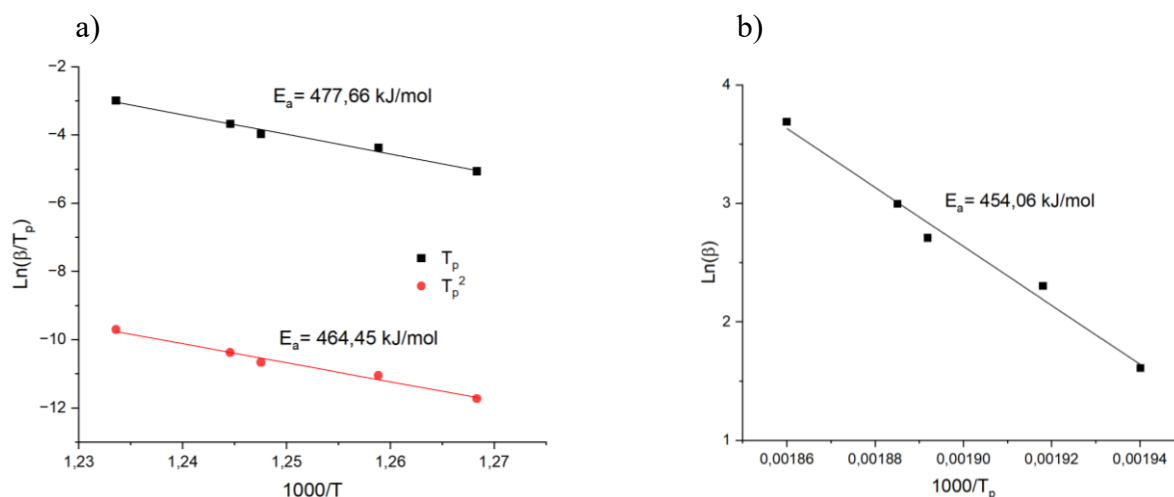
Zmierzone termogramy (Rys. 35.a) zostały także wykorzystane do obliczenia energii aktywacji procesu krystalizacji stopu. Do obliczeń wykonanych na podstawie nieizotermicznych pomiarów zostały zastosowane metody Kissingera [113] oraz Ozawy [114]. W przypadku metody Kissingera zastosowano wzór (2):

$$\ln\left(\frac{\beta}{T_p^2}\right) = \ln\left(\frac{A R}{E_a}\right) - \frac{E_a}{R T_p} \quad (2)$$

w którym: β to prędkość grzania; T_p jest temperaturą piku, A współczynnik pre-ekspotnencjalnym, natomiast E_a to energia aktywacji. Warto zauważyć, że w przypadku metody Kissingera możliwe jest wykorzystanie alternatywnej wersji wzoru, w której wartość temperatury T_p jest podnoszona do kwadratu. Dla obliczeń energii aktywacji procesu krystalizacji metodą Ozawy zastosowano następujący wzór:

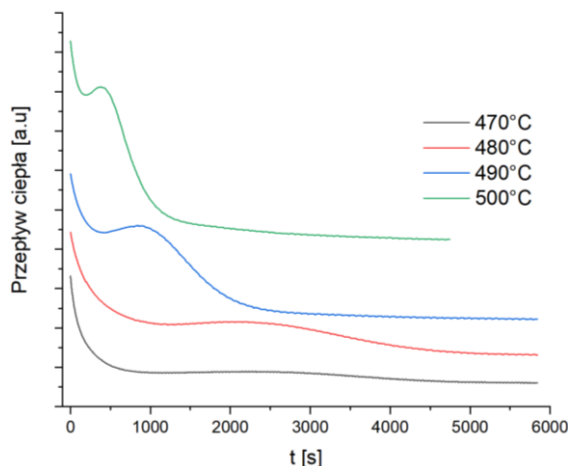
$$\ln(\beta) = const - 1,052 \frac{E_a}{R T_p} \quad (3)$$

W oparciu o oba przedstawione wzory (2) oraz (3), wyznaczono energię aktywacji – z wykresów zależności $\ln(\beta/T_p^x)$ lub $\ln(\beta)$ od odwrotności wartości temperatury $1/T$ (Rys. 37). Wartość E_a wyznaczono z kąta nachylenia uzyskanej prostej. Szczegółowy opis sposobu prowadzenia obliczeń metodami Kissingera oraz Ozawy został przedstawiony w pracach [114] oraz [115]. Energia aktywacji dla procesu krystalizacji stopu $Ti_{50}Ni_{50}$ mielonego przez 100 godzin, wyznaczona metodami Kissinger'a wynosiła 477.7 kJ/mol z użyciem T_p oraz 464.5 kJ/mol z zastosowaniem T_p^2 . Z kolei na podstawie obliczeń przeprowadzonych metodą Ozawy E_a wynosiła 454.1 kJ/mol. Wyznaczone energie aktywacji, co do wartości są zbliżone do siebie, a ich różnice mają swoje źródło w innym podejściu do obliczeń. Uzyskane wartości E_a dla stopu mielonego przez 100 godzin były wyższe niż w przypadku podobnych stopów jednakże wytwarzanymi innymi metodami [116–119]. Stąd wyższa wartość energii wyznaczona dla badanego stopu wynika z obecności zwiększonych naprężeń wewnętrznych, wprowadzanych na etapie wytwarzania stopu.



Rys. 37. Wykresy zależności $\ln(\beta/T_p)$ od $1/T$ dla metody a) Kissingera oraz b) Ozawy, dla stopu $Ti_{50}Ni_{50}$ mielonego przez 100 godzin.

Kolejną z metod zastosowaną do charakterystyki procesu krystalizacji są wyniki pomiarów izotermicznych prowadzonych *in-situ* w kalorymetrze DSC (Rys. 38).



Rys. 38. Zestawienie termogramów zmierzonych podczas izotermicznego wygrzewaniu stopu $Ti_{50}Ni_{50}$ mielonego przez 100h.

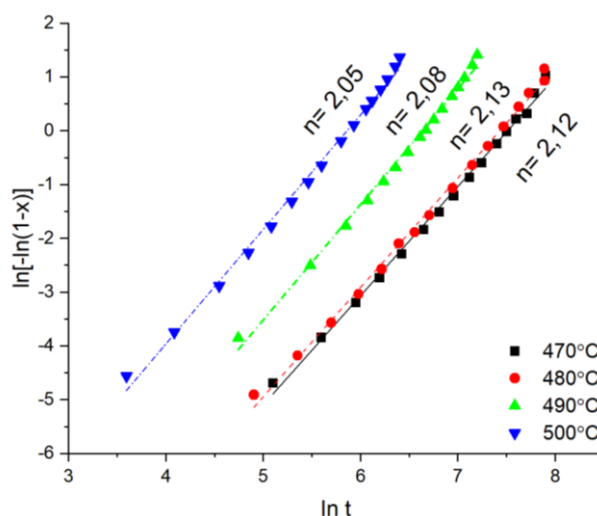
Na podstawie zmierzonych w ten sposób termogramów możliwa jest dalsza analiza samego procesu krystalizacji. Z wyników wygrzewania izotermicznego oraz zastosowaniu podejścia w obliczeniach metodą Johnson'a-Mehl'a-Avrami'ego-Kolmogorv'a (JMAK) [120], można uzyskać informacje odnoszące się do geometrii krystalizacji oraz dynamiki przebiegu:

$$x = 1 - \exp(-kt^n) \quad (4)$$

Gdzie, x – to objętość frakcji krystalicznej, t to czas całkowity krystalizacji, k odpowiada stałej temperaturowej, a n to eksponenta Avrami'ego. Z wyznaczonej wartości parametru n możliwe jest określenie geometrii rozrostu krystalizujących ziaren. W tym celu zastosowano zlogarytmizowaną wersję wzoru JMAK (4):

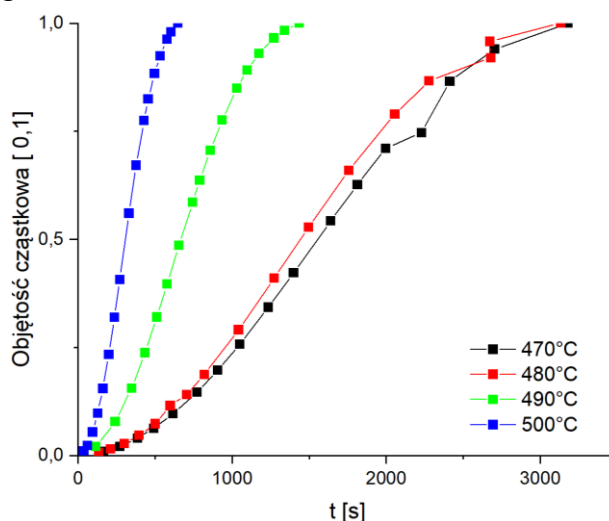
$$\ln[-\ln(1-x)] = \ln k + n \ln t \quad (5)$$

Korzystając z takiej postaci wzoru JMAK (5) przyjęto, że $\ln[-\ln(1-x)]$ wykreślone w zależności od $\ln(t)$ umożliwi uzyskanie zależności liniowej [114, 121]. Ze zmierzonych termogramów w temperaturach 470°C, 480°C, 490°C oraz 500°C (Rys. 38), oraz przeprowadzonych obliczeń - wzór (5) - wyznaczono parametr Avrami'ego n (Rys. 39). Analizując wartość tego parametru można było określić geometrię rozrostu krystalizujących ziaren. Dla współczynnika $n > 2$ przyjmuje się, że podczas krystalizacji następuje dwu- i trój- osiowy rozrost krystalizujących ziaren kontrolowany dyfuzyjnie, o stałej szybkości zarodkowania. Uzyskane wyniki badań własnych były zgodne z wcześniejszymi charakterystykami uzyskanymi dla stopu TiNi wytwarzanego metodą wysokoenergetycznego mielenia [109].



Rys. 39. Wykres zależności $\ln[-\ln(1-x)]$ od $\ln(t)$ dla stopu $Ti_{50}Ni_{50}$ mielonego przez 100h.

Ponadto na podstawie wykonanych obliczeń możliwym było scharakteryzowanie dynamiki procesu krystalizacji (Rys. 40). Z przedstawionych charakterystyk wynikało znaczące skrócenie czasu krystalizacji występujące wraz ze wzrostem temperatury. Dla temperatur wygrzewania 470 oraz 480°C czas krystalizacji trwał około 3200 s. Podwyższenie temperatury do 490°C skraca czas procesu o ponad połowę - do 1400 s. Podczas wygrzewania w temperaturze 500°C próbka wykryształizowała w ciągu 650 s.



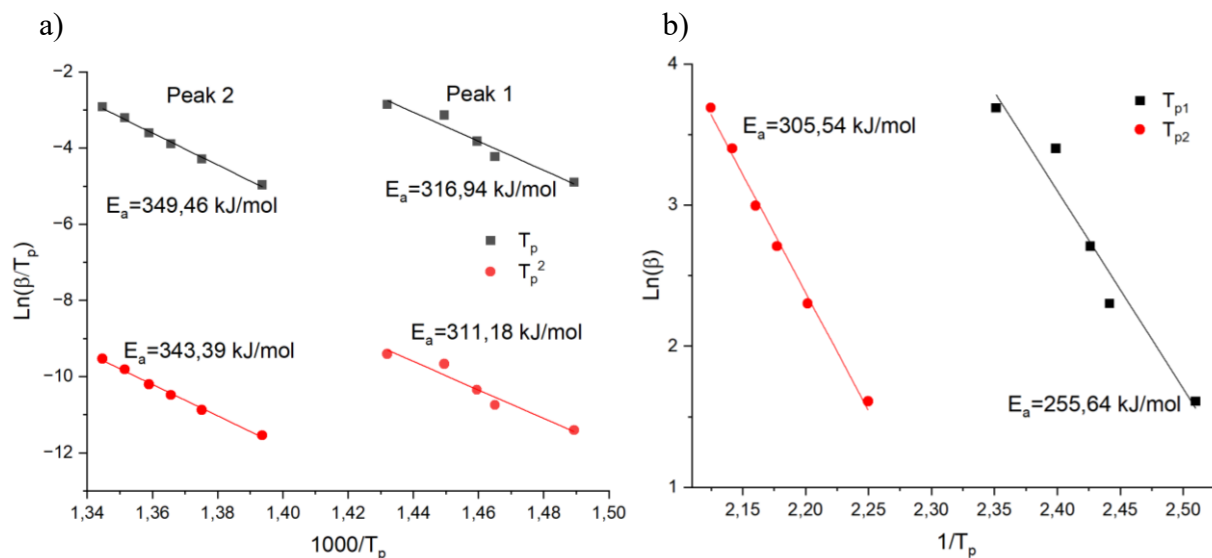
Rys. 40. Charakterystyki dynamiki krystalizacji stopu $Ti_{50}Ni_{50}$ mielonego przez 100h wyznaczone dla zastosowanych temperatur wygrzewania izotermicznego.

Podobnie jak dla stopu $Ti_{50}Ni_{50}$ o masie naważki 10 g mielonego również dla stopu o naważce 20 g przeprowadzono obliczenia dotyczące energii aktywacji procesu krystalizacji. W tym przypadku również do badań zastosowano termogramy zmierzone z szybkościami od $5^{\circ}/\text{min.}$ do $40^{\circ}/\text{min.}$ (Rys. 35.b). Na podstawie wyznaczonych temperatur wyliczono energię aktywacji metodami Kissinger'a oraz Ozawy.

W tym przypadku krystalizacja przebiegła trzyetapowo. Najpierw krystalizowała faza macierzysta o strukturze typu B2, potem faza równowagowa Ti_2Ni , a następnie Ni_3Ti . Z uwagi na fakt, że faza Ni_3Ti rozpuszcza się w stopie wygrzewanym w temperaturze powyżej $600^{\circ}C$ oraz nie jest obecna w stopie po spiekaniu w temperaturach od $900^{\circ}C$ do $1000^{\circ}C$ nie uwzględniono tego etapu w analizie energii aktywacji oraz dynamiki przebiegu całego procesu.

Energie aktywacji wyznaczone z termogramów zmierzonych z różnymi szybkościami nagrzewania zostały przedstawione na rysunkach 41 oraz 42. Wprowadzone oznaczenia "Peak 1 i 2" odnoszą się do pików krystalizacji zgodnie z ich kolejnością występowania na zmierzonych termogramach (Rys. 35.b).

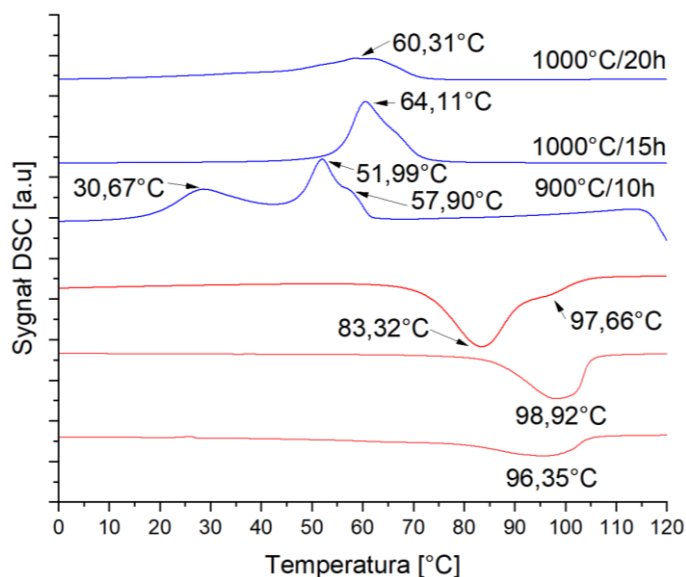
Na podstawie wyznaczonej zależności $\ln(\beta/T_p^x)$ od $1/T$ (metoda Kissingera) wyliczone metodą T_p energie aktywacji krystalizacji E_a wyniosły odpowiednio 316.9 kJ/mol oraz 349.5 kJ/mol dla pików "1" i "2", natomiast dla metody obliczeniowej T_p^2 wartości te były następujące: 311.2 oraz 343.4 kJ/mol (Rys. 41.a). Wyniki tych obliczeń potwierdzają wysunięte wcześniej przypuszczenie, że wydłużenie czasu mielenia do 140 godzin prowadzące do zwiększeniem wielkości krystalitów oraz zmniejszenia naprężeń wewnętrznych, obniżają energię potrzebną do zainicjowania procesu krystalizacja. Podobna tendencja jest widoczna przy użyciu metody obliczeniowej Ozawy – E_a wyniosło odpowiednio 255.6 kJ/mol oraz 305.5 kJ/mol dla pików oznaczonych "1" oraz "2" (Rys. 41.b).



Rys. 41. Wykresy zależności $\ln(\beta/T_p)$ od $1/T$ dla metody a) Kissingera oraz b) Ozawy, dla stopu $Ti_{50}Ni_{50}$ mielonego przez 140 godzin.

5.2.4. Wpływ parametrów spiekania na przebieg przemiany martenzytycznej

Na podstawie przeprowadzonej analizy danych literaturowych dla stopu $Ti_{50}Ni_{50}$ mielonego 140 godzin wybrano trzy parametry spiekania swobodnego: 900°C przez 10 godzin oraz 1000°C przez 15 oraz 20 godzin. Spiekanie przeprowadzono w piecu próżniowym ($2 \cdot 10^{-5}$ Pa) dla wyprasek wykonanych w kształcie walca o wymiarach: średnica 10 mm, wysokość 5 mm. Do badań DSC wycięto próbki z wewnętrznej części spieków. Pomiar termogramów przeprowadzono w zakresie temperatur -120 do 120°C z szybkością 10°/min. Uzyskane wyniki zestawiono na rysunku 42. Ze zmierzonych termogramów wyznaczono temperatury charakterystyczne przemiany martenzytycznej - wartości zestawiono w tabeli 1.



Rys. 42. Zestawienie termogramów zmierzonych dla spiekanej stopu $Ti_{50}Ni_{50}$ mielonego przez 140h.

Tabela 1. Temperatury charakterystyczne przemiany martenzytycznej wyznaczone dla spiekanej stopu $Ti_{50}Ni_{50}$ mielonego przez 140h.

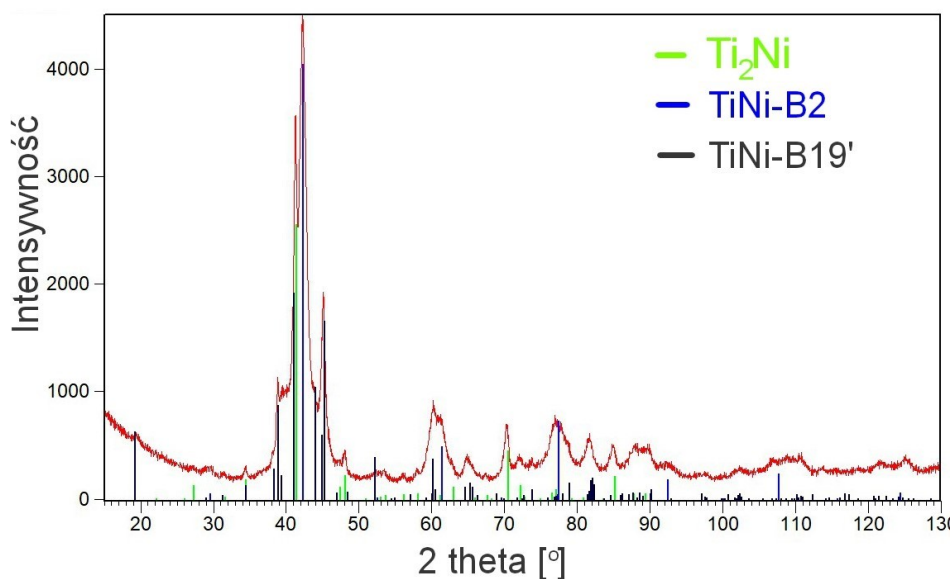
Temperatury charakterystyczne przemiany martenzytycznej [°C]	Parametry spiekania		
	900°C/10h	1000°C/15h	1000°C/20h
M_s	58,80	70,37	93,61
M_{p1}	57,90	64,11	60,31
M_{p2}	51,99	-	-
M_{p3}	30,67	-	-
M_f	7,83	55,22	-17,15
A_s	60,33	79,00	63,50
A_{p1}	83,32	98,92	96,35
A_{p2}	97,66	-	-
A_f	109,50	104,89	107,33

Dla stopu spiekanej w 900°C przez 10h, na krzywej chłodzenia DSC występuje dwustopniowa przemiana martenzytyczna z temperaturami pików: 51.9°C oraz 30.7°C. Podczas chłodzenia przemiana martenzytyczna rozpoczyna się w temperaturze około 59°C i kończy w około 7°C, z kolei przemiana odwrotna rozpoczyna się w temperaturze A_s 60.3°C i kończy w temperaturze A_f 109.5°C. Na krzywej DSC zmierzonej podczas chłodzenia występuje jedno

główne maksimum z temperaturą 83.3°C. Faktem świadczy o jednostopniowym przebiegu odwrotnej przemiany martenzytycznej. Na obu krzywych DSC widoczne są dodatkowe piki z temperaturami 57.9°C (przemiana martenzytyczna) oraz 97.7°C (odwrotna przemiana martenzytyczna). Ich obecność świadczy o pozostałości niewielkiej objętości materiału ulegającej przemianie w wyższych temperaturach w porównaniu do wcześniej opisanej. Ten efekt cieplny może być wynikiem niejednorodności składu chemicznego. Temperaturowy obszar jego wystąpienia może być związany z objętością fazy macierzystej, w której zawartość tytanu jest wyższa.

Podwyższona temperatura spiekania do 1000°C oraz wydłużenie czasu do 15 godzin przyniosły poprawę homogenizacji niejednorodnych pod względem składu chemicznego obszarów fazy macierzystej. Na termogramach widoczne są pojedyncze piki zarówno na krzywej chłodzenia oraz grzania świadczące o jednostopniowym przebiegu przemiany. Na krzywej chłodzenia widoczna jest niewielka asymetria również związana z pozostałością obszaru fazy macierzystej różniącego się nieznacznie składem chemicznym. O przejściu tytanu z rozpuszczających się w tej temperaturze obszarów równowagowej fazy Ti_2Ni do fazy macierzystej świadczy przesunięcie się całej przemiany o około 15° w stronę temperatury wyższych.

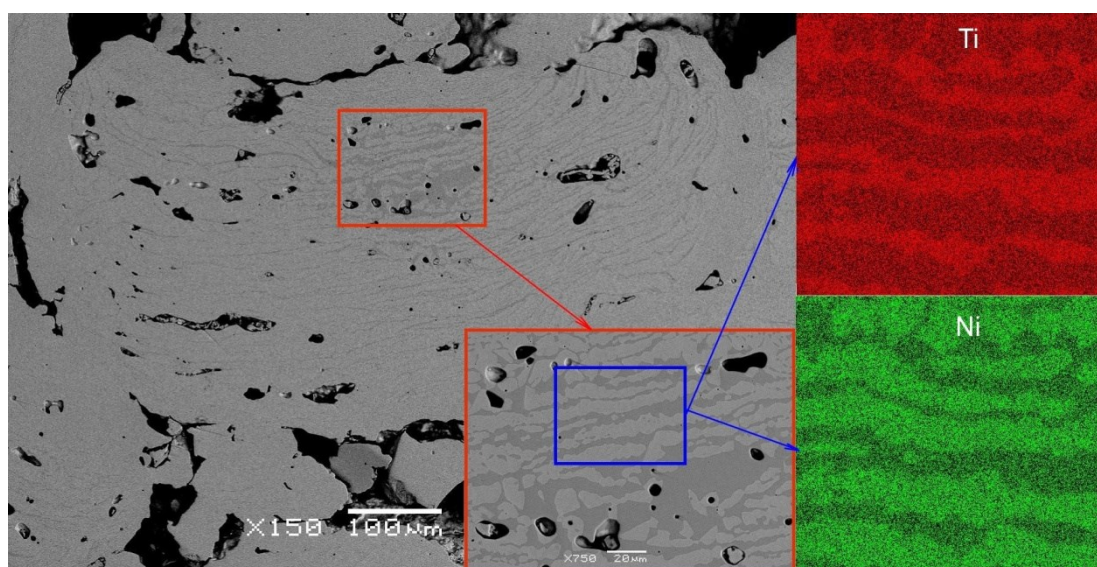
Z porównania entalpii przemian występujących w stopie spiekany w temperaturze 1000°C przez 15 godzin oraz 20 godzin wynika, że jej wartość jest wyższa przy krótszym czasie spiekania. Fakt ten był powodem, że jako optymalne parametry spiekania do dalszych prac wybrano: 1000°C przez 15 godzin, a stop poddano analizie fazowej oraz obserwacjom mikroskopowym. Przeprowadzona identyfikacja fazowa wykazała, że stop składa się z fazy macierzystej (nr kartoteki ICDD PDF-4: 03-065-0917), równowagowej fazy Ti_2Ni (nr kartoteki ICDD PDF-4: 01-072-0442) oraz niewielkie ilości martenzytu B19' (nr kartoteki ICDD PDF-4:03-065-0365) (Rys. 43).



Rys. 43. Dyfraktogram zmierzony dla stopu $Ti_{50}Ni_{50}$ (czas mielenia) 140 godzin - spiekanego w 1000°C przez 15h.

Potwierdzeniem przeprowadzonej rentgenowskiej analizy fazowej były obserwacje mikroskopowe z zastosowaniem detektora elektronów wstecznie rozproszonych. Ponadto

zmierzono mapy rozkładu pierwiastków. Przykładowe obrazy oraz mapy przedstawiono na rysunku 44. Wyniki obserwacji wskazywał na istnienie obszarów, które charakteryzowały się podwyższoną zawartością tytanu - były to miejsca wystąpienia fazy równowagowej Ti_2Ni . Na pozostałych obszarach występowała faza ulegająca odwracalnej przemianie martenzytycznej. Przeprowadzona analiza składu chemicznego dla tej fazy wykazała, że średnia zawartość tytanu wynosiła $50.8\% \text{at.} \pm 0.8$, natomiast zawartość niklu wynosiła $49.2\% \text{at.} \pm 0.8$. Obszary charakterystyczne dla fazy równowagowej Ti_2Ni składały się z: $64.5\% \text{at.} \pm 1.2$ oraz $35.5\% \text{at.} \pm 1.2$. Niewielkie wartości odchyłki standardowej świadczą o dobrej homogeniczności składu chemicznego.



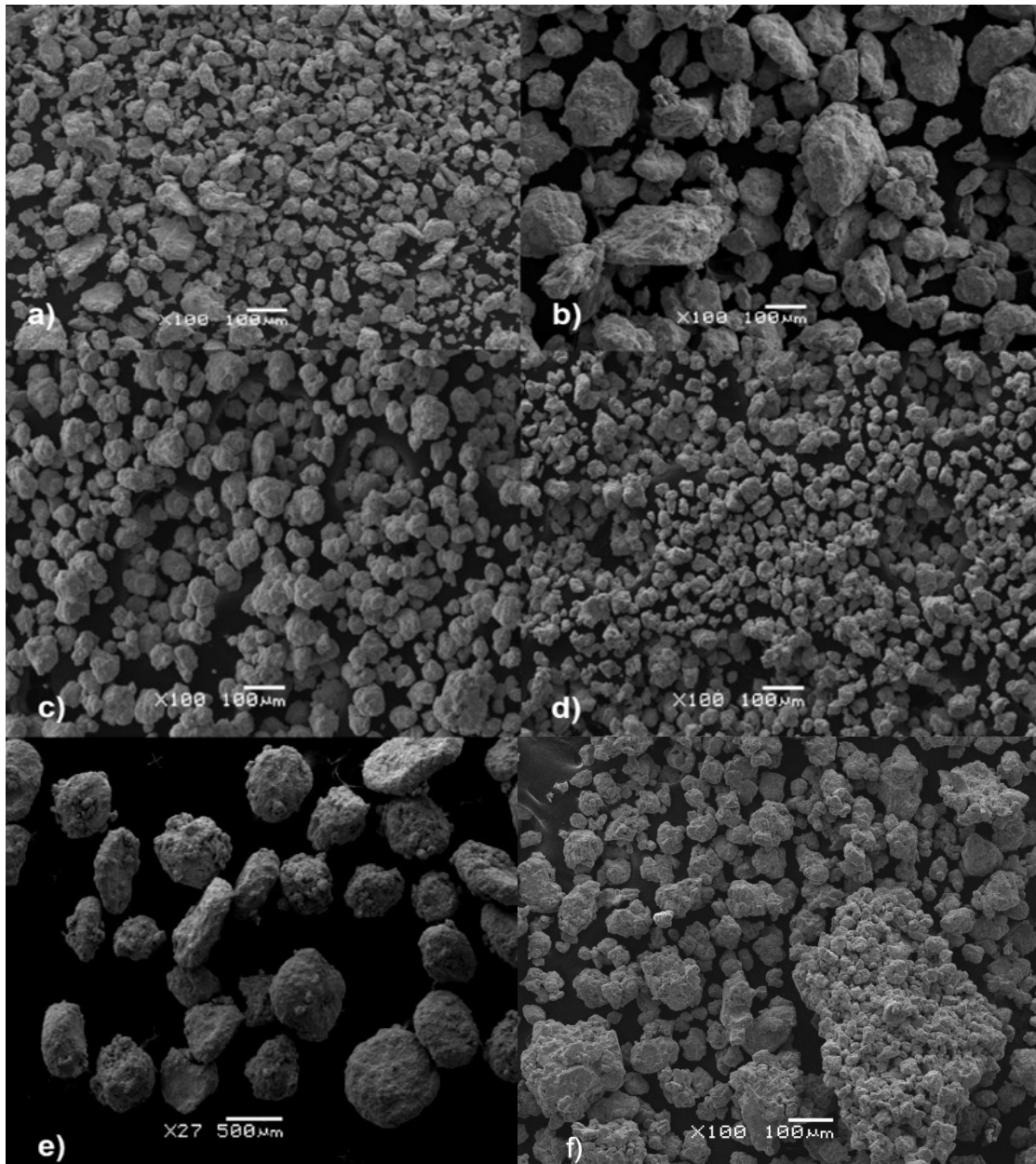
Rys. 44. Obrazy mikroskopowe obserwowane dla spiekanej stopu $Ti_{50}Ni_{50}$ ($1000^{\circ}C/15h$) z zaznaczonym obszarem pomiarowym mapy rozkładu pierwiastków.

5.3. Charakterystyka stopu o zamiarowym składzie chemicznym $Ti_{50}Ni_{25}Cu_{25}$

5.3.1. Wpływ czasu mielenia na morfologię proszku $Ti_{50}Ni_{25}Cu_{25}$

Podobnie jak dla dwuskładnikowego stopu, tak i w tym przypadku $Ti_{50}Ni_{25}Cu_{25}$, podczas mielenia dla serii 1 (naważka 10 g) co 10 godzin pobierano próbki i charakteryzowano je pod względem morfologii, homogeniczności składu chemicznego oraz fazowego. Do analizy przedstawiono jedynie próbki, po czasach mielenia, które wykazywały istotne zmiany w morfologii. Przykładowe obserwowane obrazy mikroskopowe zestawiono na rysunku 45. Na ich podstawie wyznaczono średnią średnicę ziarna/aglomeratów (Rys. 46) oraz parametr sferyczności C (Rys. 47).

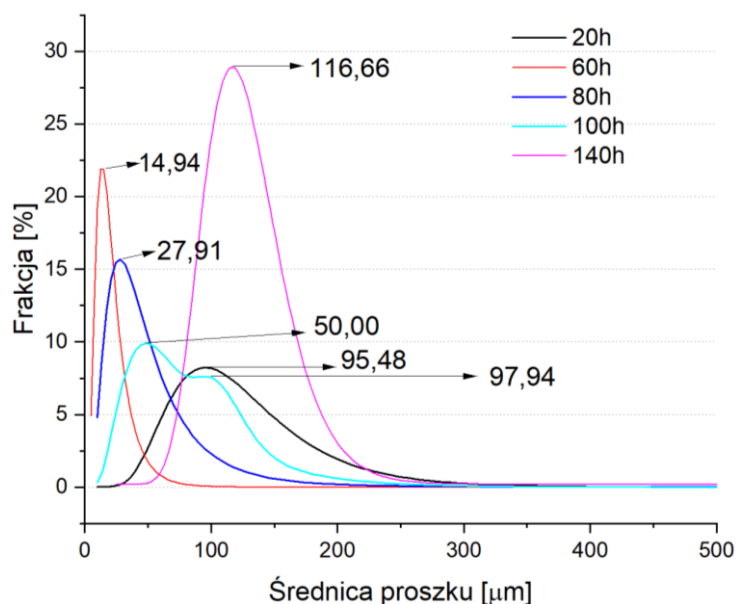
Efektami mielenia po pierwszych 10 godzinach była ewidentna aglomeracja proszków (Rys. 45.a). Dopiero po 20 godzinach mielenia nastąpiła wyraźna zmiana w morfologii ziaren proszku – większe ziarna tytanu zaczęły łączyć się z aglomeratami Ni oraz Cu (Rys. 45.b) Efektami tego był wzrost średniej średnicy D_F do $95.48\ \mu m$, natomiast w proszku obserwowano ziarna o rozmiarach powyżej $200\ \mu m$ (Rys. 46). Wyznaczony parametr sferyczności C wynosił 0.64 - aglomeraty charakteryzowały się wydłużonym kształtem (Rys. 47). Po wydłużeniu czasu



Rys. 45. Obrazy mikroskopowe proszku naważki 10 g dla stopu $Ti_{50}Ni_{25}Cu_{25}$ mielonego przez: 10h – a), 20h – b), 60h – c), 100h – d) oraz 20 g i czasu mielenia 140h – e) i f).

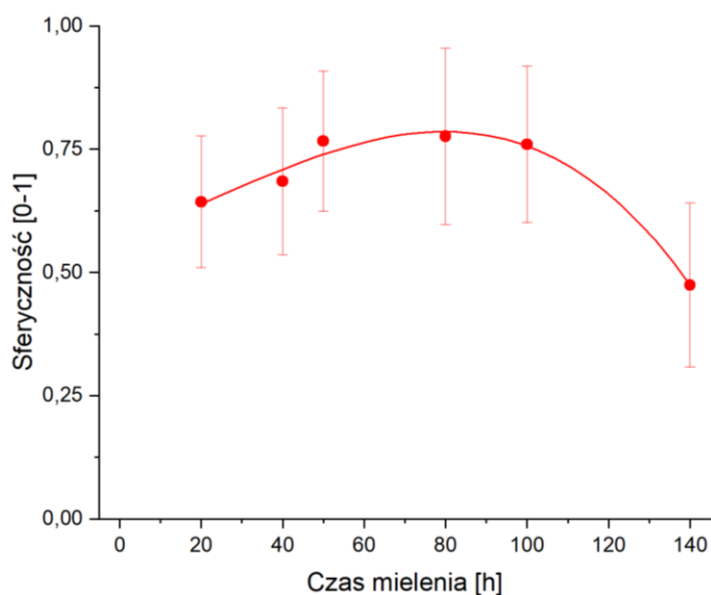
mielenia do 60 godzin nastąpiło ich rozdrobnienie (Rys. 45.c). Konsekwencją było zmniejszenie się średnicy D_F do $14.94 \mu m$. Podobnie jak w stopie dwuskładnikowym – w pojedynczych przypadkach pojawiły się aglomeraty o średnicy przekraczającej $500 \mu m$ (Rys. 46). Kształt aglomeratów zaczął przyjmować postać zbliżoną do sferycznej - parametr sferyczności wynosił 0.79 (Rys. 47). Wydłużenie czasu mielenia do 80h doprowadziło do nieznacznego wzrostu wielkości D_F do $27.9 \mu m$.

Kolejne wydłużenie czasu mielenia do 100 godzin doprowadziło do powstania dwóch widocznych frakcji proszku – frakcji drobniejszej o średnicy do $50 \mu m$ stanowiącej 9.9% objętości proszku oraz grubszej o średnicy $97.9 \mu m$ (Rys. 45.d). Jednakże średnia średnica wyniosła $85.6 \mu m$ i zawierała się w 7.59% objętości (Rys. 46). Wydłużenie czasu mielenia nie wpłynęło na parametr sferyczności - pozostawał bez zmian i wynosił 0.76 (Rys. 47).



Rys. 46. Wykres dystrybucji średnicy ziarna proszku $Ti_{50}Ni_{25}Cu_{25}$ w zależności od czasu mielenia dla naważki 10g (20-100h) oraz 20 g (czas 140h).

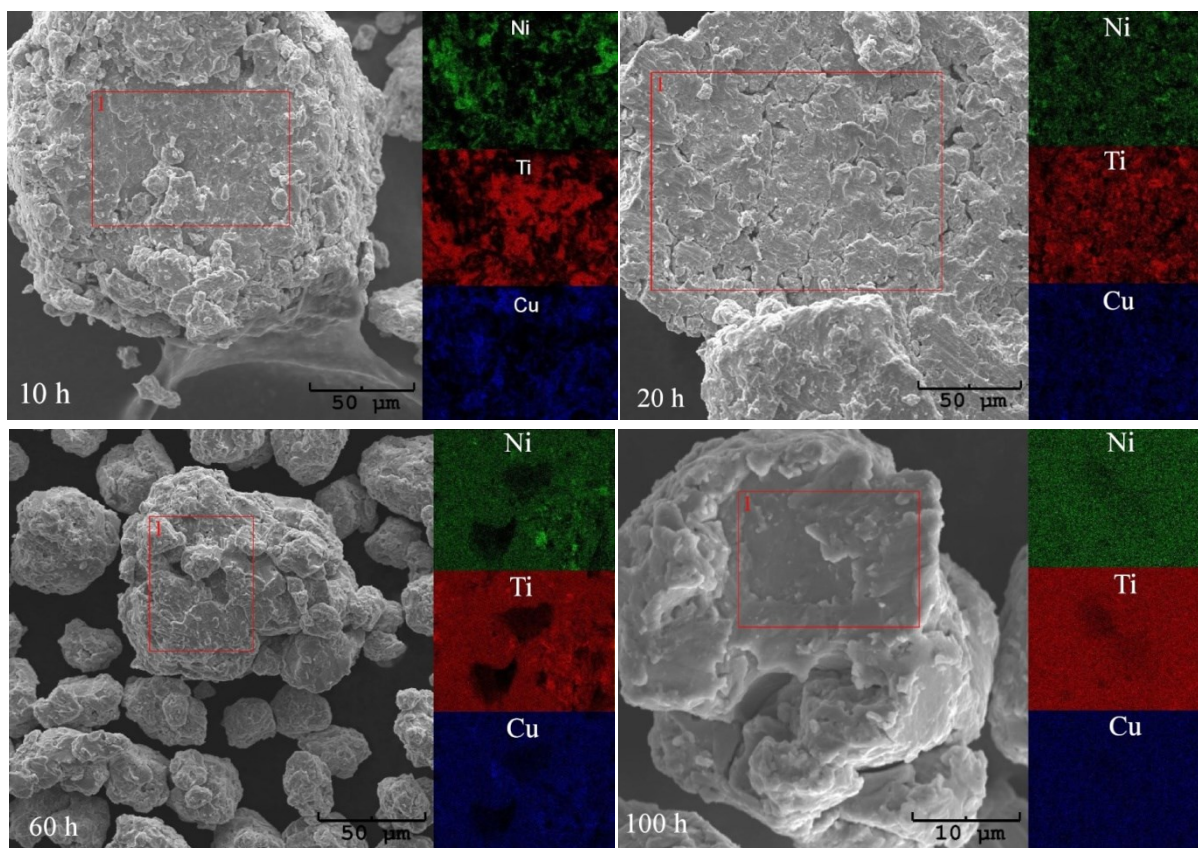
Mielenie proszku $Ti_{50}Ni_{25}Cu_{25}$ przez 140h (Rys. 45.e) doprowadziło do ponownego łączenia się mniejszych aglomeratów w większe. Efektem było powstania dwóch frakcji proszku o średnicy D_F wynoszącej 641.9 μm oraz 714.3 μm, które stanowiły zaledwie 8% oraz 4% objętości proszku. Dominującą frakcją stanowiącą 28.92% objętości były aglomeraty o średnicy D_F wynoszącej 116.7 μm. Jednakże nadal pozostawały obecne w proszku drobne aglomeraty o średnicy około 20 do 50 μm (Rys. 45.f). Część dużych aglomeratów proszku utraciła także swój sferyczny kształt – często obserwowano aglomeraty o eliptycznym i spłaszczonym kształcie - współczynnik sferyczności obniżył wartość do 0.47 (Rys. 47).



Rys. 47. Zmiana parametru sferyczności mielonych proszków $Ti_{50}Ni_{25}Cu_{25}$ w zależności od czasu mielenia dla naważki 10g (20 - 100h) oraz 20g (140h).

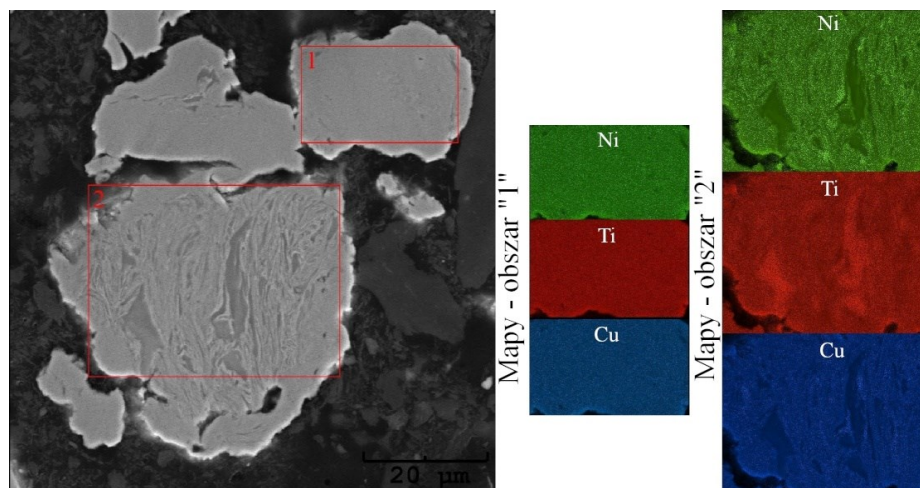
5.3.2. Wpływ czasu mielenia na homogenizację składu chemicznego oraz skład fazowy

Jedną z ważniejszych charakterystyk dla stopu $Ti_{50}Ni_{25}Cu_{25}$ był stopień homogenizacji składu chemicznego w zależności od czasu mielenia. Wyniki obserwacji mikroskopowych wraz ze zmierzonymi mapami rozkładu pierwiastków zamieszczono na rysunku 48.



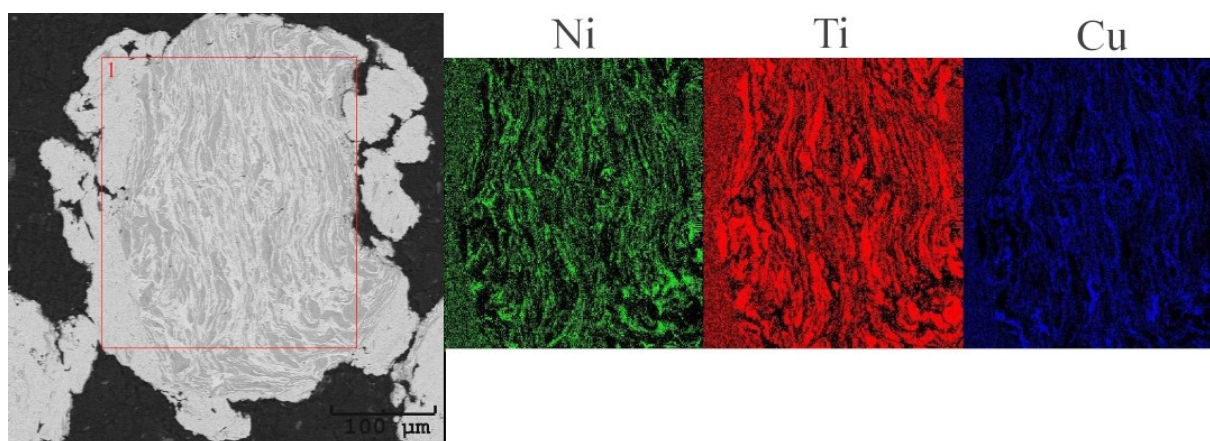
Rys. 48. Obrazy mikroskopowe obserwowane dla stopu $Ti_{50}Ni_{25}Cu_{25}$ z zaznaczonym obszarem pomiarowym map rozkładu pierwiastków.

W przypadku mielonego proszku $Ti_{50}Ni_{25}Cu_{25}$ (Rys. 48) po 10 godzinach mielenia (seria 1 - naważka 10g) widocznymi dominującymi obszarami są fazy bogate w pierwiastki stopowe Ti, Ni oraz Cu, wydłużenie czasu mielenia do 20 godzin powoduje widoczne rozdrobnienie tych obszarów, a także zwiększenie się obszarów o większym udziale wszystkich trzech pierwiastków stopowych. Wydłużenie czasu mielenia do 60 godzin doprowadziło do dalszego zwiększenia się obszarów o równomiernym rozkładzie wszystkich trzech pierwiastków stopowych. Przeciwnie, do tej sytuacji zmniejszyła się ilość obszarów, w których dominował jeden z pierwiastków stopowych. Dalsze wydłużenie czasu mielenia do 100 godzin skutkowało postępującą homogenizacją rozkładu pierwiastków na powierzchni aglomeratów. Jednakże nadal na obrazach obserwowanych, na przekrojach aglomeratów widoczne były przypadki obszarów, charakteryzujące się większą koncentracją jednego z pierwiastków stopowych. Przykład taki został przedstawiony na rysunku 49 - obszar oznaczony, jako "1" wykazuje homogeniczne rozłożenie pierwiastków na całej powierzchni, natomiast w obszarze "2" występują charakterystyczne rejony ze zwiększoną koncentracją pierwiastków stopowych - tytan reprezentuje największe z nich.



Rys. 49. Obraz mikroskopowy obserwowany dla zglądu aglomeratu proszku $Ti_{50}Ni_{25}Cu_{25}$ (naważka 20 g) mielonego przez 100 h z zaznaczonym obszarem pomiarowym mapy rozkładu pierwiastków.

Wpływ czasu mielenia w przypadku serii proszku o zwiększonej masie naważki do 20 g przebiegał w podobny sposób do wcześniej opisanego. Z tą różnicą, że jeszcze dla czasu mielenia 100 godzin obserwowane były obszary wzbogacone w jeden z pierwiastków stopowych. Przykład takich obrazów obserwowanych na przekrojach aglomeratów wraz ze zmierzonymi mapami rozkładu pierwiastków przedstawiono na rysunku 50. We wnętrzu ziaren widoczne były przede wszystkim pasma charakteryzujące się podwyższoną koncentracją tytanu. Pozostałe pasma uformowane zostały przede wszystkim z roztworu stałego niklu oraz miedzi. Ze względu na fakt, że oba pierwiastki mają zbliżone właściwości mechaniczne oraz mogą tworzyć roztwór stały w nieograniczonym zakresie stężeń, podczas pierwszych etapów mielenia dochodzi najpierw do ich stopowania. Dopiero w następnych etapach mielenia stop taki reaguje z tytanem prowadząc w końcowej fazie mielenia do składu chemicznego zbliżonego do namiarowego. Efekt ten był widoczny w obszarach zewnętrznych ziarna.

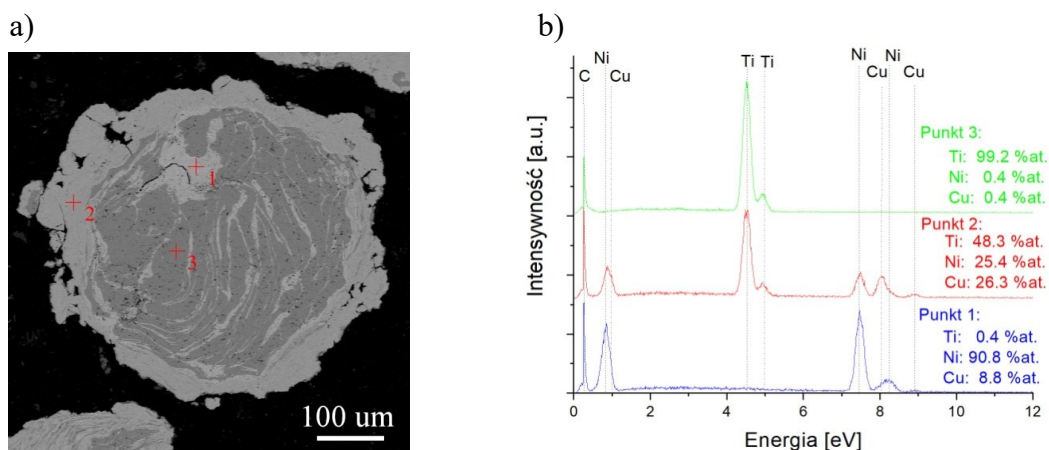


Rys. 50. Obraz mikroskopowy obserwowany dla zglądu aglomeratu proszku $Ti_{50}Ni_{25}Cu_{25}$ (naważka 20 g) mielonego przez 100 h z zaznaczonym obszarem pomiarowym mapy rozkładu pierwiastków.

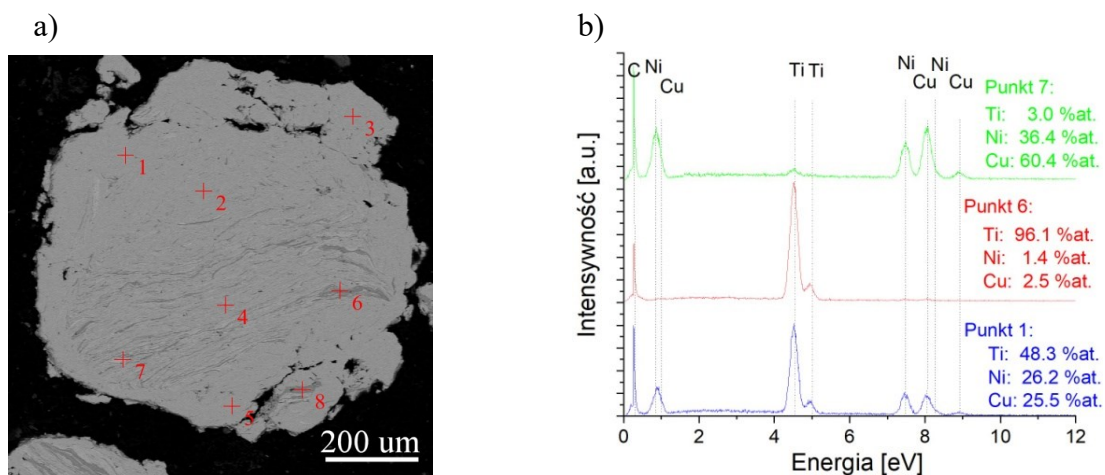
Prowadzone obserwacje mikroskopowe na przekrojach ziaren ujawniły dwa mechanizmy formowania się stopu. Pierwszych z nich polegał na stopowaniu zachodzącym pomiędzy drobnymi ziarnami. Wówczas podobnie jak dla stopu $Ti_{50}Ni_{50}$, tak i w tym stopie dochodzi do

utworzenia się roztworów stałych - przede wszystkim pomiędzy niklem a miedzią, które w dalszych etapach mielenia deformowane plastycznie łączą się w większe skupiska. W kolejnym etapie reagują z ziarnami roztworu stałego na bazie tytanu, które zdeformowane łączą się w ziarna o większych średnicach. W takich ziarnach dalsze dostarczanie energii podczas mielenia stwarza dogodne warunki do dyfuzji pierwiastków prowadząc do stopowania oraz ujednorodnienia składu chemicznego (Rys. 50).

Inny przypadek był obserwowany dla ziaren uformowanych z roztworu stałego na bazie tytanu, które podczas mielenia osiągnęły rozmiary kilkuset mikrometrów. Nawet przy długich czasach mielenia nie były w stanie rozpaść się na drobniejsze ziarna i pozostawały w tej formie do zakończenia mielenia. Z kolei uformowane ziarna stopu $Ti_{50}Ni_{25}Cu_{25}$ o składzie chemicznym zbliżonym do namiarowego ulegają adhezji tworząc warstwę na całej powierzchni sfery. Sytuacja taka była obserwowana w pojedynczych ziarnach - przykład przedstawiono na rysunku 51.a. Zmierzone składy chemiczne w punktach 1 i 3 potwierdzają utworzenie się roztworów stałych na bazie tytanu oraz niklu, natomiast warstwa otaczająca takie ziarno była złożona ze stopu $Ti_{50}Ni_{25}Cu_{25}$ o składzie chemicznym, zbliżonym do namiarowego (Rys. 51.b - punkt 2).



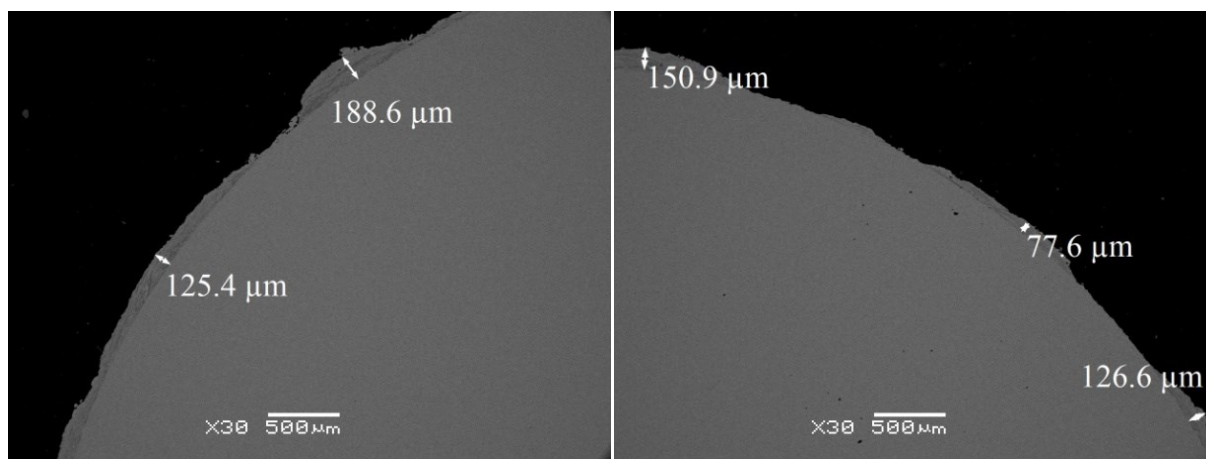
Rys. 51. Obraz mikroskopowy obserwowany dla zglądu aglomeratu proszku $Ti_{50}Ni_{25}Cu_{25}$ (naważka 20g) mielonego przez 120 h (a) z zaznaczonymi punktami, w których został przeprowadzony pomiar składu chemicznego (b).



Rys. 52. Obraz mikroskopowy obserwowany dla zglądu aglomeratu proszku $Ti_{50}Ni_{25}Cu_{25}$ (naważka 20 g) mielonego przez 140 h (a) z zaznaczonymi punktami, w których został przeprowadzony pomiar składu chemicznego (b).

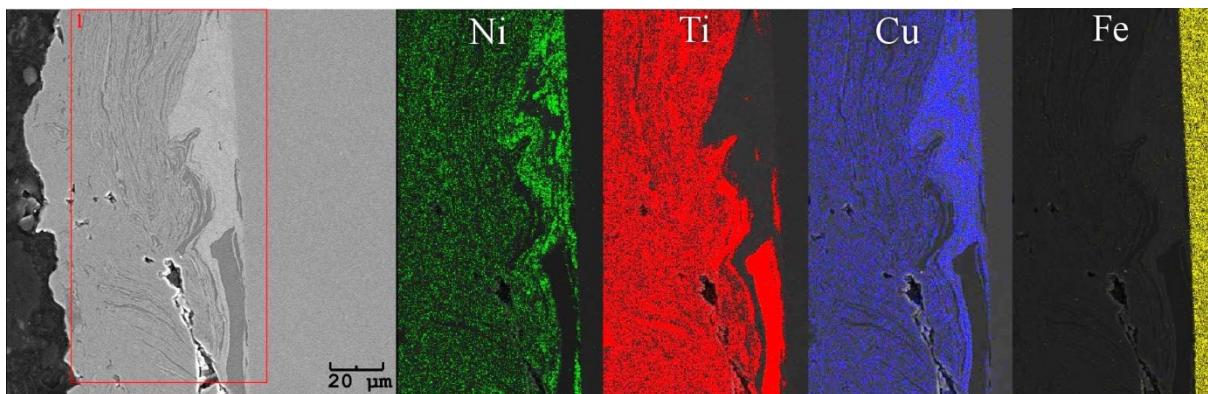
Wydłużenie czasu mielenia do 140 godzin spowodowało zmniejszanie się ilości takich pasm utworzonych przede wszystkim z roztworu tytanu. Jednakże, pomimo tak długiego czasu mielenia pozostawały one we wnętrzu utworzonych ziaren stopu. Przykład taki przedstawiono na rysunku 52.a. Zmierzony skład chemiczny w punktach 6 i 8 (Rys. 52.b) był zbliżony do siebie i potwierdzał obecność roztworu tytanu. Z kolei obszary o kontraście charakterystycznym dla punktu 7 były uformowane, z roztworu stałego nikiel-miedź. Pozostałe obszary, reprezentowane przez punkty pomiarowe od 1 do 5 wykazywały skład chemiczny zbliżony do namiarowego - charakterystyczny dla fazy ulegającej odwracalnej przemianie martenzytycznej (Rys. 52.b).

Opisane powyżej formowanie się ziaren na przestrzeni całego czasu mielenia bardzo dobrze oddały obserwacje mikroskopowe przeprowadzone na przekroju stalowej kuli. Zgład taki wykonano podobnie jak dla stopu $Ti_{50}Ni_{50}$. Przykładowe obrazy mikroskopowe (SEM) przekroju poprzecznego warstwy oraz stalowej kuli obserwowane w elektronach wstecznie rozproszonych przedstawiono na rysunku 53. Warstwy charakteryzowały się grubością od około 60 μm , aż po prawie 200 μm . Widoczne były miejsca, w których powierzchnia była wolna od takiej warstwy. Jednakże, jak wynikało z oględzin kul bezpośrednio po mieleniu, warstwy były obserwowane na całej powierzchni. Stąd ich brak mógł być spowodowany oderwaniem się w fragmentów podczas przygotowania zgładu.



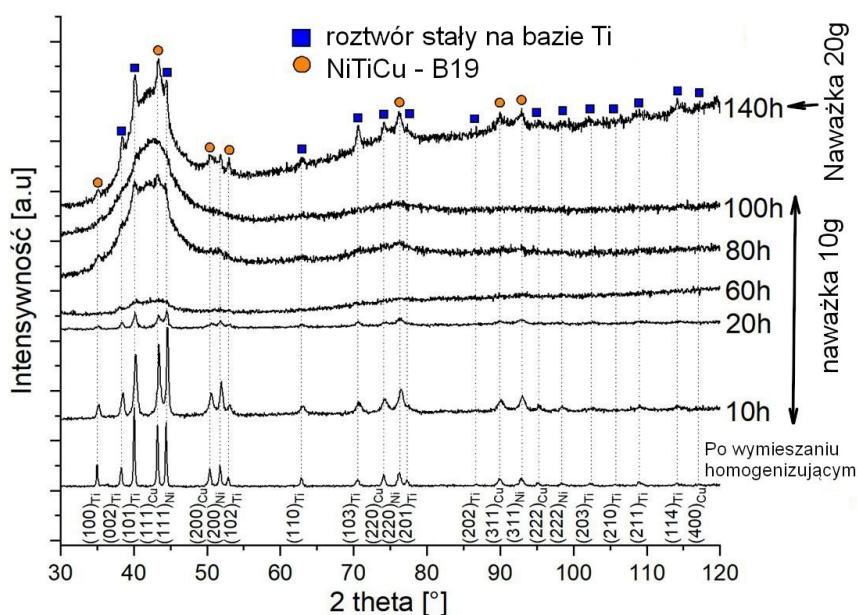
Rys. 53. Obraz mikroskopowy obserwowany dla przekroju stalowej kuli po 140 godzinach mielenia stopu $Ti_{50}Ni_{25}Cu_{25}$.

Szczegółowe obserwacje oraz koncentracje pierwiastków stopowych przedstawiono na rysunku 54. Obszary warstwy przylegające do kuli - powstające w pierwszych etapach mielenia - były utworzone z roztworu stałego na bazie tytanu oraz nikiel-miedź. W przypadku obszarów charakterystycznych dla roztworu stałego wytworzonego z pierwiastków Cu-Ni, ze względu na nieograniczoną rozpuszczalność jednego pierwiastka w drugim, w części ziaren raz miedź występowała w charakterze rozpuszczalnika, a w pozostałych rolę tę przejmował nikiel. Zewnętrzna warstwa, formująca się przy wydłużonych czasach mielenia, podobnie jak to miało miejsce w stopie $Ti_{50}Ni_{50}$ była utworzona z ziaren charakteryzujących się składem chemicznym zbliżonym do namiarowego.



Rys. 54. Obraz mikroskopowy obserwowany dla przekroju stalowej kuli po 140 godzinach mielenia stopu $Ti_{50}Ni_{25}Cu_{25}$ z zaznaczonym obszarem pomiarowym map rozkładu pierwiastków.

W celu przeanalizowania wpływu czasu mielenia na skład fazowy dla proszków na poszczególnych etapach mielenia zmierzono dyfraktogramy zarówno dla naważki 10 g oraz 20 g (Rys. 55). Ponadto dla celów porównania zmierzono dyfraktogram dla proszku po wymieszaniu homogenizującym. Posłużył on do identyfikacji fazowej roztworów stałych tworzących się na bazie pierwiastków stopowych. Przeprowadzona identyfikacja fazowa dyfraktogramów zmierzonych dla próbek mielonych od 10 godzin do 30 godzin wskazywała na tworzenie się roztworów stałych powstających na bazie pierwiastków stopowych. Podobnie jak dla stopu dwuskładnikowego, pierwsze efekty mechanicznego stopowania będące dowodem na



Rys. 55. Zestawienie dyfraktogramów zmierzonych dla próbek proszku $Ti_{50}Ni_{25}Cu_{25}$ po różnych czasach mielenia.

formowanie się prekursora fazy krystalicznej ulegającej odwracalnej przemianie martenzytycznej wystąpiły po 40 godzinach mielenia. Dowodem na to było pojawienie się na dyfraktogramach piku (charakterystycznego dla materiałów amorficzno-nanokrystalicznych) o zwiększonej szerokości połówkowej i położeniu w pozycji 2θ około 42° . W miarę dalszego wydłużenia czasu mielenia ilość tej fazy przybywała - natężenie tego piku zwiększało się, przy

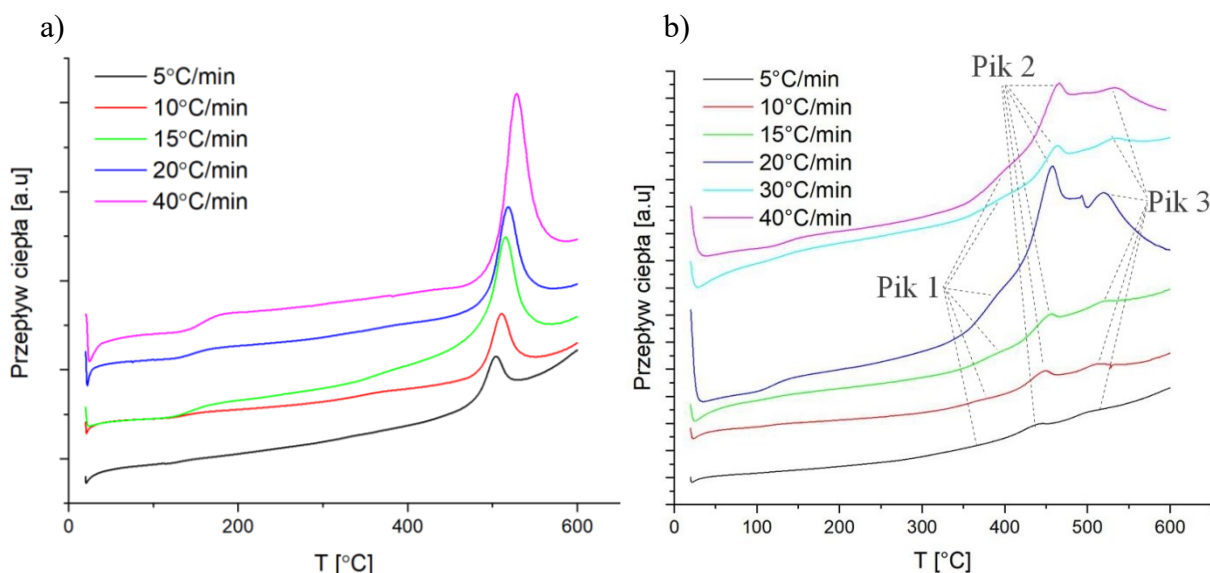
równoczesnym zmniejszaniu się ilości roztworów stałych - charakterystyczne dla nich linie dyfrakcyjne zanikały. Po 100 godzinach mielenia całość proszku była w postaci amorficzno-nanokrystalicznej.

Podobny charakter wykazywały proszki naważki 20 g przy czasach mielenia do 100 godzin. Wydłużenie czas do 140 godzin doprowadził do dalszego tworzenia się mieszaniny amorficzno-krystalicznej, niewielkiej ilości krystalicznego roztworu stałego na bazie tytanu - będącego prekursorem fazy równowagowej $Ti_2(Ni,Cu)$, jak również i wykrywania martensytu B19 (Rys. 55). Obecność roztworu tytanu wynikała, jak wykazano podczas analizy składu chemicznego, z "uwięzionych" ziaren obserwowanych na przekrojach ziaren nawet po czasie mielenia 140 godzin (Rys. 52- str. 61). Fakt krystalizacji zachodzący wewnątrz kontenera podczas mielenia został potwierdzony w wynikach przeprowadzonej analizy rozmiaru krystalitów i opublikowanych w pracy [122]. Analiza ta, wykonana dla czasów mielenia od 40 godzin do 100 godzin wykazała, że średni rozmiar krystalitów zmniejsza się z 15 nm do około 6 nm, natomiast przy wydłużonym czasie mielenia do 140 godzin krystality zwiększyły średnicę do około 10 nm [122]. Wzrost temperatury wewnątrz kontenera i/lub wydłużony czas mielenia musiały być powodem do zwiększenia się średnicy krystalitów oraz zapewniły odpowiednie warunki do krystalizacji niewielkiej objętości proszku - która utworzyła krystaliczną fazę ulegającą przemianie martensytycznej. W tym przypadku był to martensyt o sieci rombowej B19. W stopach TiNiCu o zawartości miedzi powyżej 20 %at. przemiana martensytyczna zachodzi jednostopniowo pomiędzy fazą macierzystą o strukturze typu B2, a martensytem rombowym B19. Stąd obecność na dyfraktogramach linii dyfrakcyjnych, charakterystycznych dla martensytu B19, potwierdziła przypuszczenie wynikające z analizy składu chemicznego. W przypadku zawartości miedzi niższej niż 15 %at. na dyfraktogramach byłyby widoczne linie charakterystyczne dla martensytu o sieci krystalicznej jednoskośnej B19'.

5.3.3. Krystalizacja stopu $Ti_{50}Ni_{25}Cu_{25}$

Kolejnym etapem badań nad wysokoenergetycznie mielonym stopem $Ti_{50}Ni_{25}Cu_{25}$ była analiza procesu krystalizacji. W pierwszej kolejności zmierzono termogramy DSC dla stopu przygotowanego z naważki 10 g oraz 20 g. Krystalizację przeprowadzono *in-situ* w kalorymetrze DSC podczas pomiaru, który polegał na nagraniu próbki z temperatury pokojowej do 600°C z różnymi prędkościami grzania. Wyniki zestawiono na rysunku 56. W przypadku stopu przygotowanego z naważki 10 g i mielonego przez 100 godzin krystalizacja zachodzi jednostopniowo w zakresie od 485°C do 545°C (Rys. 56.a), natomiast w przypadku stopu przygotowanego z naważki 20 g jej przebieg jest wielostopniowy i zachodzi od 350°C do prawie 580°C (Rys. 56.b). Temperatura pików krystalizacji T_p wyznaczona dla stopu mielonego przez 100 godzin zmienia się w zależności od prędkości grzania od 504,3°C (5°C/min.) do 529,6°C dla prędkości grzania 40°C/min. Konsekwentnie do tego trendu zwiększyła się również entalpia krystalizacji z 72 do 79 J/g.

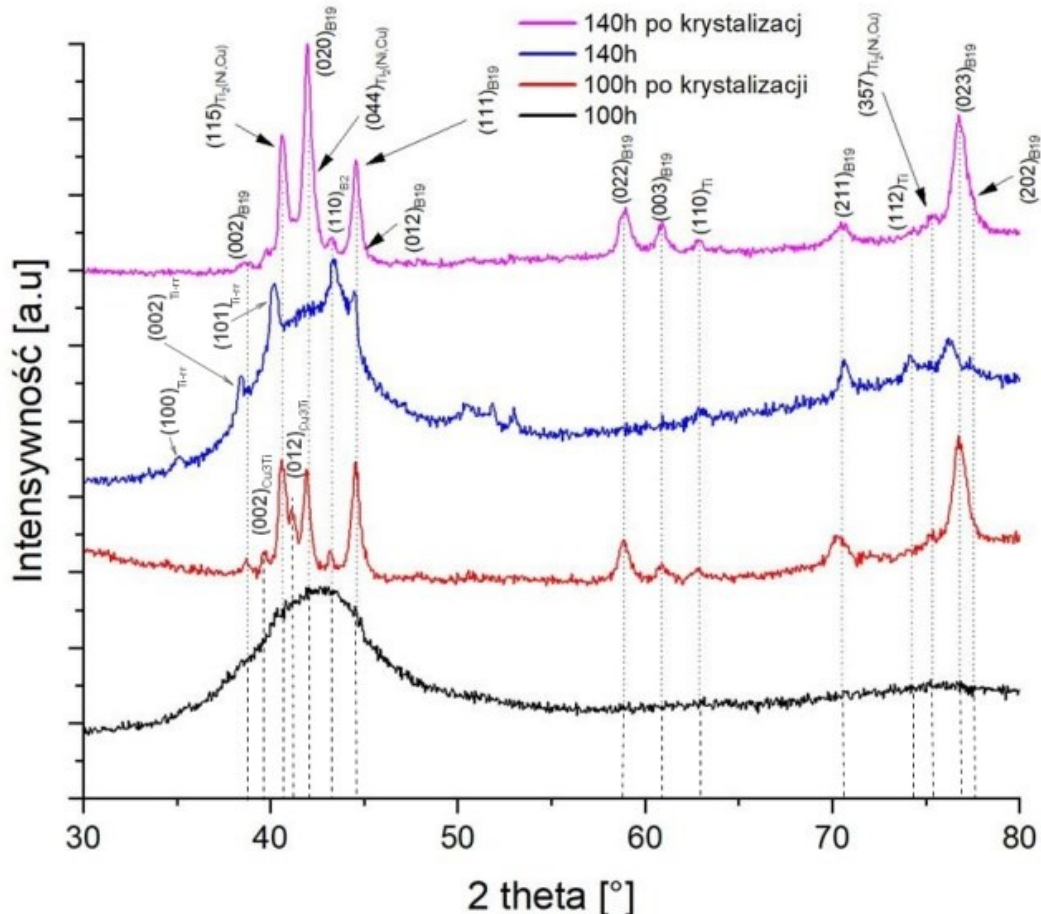
Zwiększenie naważki do 20 g oraz wydłużenie czasu mielenia stopu $Ti_{50}Ni_{25}Cu_{25}$ do 140 godzin doprowadziło, podczas nagrzewania proszku do 600°C, do wystąpienia wieloetapowej krystalizacji (Rys. 56.b). Poszczególne etapy krystalizacji oznaczono odpowiednio: "Pik 1",



Rys. 56. Termogramy zmierzone, z różnymi prędkościami nagrzewania, dla stopu $Ti_{50}Ni_{25}Cu_{25}$ mielonego przez a) 100 oraz b) 140 godzin.

"Pik 2" oraz "Pik 3". Dla prędkości grzania od $5^{\circ}C/min$. do $15^{\circ}C/min$. pik ten jest zaledwie rozróżnialny od tła, natomiast przy prędkościach wyższych jego intensywność wzrasta. Prawdopodobnie jest on związany z anihilacją defektów strukturalnych występujących w krystalitach o rozmiarach $6 \mu m$ [120]. Proces ten nie wymaga aż tak wysokiej energii jak sama krystalizacja obszarów amorficznych. Dla pik 2 proces krystalizacji związany z efektem cieplny pik 2 zachodzi w zakresie od $435^{\circ}C$ dla prędkości $5^{\circ}C/min$ do $459^{\circ}C$ przy prędkości grzania $40^{\circ}C/min$, a T_p zmieniała wartość od $413^{\circ}C$ do $489^{\circ}C$. Konsekwentnie do wcześniej opisywanych wyników dla stopu $Ti_{50}Ni_{50}$, pik ten jest związany z krystalizacją fazy ulegającej przemianie martenzytycznej - w tym przypadku jest to martenzyt B19. Jego obecność w stopie została potwierdzona wynikami identyfikacji fazowej (Rys. 57), które opisano w następnych akapitach tego rozdziału. W przypadku pik 3 wartość T_p dla prędkości grzania $5^{\circ}C/min$ wynosiła $502^{\circ}C$ i wraz ze wzrostem prędkości do $40^{\circ}C/min$ wzrosła do $530^{\circ}C$. Prawdopodobnie ten efekty cieplny był związany z powstaniem fazy $Ti_2(Ni,Cu)$. Zgodnie z opisem i dyskusją wyników identyfikacji fazowej podstawienie atomów miedzi w zamian za nikiel w tej fazie mogło wywołać powstanie naprężeń lokalnych związanych z kontrakcją sieci krystalicznej. W konsekwencji obszary tej fazy wymagały dostarczenia większej energii do wystąpienia krystalizacji. W przeciwieństwie do stopu $Ti_{50}Ni_{50}$, w stopie $Ti_{50}Ni_{25}Cu_{25}$ nie zidentyfikowano fazy równowagowej Ni_3Ti , która mogłaby dać efekt związany z wystąpieniem pik 3.

W celu zidentyfikowania faz powstających w wyniku krystalizacji dla próbek wygrzewanych w $600^{\circ}C$ zmierzono dyfraktogramy - wynik pomiaru zestawiono wraz z dyfraktogramami dla proszków przed krystalizacją na rysunku 57. Pierwszym widocznym rezultatem krystalizacji był kompletny zanik pik charakterystycznego dla mieszaniny amorficzno-nanokrystalicznej. Fakt ten oznaczał, że całość fazy amorficznej przeszła w stan krystaliczny, natomiast nanokrystaliczne ziarna obecne w mieszaninie zwiększyły rozmiar.

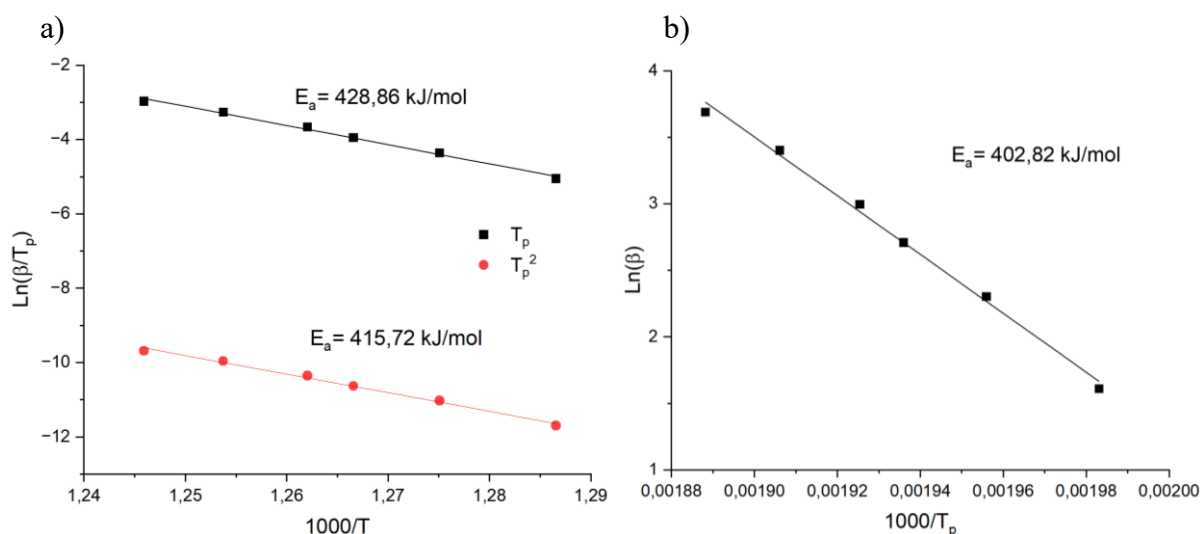


Rys. 57. Zestawienie dyfraktogramów zmierzonych dla stopu $Ti_{50}Ni_{25}Cu_{25}$ mielonego przez 100 oraz 140h przed i po krystalizacji w $600^{\circ}C$.

Dla naważki 10 g (100h) w wykrystalizowanym proszku zidentyfikowano: Cu_3Ti (nr kartoteki ICDD PDF-4: 00-007-0108), niewielką ilość martenzytu B19 oraz fazy $Ti_2(Ni,Cu)$. Ze względu na brak kartoteki w bazie danych dla martenzytu B19 identyfikację przeprowadzono na podstawie wyliczonego dyfraktogramu korzystając z danych krystalograficznych tej fazy opisanych w [123]. W przypadku fazy $Ti_2(Ni,Cu)$ - posłużono się pomocniczą kartoteką, charakterystyczną dla fazy Ti_2Ni - 01-072-0442. Podczas obserwacji mikroskopowych oraz z wykonanych pomiarów składów chemicznych - stwierdzono obecność dwóch rodzajów obszarów wzbogaconych w tytan zróżnicowanych pod względem zawartości tego pierwiastka. Jedne z obszarów zawierały powyżej 90 %at. Ti z pozostałym udziałem miedzi oraz niklu i były to roztwory stałe na bazie tytanu. Drugi z tych obszarów charakteryzował się zawartością około 60 %at. do 67 %at. tytanu - konsekwentnie - pozostałą część stanowiły udziały niklu oraz miedzi. Taki skład chemiczny sugerował, że faza ta została utworzona na podstawie Ti_2Ni , w której część atomów niklu została zastąpiona atomami miedzi - tworząc $Ti_2(Ni,Cu)$. Wiedząc, że promień atomowy miedzi jest mniejszy od promienia atomowego niklu spodziewano się zmniejszenia parametru sieci krystalicznej w $Ti_2(Ni,Cu)$ w stosunku do Ti_2Ni . Z uwagi na fakt, że komórka elementarna fazy Ti_2Ni krystalizuje w układzie regularnym oczekiwano, że położenia wszystkich refleksów fazy $Ti_2(Ni,Cu)$ zostaną przesunięte w stronę niższych kątów 2θ . Założenie to było słuszne - po przesunięciu linii wzorca 01-072-0442 o kąt około 0.4° stronę niższy wartości - zmierzone linie dyfrakcyjne nałożyły się na linie wzorca.

Wykryształizowany stop, przygotowany z naważki 20 g będącej po mieleniu przez 140 godzin, również nie wykazywał obecności charakterystycznego dla mieszaniny amorficzno – nanokrystalicznej poszerzonego piku z pozycją około 42°. Ponadto, obserwowany bezpośrednio po mieleniu, roztwór stały na bazie tytanu był również nieobecny w wykryształizowanym stopie. Zidentyfikowanymi fazami były: martenzyt o strukturze B19 o strukturze rombowej oraz faza $Ti_2(Ni,Cu)$. Do identyfikacji tych faz zastosowano procedurę opisaną powyżej.

Podobnie jak to miało miejsce dla stopu dwuskładnikowego $Ti_{50}Ni_{50}$ również dla $Ti_{50}Ni_{25}Cu_{25}$ przeprowadzono analizę procesu krystalizacji. Najpierw analizie poddano termogramy zmierzone w zależności od prędkości grzania dla stopu przygotowanego z naważki 10 g mielonego 100 godzin. Na tej podstawie wyznaczono energię aktywacji krystalizacji metodami Kissingera (Rys. 58.a) oraz Ozawy (Rys. 58.b).

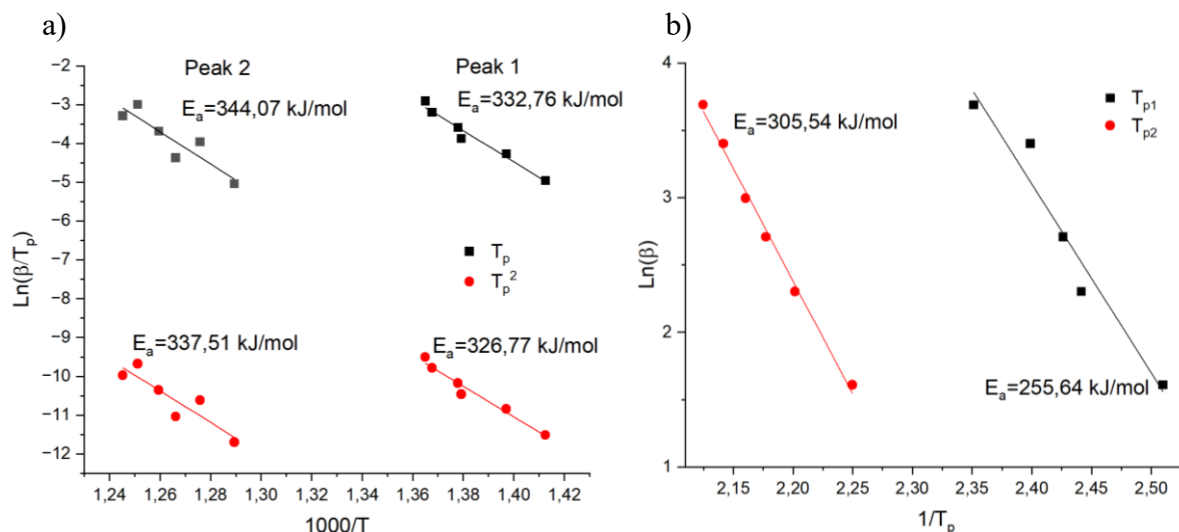


Rys. 58. Wykresy zależności $\ln(\beta/T_p)$ od $1/T$ dla metody a) Kissingera oraz b) Ozawy, dla stopu $Ti_{50}Ni_{25}Cu_{25}$ mielonego przez 100 godzin.

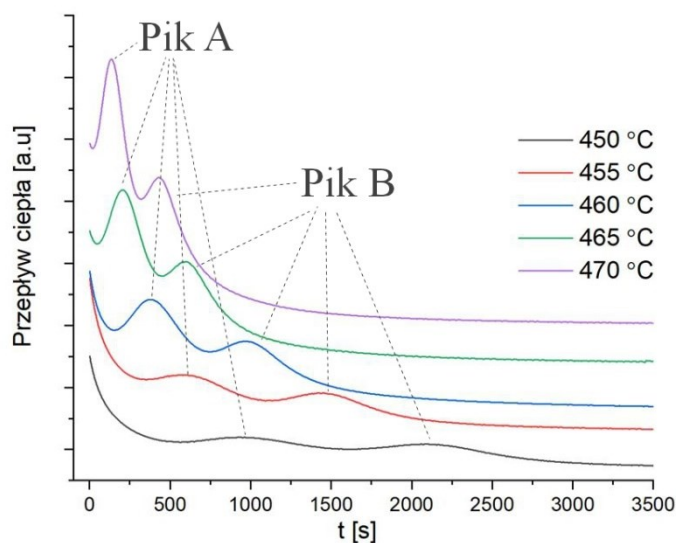
Wyliczone wartości E_a wyniosły odpowiednio 428.9 kJ/mol oraz 415.7 kJ/mol. W przypadku obliczeń wykonanych metodą Ozawy wartość E_a wyniosła 402.8 kJ/mol. Wyniki uzyskane z obu metod są porównywalne między sobą. Jednakże, w stosunku do danych opublikowanych w literaturze [118,124,125] zarówno wartości T_p oraz E_a były wyższe. Powodem takiego zachowania może być fakt, że stosowane własne parametry wysokoenergetycznego mielenia wprowadziły o wiele wyższe naprężenia wewnętrzne w porównaniu do innych metod takich jak melt-spinning [125], czy w przypadku mechanicznego stopowania o prowadzonego przy krótszych czasach mielenia [124].

Podobnie dla stopu wytworzonego z naważki 20 g mielonego 140 godzin ze zmierzonych termogramów zostały obliczone wartości energii aktywacji E_a , metodami Kissinger'a oraz Ozawy (Rys. 59). Ze względu na niską entalpię piku 1 w obliczeniach uwzględniono jedynie pik 2 oraz pik 3. Wartości E_a dla piku 2 wyniosły kolejno 332.8 kJ/mol i 326.8 kJ/mol, wg. metod T_p oraz T_p^2 Kissinger'a, oraz 255.6 kJ/mol metodą Ozawy. Dla piku 3 otrzymano następujące wartości E_a – 344.1 kJ/mol oraz 337.5 kJ/mol, z metody Kissinger'a (T_p oraz T_p^2). Dla metody Ozawy wartość E_a wyniosła 305.5 kJ/mol. Wartości te w obu przypadkach są znacząco niższe niż w przypadku stopu mielonego przez 100 godzin. Możliwym wyjaśnieniem takiego obniżenia

wartości energii wymaganej do zapoczątkowania procesu krystalizacji jest wzrost średniej wielkości krystalitów do około 6 nm oraz obniżenie naprężeń wewnętrznych wynikających z wydłużonego czasu mielenia [122].



Rys. 59. Energia aktywacji krystalizacji dla proszku $Ti_{50}Ni_{25}Cu_{25}$ mielonego przez 140 godzin, wyznaczona metodą Kissingera oraz Ozawy.



Rys. 60. Zestawienie termogramów zmierzonych podczas izotermicznego wygrzewaniu stopu $Ti_{50}Ni_{25}Cu_{25}$ mielonego przez 100 godzin (naważka 10g).

Kolejnym etapem analizy procesu krystalizacji było wyznaczenia współczynnika n oraz krzywych dynamiki krystalizacji. Ze względu na złożoność procesu krystalizacji występującego w stopie wytworzonym z naważki 20 g mielonym 140 godzin, analizę taką przeprowadzono jedynie dla proszku naważki 10 g (mielonego przez 100 h). Obliczenia przeprowadzono na podstawie termogramów zmierzonych podczas izotermicznego wygrzewania stopu w zadanej temperaturze od 450°C do 470°C - wyniki zestawiono na rysunku 60. Bez względu na zastosowaną temperaturę oraz czas wygrzewania proces ten przebiegał dwuetapowo - piki na termogramach oznaczono "Pik A" - pierwszy etap oraz "Pik B" - drugi etap. W celu wyjaśnienia, który z etapów związany jest z powstawaniem wykrystalizowanych faz - przeprowadzono następującą analizę.

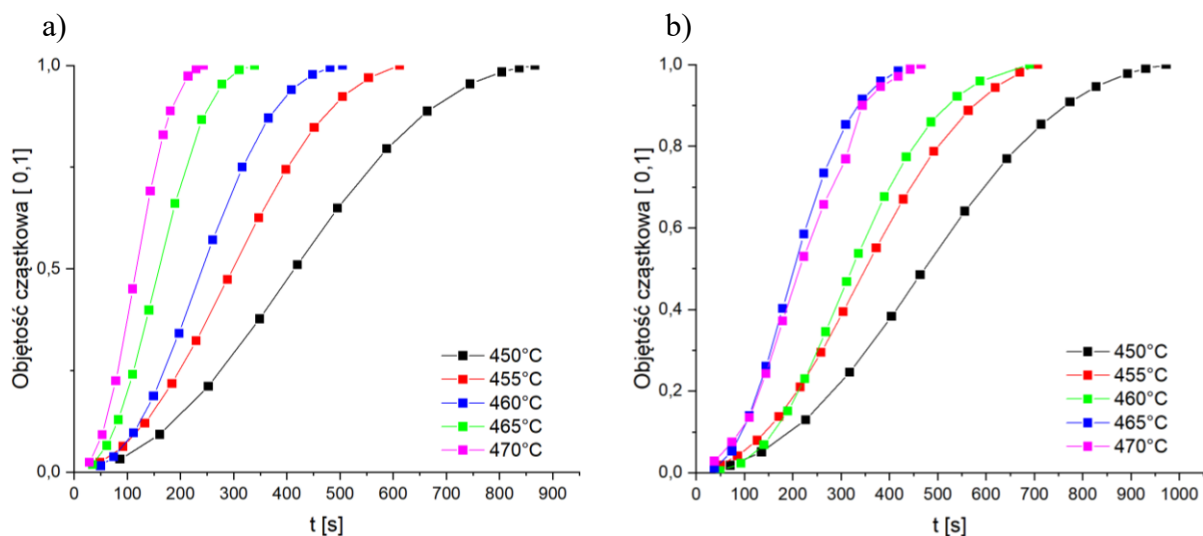
Zgodnie z wynikami analizy składu fazowego dominującymi fazami po krystalizacji dla stopu o naważce 10 g mielonego 100 godzin były przede wszystkim nanoziarna martenzytu B19 oraz fazy równowagowej $Ti_2(Ni,Cu)$. Wyniki te zostały potwierdzone badaniami z zastosowaniem wysokorozdzielczej mikroskopii elektronowej [122]. Ponadto, rentgenowska analiza strukturalna wykazała obecność Cu_3Ti . Jednakże linie dyfrakcyjne tej fazy charakteryzowały się bardzo niskim natężeniem. Przeprowadzone badania mikroskopowe nie potwierdziły jej obecności. Wyniki te wskazują na niewielki udział ilościowy tej fazy w stopie. Stąd można sądzić, że wystąpiła ona lokalnie, w niewielkiej objętości, która jak wcześniej wykazywano mogła zostać "uwięziona" podczas mielenia. Powyższe fakty stanęły u podstawy do przyjęcia w dalszych rozważaniach mechanizmu procesu krystalizacji z udziałem martenzytu B19 oraz fazy $Ti_2(Ni,Cu)$.

Pomiary termogramów wykonane z różnymi prędkościami (Rys. 56) wskazywały, że w zakresie temperatury od $500^{\circ}C$ do $550^{\circ}C$ całość stopu ulega jednostopniowej krystalizacji. W przypadku krystalizacji dwuskładnikowego stopu $Ti_{50}Ni_{50}$, w którym po krystalizacji były obecne dwie fazy (B2 oraz Ti_2Ni) - proces krystalizacji charakteryzował się jednostopniowym przebiegiem zachodzącym w o wiele węższym zakresie temperatury. W przeciwieństwie do tego, na izotermicznych termogramach piki te charakteryzowały się większym zakresem temperaturowym w stosunku do zmierzonych dla stopu $Ti_{50}Ni_{25}Cu_{25}$. Pozwala to sądzić, że w przypadku izotermicznego wygrzewania dwuskładnikowego stopu procesy krystalizacji obu faz, zależne od czasu, nakładały się na siebie powodując zwiększenie całego zakresu pików termiczny. W przypadku stopu $Ti_{50}Ni_{25}Cu_{25}$ pliki te były wyraźnie rozgraniczone. Stąd do dalszych analiz przyjęto, że pierwszy pik A związany był z powstawaniem fazy ulegającej przemianie martenzytycznej - martenzytu B19, natomiast drugi z uformowaniem fazy równowagowej $Ti_2(Ni,Cu)$. Taka kolejność powstawania faz ma swoje umocowanie we wcześniej przeprowadzonej dyskusji wyników dla dwuskładnikowego stopu $Ti_{50}Ni_{50}$.

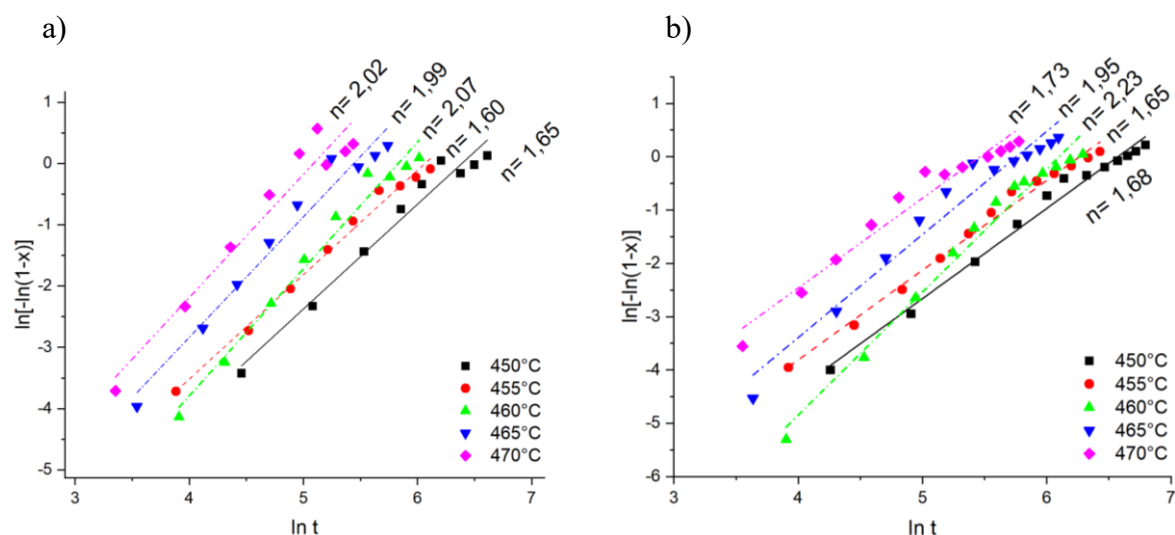
Z analizy termogramów wynikało, że maksymalny czas po którym próbka wykrytaliowała w temperaturze $450^{\circ}C$ nie przekroczył 1000 s. Pierwsza z faz (martenzyt B19) wykrytaliowała w tej temperaturze po czasie około 800 sekund, natomiast druga $Ti_2(Ni,Cu)$ po około 980 s. Czasy przy których wystąpił pik termiczny, przyjęte do obliczeń, wynosiły odpowiednio 867 s (Pik A) oraz 973 s (Pik B) (Rys. 61). Zwiększenie temperatury izotermicznego wygrzewania do $470^{\circ}C$ przyspieszyło proces krystalizacji i przyczyniło się do skrócenia czasów, po którym fazy związane z poszczególnymi etapami procesu były już wykrytaliowane. Odpowiednio do tego, czas, dla których występował efekt termiczny skróciły się do 230 s (Pik A) oraz 405 s (Pik B) (Rys. 61).

Na podstawie uzyskanych wyników, stosując wzór (5), wyznaczono parametr Avrami'ego n (Rys. 62). Dla martenzytu B19 (pik A) zaobserwowano stopniowy wzrost współczynnika n od wartości 1.65 do 2.02 wraz ze wzrostem temperatury wygrzewania ($450^{\circ}C$ - $455^{\circ}C$). Jeżeli parametr n przybiera wartości z zakresu od 1 do 2 przyjmuje się, że mechanizm krystalizacji jest kontrolowany dyfuzją objętościową o wzroście jedno-osiowym. Od temperatury $460^{\circ}C$ współczynnik n przyjmował wartości bliższe 2 - od 1.99 do 2.07, co wskazuje na dwu-osiowy wzrost ziaren. Ponadto w wartościach $\ln[-\ln(1-x)]$ zauważalne są fluktuacje występujące pod koniec procesu krystalizacji. Na podstawie wyników opublikowanych w pracy [126] można

przyjąć, że ich obecności może być związana z nierównomiernym rozmieszczeniem centrów krystalizacji na wskroś objętości mielonego proszku.



Rys. 61. Charakterystyki dynamiki krystalizacji stopu $Ti_{50}Ni_{25}Cu_{25}$ mielonego przez 100h mielonego przez 100h wyznaczone dla zastosowanych temperatur wygrzewania izotermicznego.



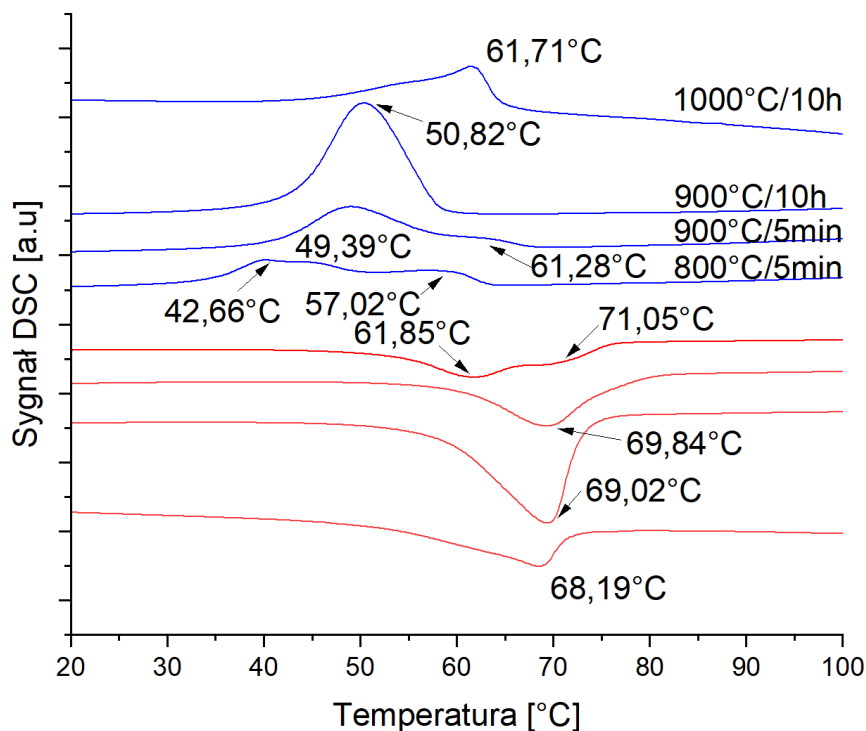
Rys. 62. Wykres zależności $\ln[-\ln(1-x)]$ od $\ln(t)$ dla stopu $Ti_{50}Ni_{25}Cu_{25}$ mielonego przez 100h wykreślony dla pików A (a) oraz B II (b)

W przypadku krystalizacji fazy $Ti_2(Ni,Cu)$ również obserwowane odchylenia wartości parametru n pojawiły się przy wyższych wartościach temperatury wygrzewania. Wartości n dla temperatury: 450°C, 455°C oraz 470°C wyniosły kolejno 1,68, 1,65 oraz 1,73 – co wskazuje na wystąpienie dyfuzji objętościowej przy jedno-osiowym rozroście ziaren. Dla temperatury 460°C oraz 465°C, współczynnik n przyjmował wartości 1,99 oraz 2,07. W tym przypadku wystąpił dwu-osiowy rozrost obszarów krystalicznych.

5.3.4. Wpływ parametrów spiekania na przebieg przemiany martenzytycznej

Kolejnym etapem analizy było wyznaczenie optymalnych warunków spiekania wyprodukowanego stopu. Korzystając ze wspomnianych wcześniej odnośników literaturowych

dotyczących wytwarzania stopu $Ti_{50}Ni_{25}Cu_{25}$ metodą metalurgii proszków wybrano następujące parametry spiekania: 800°C i 900°C - czas 5min, 900°C oraz 1000°C i czas 10h. Spiekanie zostało przeprowadzone w piecu próżniowym. Dla tak przygotowanych stopów zmierzono termogramy w zakresie temperatury od -120°C do 120°C. Termogramy zestawiono na rysunku 63, natomiast wyznaczone wartości temperatur charakterystycznych przemiany martenzytycznej zestawiono w tabeli 2. Dla każdej z temperatur spiekania zaobserwowano wystąpienie odwracalnej przemiany martenzytycznej.



Rys. 63. Wpływ parametrów spiekania na przemianę martenzytyczną w proszku $Ti_{50}Ni_{25}Cu_{25}$ mielonym przez 140h.

Tabela 2. Temperatury charakterystyczne przemiany martenzytycznej wyznaczone dla spiekane go stopu $Ti_{50}Ni_{25}Cu_{25}$ mielonego przez 140h.

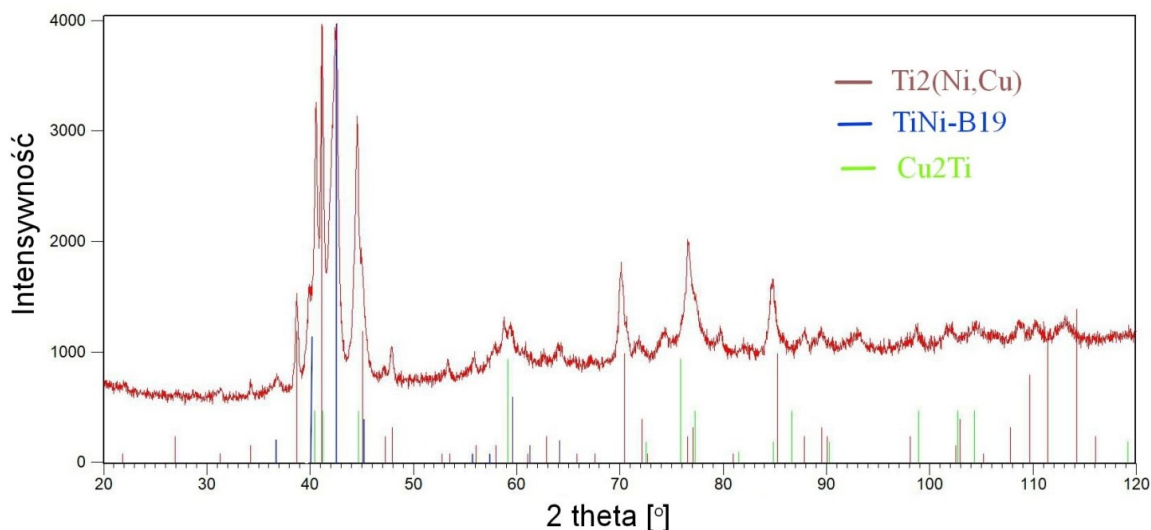
Temperatury charakterystyczne przemiany martenzytycznej [°C]	Parametry spiekania			
	800°C/10h	900 C/5 min.	900°C/10h	1000°C/10h
M_s	67,33	70,16	61,16	68,60
M_{p1}	57,02	61,28	50,82	61,71
M_{p2}	42,66	42,66	-	-
M_{p3}	33,48	29,66	36,33	40,00
M_f	46,16	52,66	49,16	41,33
A_s	61,85	69,84	69,02	68,19
A_{p1}	71,05	-	-	-
A_{p2}	79,16	82,16	78,66	74,66
A_f	67,33	70,16	61,16	68,60

W przypadku spiekania w temperaturze 800°C przez 5 min., zauważalne jest występowanie dwóch pików, zarówno podczas chłodzenia jak i grzania stopu. Przemiana zaszła dwuetapowo w efekcie wystąpienia niejednorodności składu chemicznego. Obszary różniące się niewielką

zawartością pierwiastków (zwłaszcza miedzi i/lub tytanu - około 1 %at.) ulegały przemianie w różnych zakresach temperatury. Dla obszarów o wyższej zawartości miedzi przemiana zachodzi w wyższej temperaturze (piki 61.3°C oraz 71.1°C), natomiast dla niższej zawartości miedzi przemianę charakteryzują piki 42.7°C oraz 61.9°C - rozmieszczone odpowiednio na krzywych chłodzenia i grzania (Tabela 2). Zwiększenie temperatury spiekania do 900°C i tym samym czasie spiekania poprawiło homogenizację składu chemicznego. Do fazy ulegającej odwracalnej przemianie martenzytycznej przedyfundowało więcej miedzi i/lub tytanu - stąd na termogramach obserwowano wyższe temperatury charakterystyczne przemiany martenzytycznej.

Dla próbki spieczonej w 900°C i wydłużonym czasie do 10 godzin na termogramach zaobserwowano tylko po jednym pikie zarówno na krzywej chłodzenia oraz grzania. Oznaczało to, że faza ulegająca przemianie martenzytycznej pod względem składu chemicznego jest homogeniczna. Stąd przemiana zaszła jednostopniowo. Wyznaczone temperatury charakterystyczne przemiany były typowe dla sekwencji B2↔B19. Podwyższenie temperatury spiekania do 1000°C przy czasie 10 godzin również wpłynęło korzystnie na dyfuzję pierwiastków stopowych do fazy ulegającej przemianie martenzytycznej. Konsekwencją był wzrost temperatur charakterystyczny przemiany (Tabela 2). Z tego punktu przebiegu przemiany martenzytycznej oraz temperatur charakterystycznych można było wyciągnąć wniosek, że korzystnymi parametrami spiekania są temperatura nie niższa niż 900°C i czas - 10 godzin.

Dla stopu spiekanego w 900°C przez 10 godzin, zmierzono dyfraktogram i przeprowadzono analizę fazową (Rys. 64). Uzyskane wyniki wskazywały, że stop składa się z fazy ulegającej przemianie występującej w postaci martenzytu B19, oraz dwóch faz równowagowych: $Ti_2(Ni,Cu)$ i Cu_3Ti .

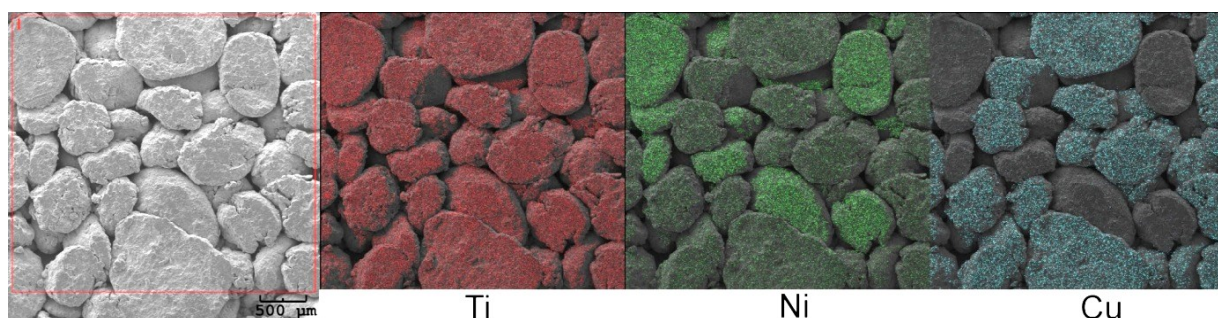


Rys. 64. Dyfraktogram stopu $Ti_{50}Ni_{25}Cu_{25}$ mielonego przez 140 godzin i spiekanego w 900°C przez 10h, poddany dopasowaniu metodą Rietvelda.

5.4. Kompozyt Hybrydowy $Ti_{50}Ni_{50}/Ti_{50}Ni_{25}Cu_{25}$

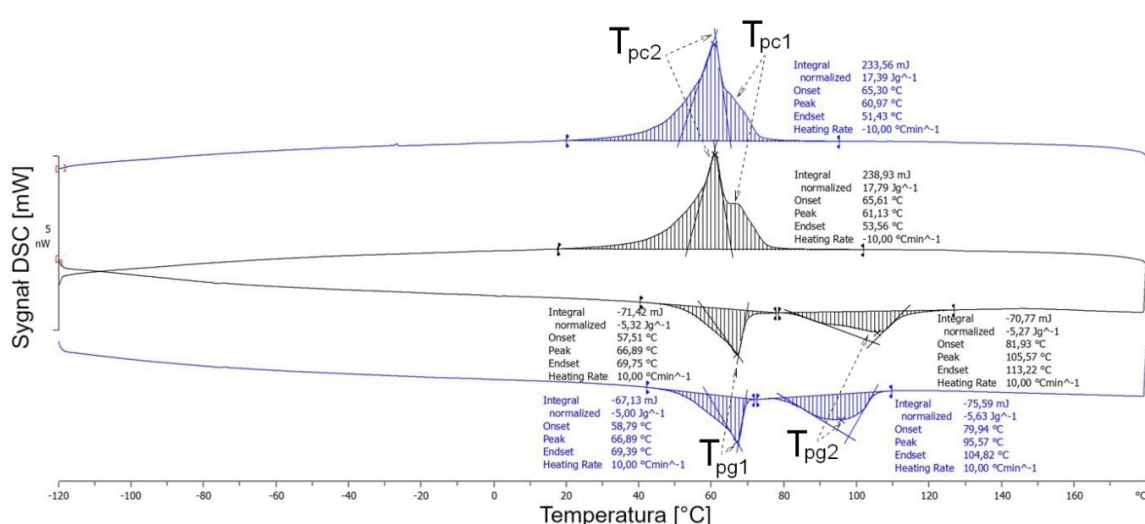
5.4.1. Charakterystyka struktury oraz przebiegu przemiany martenzytycznej wytworzonego kompozytu hybrydowego

W celu uformowania kompozytu hybrydowego $Ti_{50}Ni_{50}/Ti_{50}Ni_{25}Cu_{25}$ wytworzone proszki obu stopów zmieszano w stosunku masowym 1:1 i wykonano wypraskę (rozdział 4.1 - str. 36). Obserwowane obrazy mikroskopowe oraz mapy rozkładu pierwiastków zmierzone na powierzchni wypraski potwierdzają przypadkowe rozmieszczenie ziaren obu stopów (Rys. 65). Kierując się wynikami uzyskanymi z poprzednich badań, wypraskę spieczono w piecu próżniowym ($2 \cdot 10^{-5}$ Pa) stosując następujące parametry spiekania: temperatura $1000^{\circ}C$ oraz czas 15 godzin.



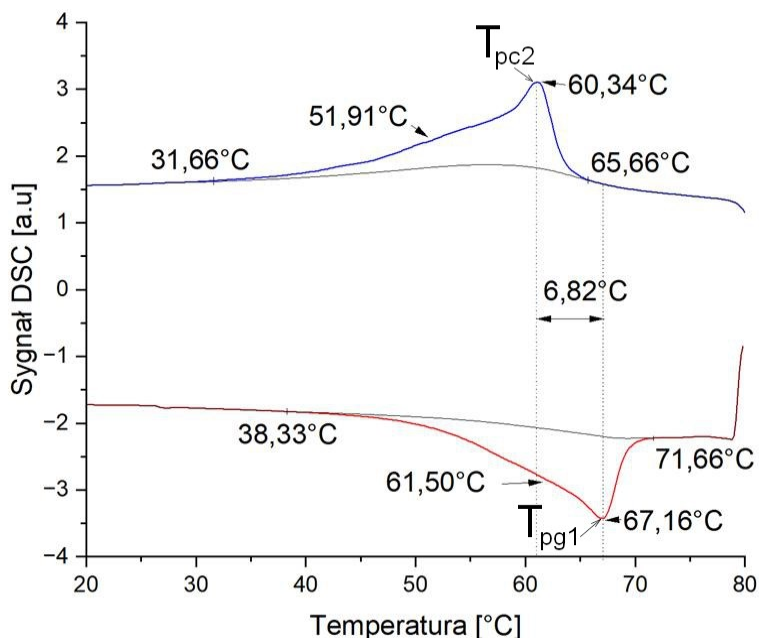
Rys. 65. Obraz mikroskopowy powierzchni wypraski stopu hybrydowego $Ti_{50}Ni_{50}/Ti_{50}Ni_{25}Cu_{25}$ z zaznaczonym obszarem pomiarowym mapy rozkładu pierwiastków

Dla przygotowanych próbek zmierzono termogramy w zakresie temperatury od $-120^{\circ}C$ do $120^{\circ}C$ z prędkością grzania/chłodzenia $10^{\circ}/min$. W celu potwierdzenia powtarzalności przemiany wykonano dwa cykle pomiarowe, a wyniki zestawiono na rysunku 66. Na krzywych DSC zmierzonych podczas chłodzenia występowały dwa piki, które nakładały się na siebie T_{pc1} i T_{pc2} , natomiast na krzywych grzania piki były wyraźnie odseparowane (T_{pg1} i T_{pg2}).



Rys. 66. Zmierzone termogramy dla spieczonego kompozytu hybrydowego $Ti_{50}Ni_{50}/Ti_{50}Ni_{25}Cu_{25}$.

W celu identyfikacji i przypisania poszczególnych pików do konkretnej przemiany występującej w ziarnach stopu $Ti_{50}Ni_{50}$, oraz $Ti_{50}Ni_{25}Cu_{25}$ termogram zmierzono w zakresie temperatury od $20^{\circ}C$ do $80^{\circ}C$ z prędkością $10^{\circ}/min$. Pomiar rozpoczęto w temperaturze $80^{\circ}C$, po czym próbkę schłodzono do temperatury $20^{\circ}C$, następnie podczas grzania pomiar powtórzono w zakresie od $20^{\circ}C$ do $80^{\circ}C$. Wynik przedstawiono na rysunku 67.

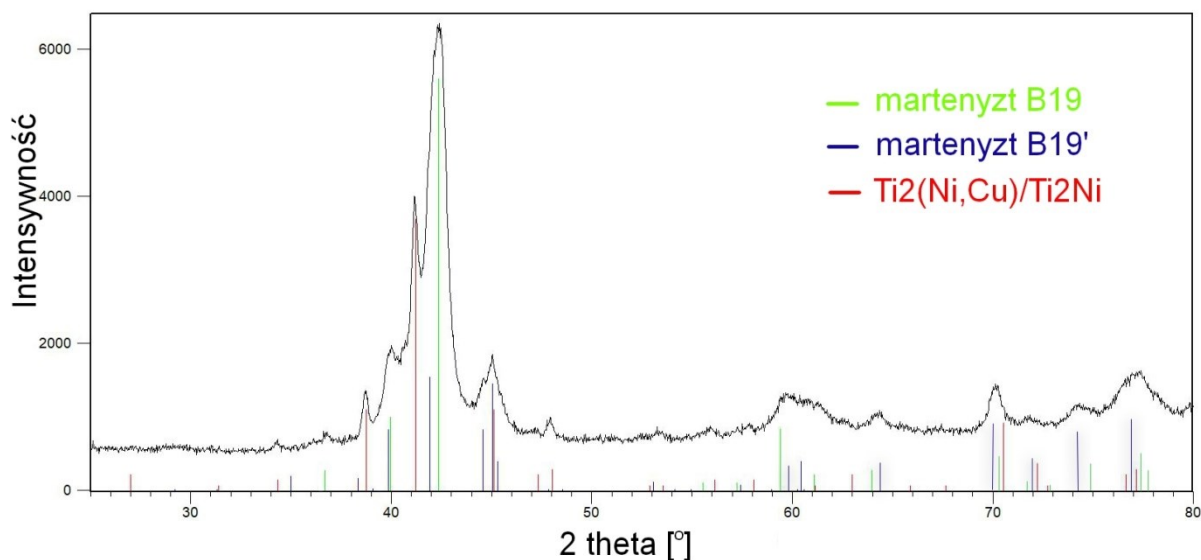


Rys. 67. Zmierzone termogramy w zakresie od $20^{\circ}C$ do $80^{\circ}C$ dla kompozytu hybrydowym $Ti_{50}Ni_{50}/Ti_{50}Ni_{25}Cu_{25}$.

Z porównania wynikało, że na krzywej chłodzenia wystąpił pik termiczny z temperaturą $60,3^{\circ}C$ który miał swój odpowiednik jak T_{pc2} na rysunku 66. Przemiana ta podczas grzania charakteryzowała się odpowiednio pikiem w temperaturze $67,2^{\circ}C$, który miał swój odpowiednik T_{pg1} na rysunku 66. Tak wąską pętlą histerezy temperaturowej charakteryzuje się jedynie przemiana zachodząca w stopach $TiNiCu$ pomiędzy fazą macierzystą B2 a martenzytem B19. Niewielka asymetria obu pików wskazuje na obecność obszarów różniących się zawartością pierwiastków stopowych o około 1 %at. Na podstawie powyższej analizy można było stwierdzić, że w ziarnach stopu $Ti_{50}Ni_{25}Cu_{25}$ zachodzi jednostopniowa przemiana martenzytyczna w zakresie temperatury od około $50^{\circ}C$ do $72^{\circ}C$. Na tej podstawie można było wyciągnąć wniosek, że pik, występujący na termogramach DSC mierzonych podczas chłodzenia - oznaczony, jako T_{pc2} (Rys. 66) - ma swój odpowiednik T_{pg2} na termogramach mierzonych podczas grzania i jest efektem wystąpienia odwracalnej jednostopniowej przemiany martenzytycznej w ziarnach stopu $TiNiCu$. Konsekwencją tej identyfikacji było powiązanie piku T_{pc1} , występującego podczas chłodzenia, z pikiem T_{pg2} występującym na krzywej grzania (Rys. 66). Różnica temperatury pomiędzy pikami wynosi około $40^{\circ}C$. Tak szeroką pętlą termicznej histerezy charakteryzuje się w stopach $TiNi$ jedynie przemiana zachodząca pomiędzy fazą macierzystą B2, a martenzytem jednoskośnym B19'.

W celu potwierdzenia powyższych wyników zmierzono dyfraktogram i przeprowadzono identyfikację fazową, której procedurę opisano przy identyfikacji osobnych stopów $Ti_{50}Ni_{50}$ oraz

Ti₅₀Ni₂₅Cu₂₅ (Rys. 68). Wyniki wskazywały, że w kompozycie hybrydowym współistnieją dwa martenzyty o strukturach B19 oraz B19' oraz faza równowagowa Ti₂Ni - w ziarnach Ti₅₀Ni₅₀ i Ti₂(NiCu) - w ziarnach Ti₅₀Ni₂₅Cu₂₅.



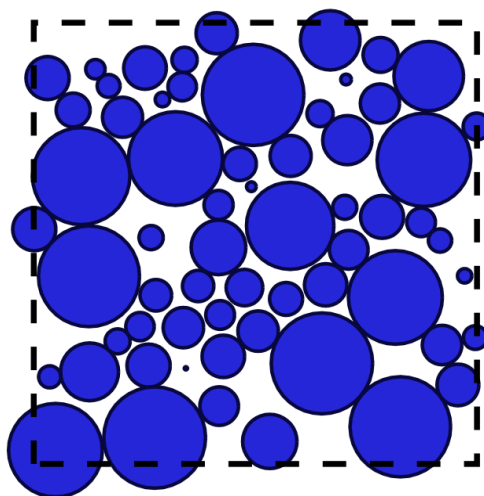
Rys. 68. Fragment dyfraktogramu zmierzonego dla stopu hybrydowego Ti₅₀Ni₅₀/Ti₅₀Ni₂₅Cu₂₅ spiekanego w 1000°C przez 15h.

5.4.2. Analiza mikrostrukturalna metodą mikrotomograficzną

W badaniach porowatości stopów TiNi bardzo często ogranicza się jedynie do obserwacji opartej na zdjęciach wykonanych metodą SEM [127–129]. Wyznaczone w ten sposób charakterystyki oparte są na dwuwymiarowej analizie obrazów, które nie dostarczają wystarczających informacji charakterystycznych dla całej objętości badanego materiału. Zastosowanie do tych celów mikrotomografii daje możliwość analizy struktury uwzględniając trójwymiarowy obraz, przy wykorzystaniu modelu 3D ze zrekonstruowanych obrazów mikrotomograficznych.

Największa porowatość osiągalna dla zakładanego sferycznego kształtu proszku wynosi $\phi = 26\%$. Jednakże jest to oparte o idealnie sferyczny kształt ziarna proszku oraz upakowanie w przestrzeni, wynikające z założeń postulatu Keplera. Częściej stosowaną charakterystyką porowatości maksymalnego wypełnienia przestrzeni identycznymi sferami zakładając losowy rozkład w przestrzeni (*Random Close Packaging – RCP*), którego wartość wynosi 30 - 40% [130]. Dla proszków o sferyczności znacząco odbiegającej od >0.9 korzystne jest przyjęcie kształtu sferocylindrów. Przy takim założeniu maksymalną wartością dla parametru ϕ jest 28-40% [131]. Desmond i Weeks [132] w założeniach swojego modelu przyjęli rozkład RCP dla kilku rozkładów wartości promieni sfer – o dużej polidispersji $\delta > 0,1$, linearnym, rozkładzie log-normalnym lub gaussowskim. W przypadku rozkładu w przestrzeni typu RCP dla sfer o tych samych rozmiarach, ale o niejednorodnym rozkładzie – wyznaczona maksymalna porowatość wyniosła 36%. Zmieniając rozkład wielkości sfer, a co za tym idzie ich polidispersję δ , możliwe jest osiągnięcie porowatości rzędu 12%. W modelu tym przyjęto także rozkład binarny, w którym występują dwie frakcje sfer o różnym promieniu, ale z dużym współczynnikiem skośności $S=2$ – powodującym zwiększony udział sfer o promieniu mniejszym niż średni promień sfery.

Polidispersja takiego modelu wyniosła $\delta=0.4$, a porowatość $\phi=0.31\%$ (Rys. 69). Z uwag na powyższe, model ten wydaje się najbardziej odpowiadającym wymogom określenia maksymalnej porowatości uzyskanej przez losowe rozmieszczenie obiektów o kształcie zbliżonym do sfery.



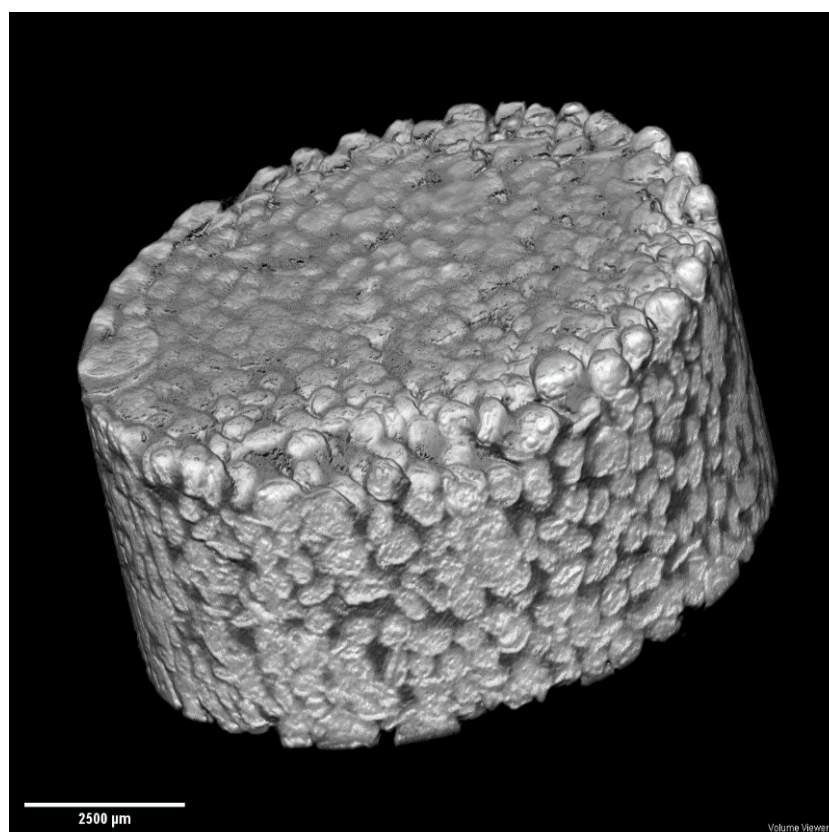
Rys. 69. Przekrój trójwymiarowego modelu binarnego o założonym wysokim współczynniku polidispersji $\delta=0,4$, wg Desmond i inni [132].

Ponadto wartość ta może być przyjęta, jako minimalna możliwa do osiągnięcia porowatości bez deformacji sfer, i w rozpatrywanym przypadku - ziaren proszku. W sytuacji deformacji ziaren wynikającej, czy formowania wyprasek stopu, czy też następującego po nim procesu obróbki cieplnej, parametr ten może przyjmować niższe wartości.

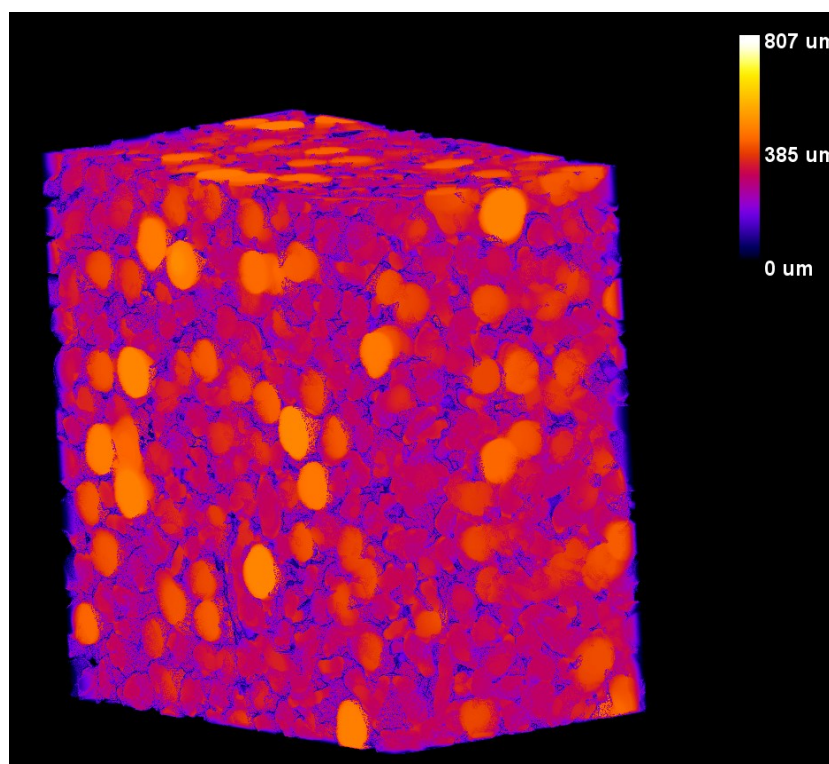
Najpierw dla każdego ze zrekonstruowanych modeli wyznaczono ograniczone obszary zainteresowania (ROI), dla których wykonano obliczenia średnicy ziaren oraz porowatości. Obszary ROI zostały wyznaczone zgodnie z następującymi zasadami: - wybrany został możliwie największy obszar o kształcie prostopadłościanu, - obszar ten omijał krawędzie modelu wypraski, tak by nie uwzględniać porowatości wynikającej z mechanicznych uszkodzeń powierzchni, - obszar ROI omijał artefakt pierścieniowy występujący w obrazach μCT , - każdy z ROI musi zawierać możliwie maksymalną objętość próbki, tak by ROI nie był ograniczony z żadnej strony pustą przestrzenią. Założenia te mają na celu ograniczenie wpływu obecnych błędów na krawędziach i zewnętrznych płaszczyznach modeli 3D.

Po rekonstrukcji modeli 3D z obrazów tomograficznych (Rys. 70) i wyselekcjonowaniu odpowiednich obszarów ROI, przeprowadzona została analiza rozmiarów ziaren przed oraz po spiekaniu. Używając modułu BoneJ została stworzona mapa rozkładu wielkości (heatmapa), która po nałożeniu na model 3D obrazuje rozkład wielkości ziaren w objętości wyprasek (Rys. 71). Analiza tak zmodyfikowanego modelu nie wykazała tworzenia się większych skupisk ziaren o większej niż średnia grubości. Porównując wielkość ziarna w wypraskach przed i po spiekaniu można zauważyć wyraźny spadek wartości średniej rozmiaru ziarna po zastosowanej obróbce cieplnej, zarówno w przypadku $\text{Ti}_{50}\text{Ni}_{50}$ – 387.0 μm do 268.12 μm oraz dla $\text{Ti}_{50}\text{Ni}_{25}\text{Cu}_{25}$ z 273.9 μm do 260.7 μm . Dla $\text{Ti}_{50}\text{Ni}_{50}$ wartości maksymalnych rozmiarów ziarna również wykazały spadek po obróbce cieplnej – z 807.8 μm do 550.9 μm oraz z 660.0 μm do 532.4 μm dla

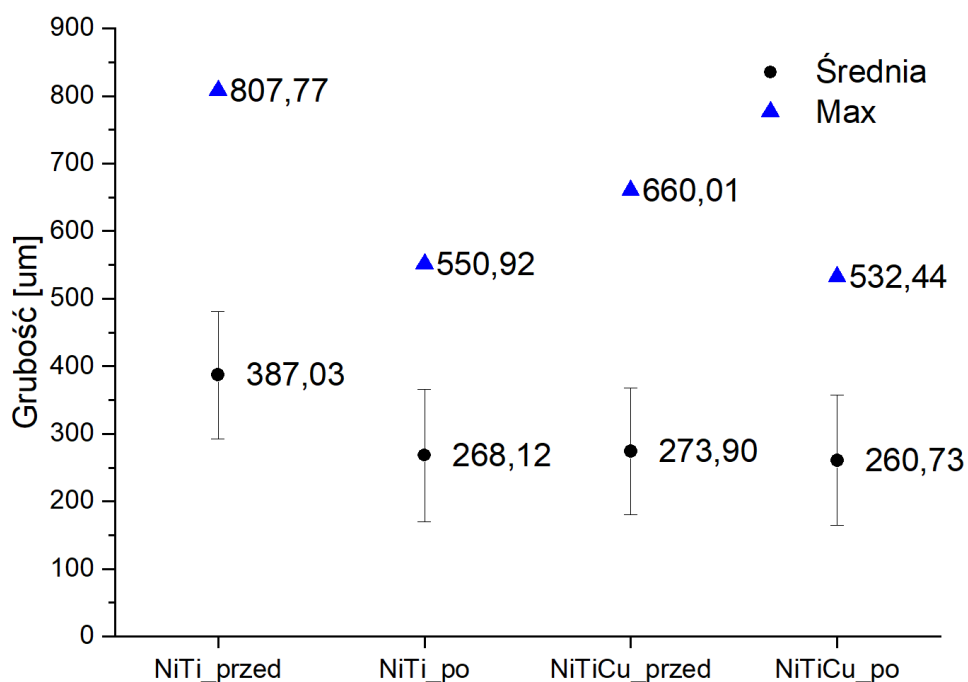
$Ti_{50}Ni_{25}Cu_{25}$. Wyniki te zostały przedstawione na Rys. 72. Tendencja spadkowa występująca w obu przypadkach potwierdza konsolidację pierwiastków stopowych.



Rys. 70. Zrekonstruowany obraz mikrotomograficzny wypraski $Ti_{50}Ni_{50}$ dla stanu przed spiekaniem.

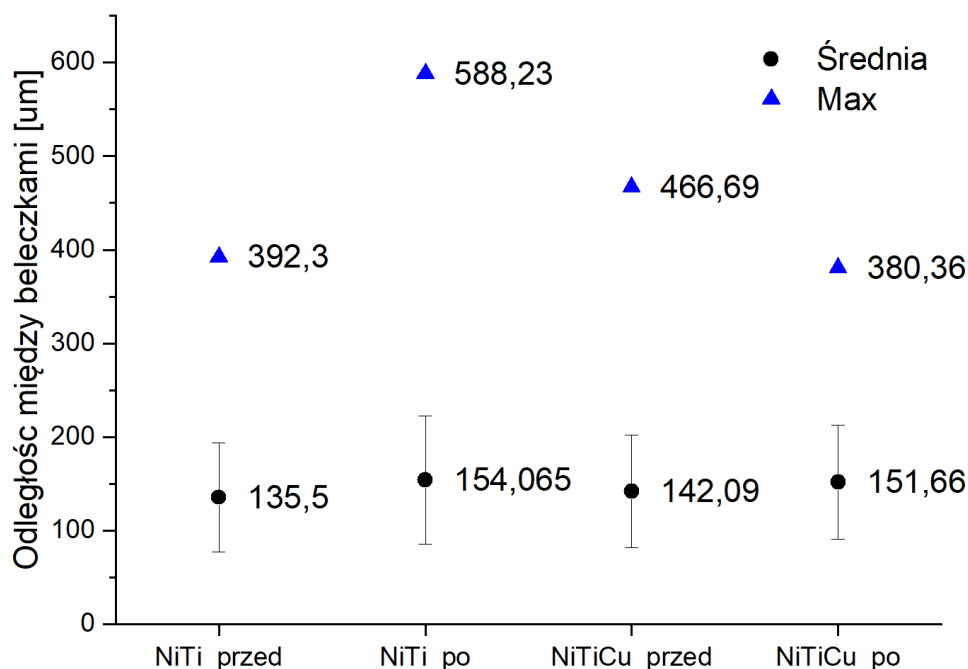


Rys. 71. Rekonstrukcja obszaru wypraski $TiNi$ przed spiekaniem wraz z nałożoną mapą rozkładu wielkości ziarna.



Rys. 72. Wykres średniego rozmiaru ziarna w wypraskach $Ti_{50}Ni_{50}$ oraz $Ti_{50}Ni_{25}Cu_{25}$, przed i po spiekaniu.

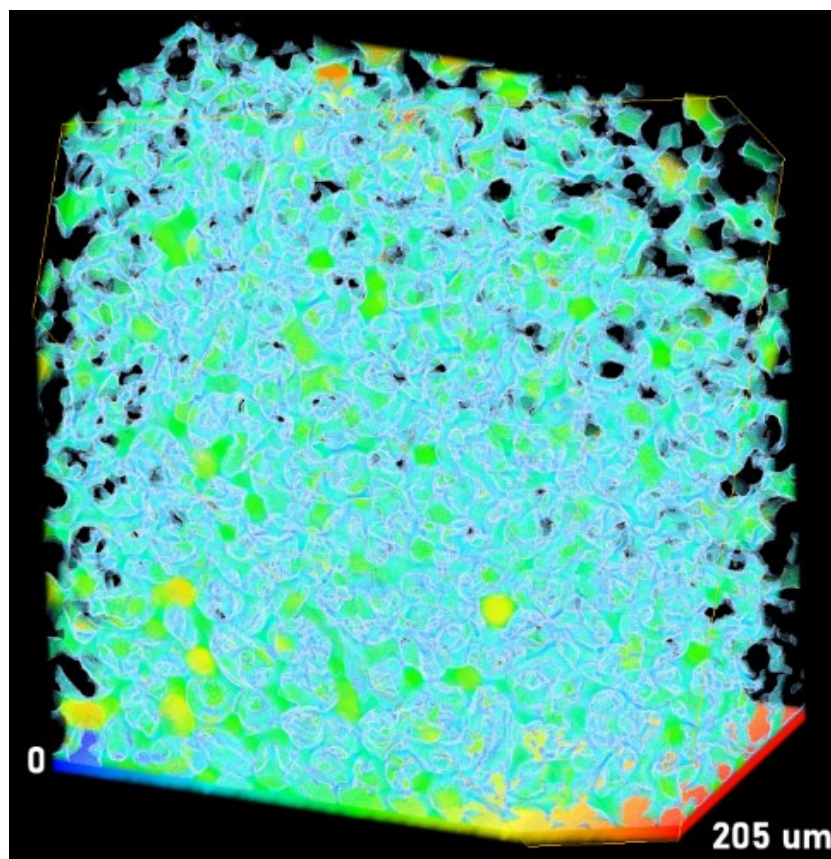
Dodatkową charakterystyką jest możliwość analizy odległości między ziarnami (beleczkami) – która odpowiada średnicy możliwie największej sfery mieszczącej się lokalnie w przestrzeni pomiędzy ziarnami. W związku z zastosowanym sposobem obliczania tego parametru przyjęto, że odpowiada on średniej wielkości porowatości lokalnie występującej w modelu (Rys. 73.)



Rys. 73. Wykres średniej odległości między beleczkami w wypraskach $Ti_{50}Ni_{50}$ oraz $Ti_{50}Ni_{25}Cu_{25}$, przed i po spiekaniu.

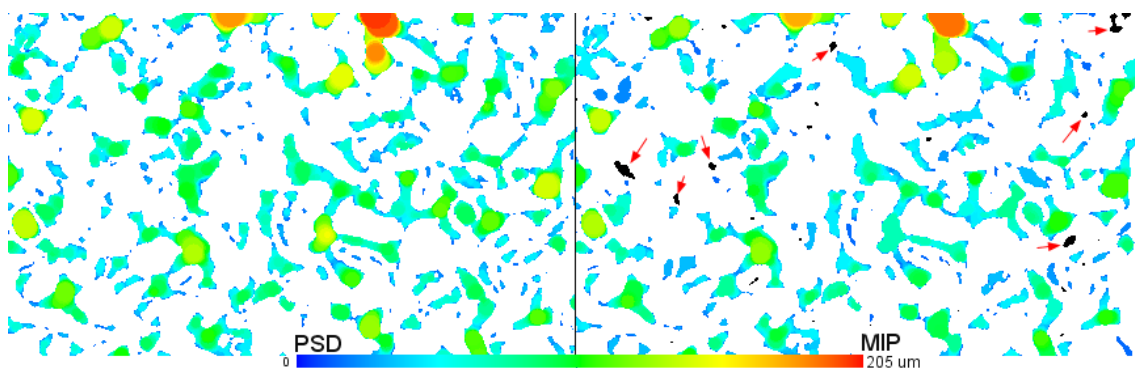
Analizę porowatości wyprasek wykonano przy użyciu dostępnych w bibliotece *Xlib* metody Pore Size Distribution (PSD) [133] oraz symulacji porozymetrii rtęciowej (MIP). W obu przypadkach możliwe było wykonanie analiz na obrazach 2D lub modelu 3D, ze względu na większą dokładność oraz brak zduplikowanych wyników wielkości porów, obie metody obliczeniowe zostały przeprowadzone na zrekonstruowanych modelach 3D.

Zastosowana metoda wyznaczania PSD zakłada, że każda porowatość może być wypełniona regionami czy też sferami o różnym promieniu. Wykorzystanie modelu 3D pozwala na użycie algorytmu uwzględniającego pory wykryte wcześniej i przypisanie ich do konkretnych współrzędnych modelu – w ten sposób nie następuje duplikacja nieregularnych porów, które występują w większych objętościach modelu. W przypadku symulacji MIP, dodatkowym założeniem jest intruzja sfer o różnym promieniu w model 3D od konkretnej jego płaszczyzny (lub w przypadku obrazu 2D od konkretnej jego krawędzi). W związku z możliwością wyboru kierunku intruzji, dla każdego analizowanego modelu został wybrany kierunek [001] odpowiadający przejściu symulowanego strumienia rtęci przez model wzdłuż jego osi Z, począwszy od podstawy modelu.



Rys. 74. Rekonstrukcja rozkładu porów w wyprasce $Ti_{50}Ni_{50}$ przed spiekaniem, wraz z nałożoną heatmapą wielkości porów.

Uzyskane charakterystyki porowatości dla obu metod obliczeniowych można przedstawić jako "heatmapę" bezpośrednio na zrekonstruowanym modelu 3D (Rys. 74). Porównując tak zmodyfikowane modele można zauważyć, że w związku z symulacją intruzji rtęci w metodzie MIP, występują obszary niezaklasyfikowanych przez algorytm jako porowatości – widoczne jako czarne obszary, znajdujące się głównie we wnętrzu próbki (Rys. 75).

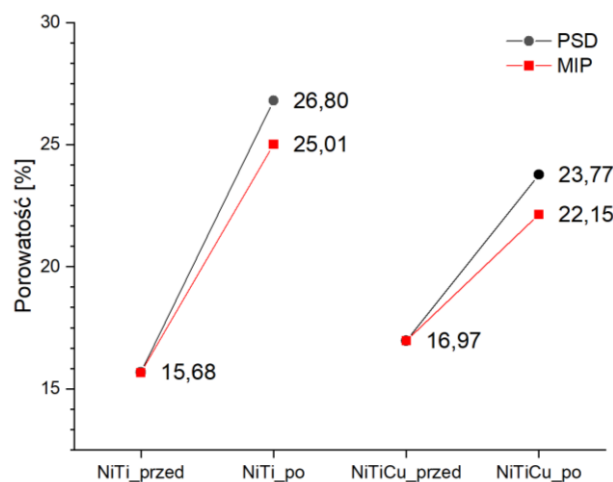


Rys. 75. Przykładowe obrazy uzyskane w zastosowanych metodach obliczeniowych PSD oraz MIP. Czerwone strzałki wskazują niewykryte pory.

Zgodnie z wynikami uzyskanymi metodami obliczeniowymi porozymetrii rtęciowej obszary te można zaklasyfikować, jako porowatości zamknięte, niemające bezpośrednich połączeń z pozostałą siecią porów. W przypadku metody PSD, każda przestrzeń przyjmująca wartość 0 po binaryzacji obrazu jest uwzględniana, jako porowatość. Przyjmując te założenia można wyznaczyć udział procentowy porowatości zamkniętej w wyliczonej porowatości całkowitej:

$$\Phi_{\text{zamknięte}} = \Phi_{\text{PSD}} - \Phi_{\text{MIP}} \quad (6)$$

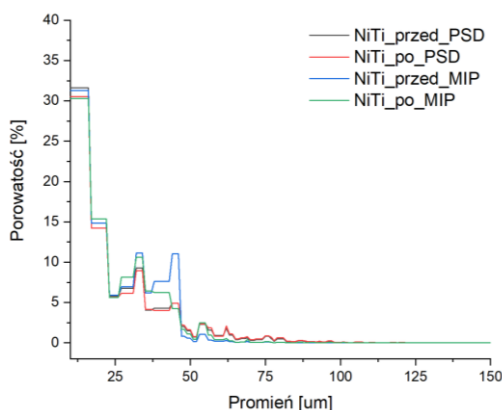
W przypadku wypraski $\text{Ti}_{50}\text{Ni}_{50}$ udział $\Phi_{\text{zamknięte}}$ wyniósł 0.01% przed spiekaniem oraz 1.79% po spiekaniu, dla wypraski $\text{Ti}_{50}\text{Ni}_{25}\text{Cu}_{25}$ – 0.00% oraz 1.62% (Rys. 76). Powtarzalna skala wartości $\Phi_{\text{zamknięte}}$ potwierdza poprawność przeprowadzonych obliczeń, a pojawienie się zamkniętych porów w obu próbkach jest wynikiem obróbki termicznej materiału.



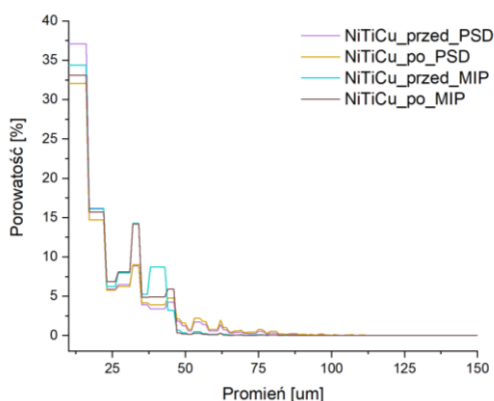
Rys. 76. Wykres porowatości wyznaczonej metodami PSD oraz MIP dla $\text{Ti}_{50}\text{Ni}_{50}$ oraz $\text{Ti}_{50}\text{Ni}_{25}\text{Cu}_{25}$, przed i po spiekaniu.

Na podstawie wyników uzyskanych przy użyciu metod PSD oraz MIP zostały sporządzone rozkłady wielkości porowatości (Rys. 77, Rys. 78) dla wyprasek TiNi oraz TiNiCu, przed i po wygrzewaniu. W obu przypadkach ok. 45% porowatości miało promień o długości do 25 μm . Metoda MIP w klasyfikacji wielkości porów, w obu przypadkach, wykazała istnienie dużych udziałów porowatości (>5%) w przedziale 25 – 50 μm , jednak w przeciwieństwie do metody PSD nie doprowadziła do zaklasyfikowania znaczącego udziału porów o rozmiarze powyżej 50 μm . Ponadto metoda PSD ujawniła obecność pojedynczych przypadków, porów o rozmiarach

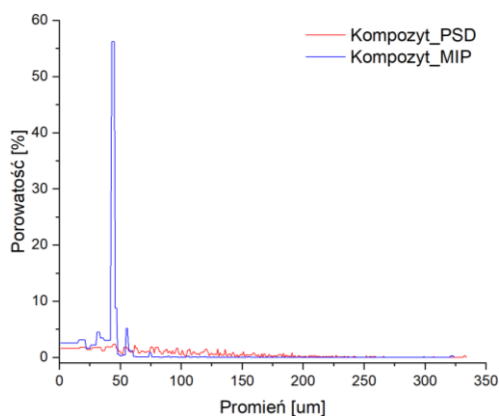
większych niż 75 μm . Z porównania procentowych udziałów $\Phi_{\text{zamknięte}}$ oraz różnic obydwu metod wynika, że część porowatości zamkniętych niewykrytych przez metodę MIP, mieściła się w przedziale wielkości 50 – 75 μm . Istnieje także możliwość, iż wskutek błędnej klasyfikacji metody MIP, porowatości w tym przedziale zostały zaklasyfikowane, jako pory o promieniu poniżej 50 μm .



Rys. 77. Porównanie rozkładu wielkości występujących porowatości pomiędzy dwoma metodami obliczeniowymi – PSD oraz MIP, dla zrekonstruowanych wyprasek $Ti_{50}Ni_{50}$ przed oraz po spiekaniu.



Rys. 78. Porównanie rozkładu wielkości występujących porowatości pomiędzy dwoma metodami obliczeniowymi – PSD oraz MIP, dla zrekonstruowanych wyprasek $Ti_{50}Ni_{25}Cu_{25}$ przed oraz po spiekaniu.



Rys. 79. Wykres rozkładu porowatości dla próbki $Ti_{50}Ni_{50}/Ti_{50}Ni_{25}Cu_{25}$ dla metod PSD oraz MIP.

Znając charakterystyki wyznaczone dla poszczególnych składowych wytworzonego materiału hybrydowego TiNi/TiNiCu, zostały wykonane badania porowatości spiekanych wyprasek. Rozkład porowatości obliczony metodą PSD (Rys. 79) wykazał istnienie porowatości o promieniu w przedziale od 15 do 332 μm , jednak bez przeważających frakcji procentowych w tym zakresie. Wdziały procentowe poszczególnych składowych w całkowitej porowatości średnio wyniosły 0.6%. W przypadku metody MIP zauważalna jest szczególnie jedna grupa porowatości o promieniu od 45 do 50 μm odpowiadająca za 64.9% wyników. Udział porów o średnicy powyżej promienia 60 μm , jest mniejszy od 1%. Wynik tego typu może świadczyć o dużej nieregularności porów - których sferyczność wynosi poniżej 0.5. W tym wypadku w obliczeniach będą dopasowywane sfery o możliwie największym promieniu, jednak nie uwzględniając jego całej objętości. Wyniki otrzymane z analizy struktury wypraski wymieszanych proszków $\text{Ti}_{50}\text{Ni}_{50}/\text{Ti}_{50}\text{Ni}_{25}\text{Cu}_{25}$ po spiekaniu (Tabela 3) wskazują na zmianę badanych charakterystyk. Największe różnice możemy zauważyć w przypadku średnicy beleczek D_{beleczek} , gdzie zaobserwować możemy wzrost wielkości o ok. 49% w stosunku do pojedynczych proszków,

Tabela 3. Porównanie wyników analiz strukturalnych obrazów tomograficznych dla spiekanych wyprasek $\text{Ti}_{50}\text{Ni}_{50}$, $\text{Ti}_{50}\text{Ni}_{25}\text{Cu}_{25}$ oraz materiału $\text{Ti}_{50}\text{Ni}_{50}/\text{Ti}_{50}\text{Ni}_{25}\text{Cu}_{25}$.

	TiNi po spiekaniu	TiNiCu po spiekaniu	TiNi/TiNiCu po spiekaniu
D_{beleczek} [μm]	268,11	260,73	401,67
$D_{\text{beleczekmax}}$ [μm]	550,92	532,43	973,49
$D_{\text{odlegośćmiedzyziarnami}}$ [μm]	154,06	151,66	230,28
$D_{\text{odlegośćmiedzyziarnamimaks}}$ [μm]	588,23	380,37	679,48
Φ_{PSD} [%]	26,80	23,77	27,59
Φ_{MIP} [%]	25,01	22,15	24,11
$\Phi_{\text{zamknięte}}$ [%]	1,79	1,62	3,48

a średnia wielkość wyniosła 401.7 μm . Maksymalna średnica beleczek także wzrosła o ponad 70% do wielkości 973.5 μm . Wyniki te pozwalają sądzić, iż w przypadku mieszaniny proszków $\text{Ti}_{50}\text{Ni}_{50}/\text{Ti}_{50}\text{Ni}_{25}\text{Cu}_{25}$, ściskanie do formy wyprasek jak i obróbka termiczna spowodowała tworzenie się o wiele większych aglomeratów niż w przypadku pojedynczych proszków. Porowatość całkowita ϕ , wyniosła kolejno $\phi_{\text{PSD}}= 27.6\%$ oraz $\phi_{\text{MIP}}= 24.1\%$, dla metody obliczeniowej PSD wartość ta jest wyższa niż w pojedynczych proszkach, jednak wzrost ten nie jest duży – 3% w porównaniu do wypraski $\text{Ti}_{50}\text{Ni}_{50}$ oraz 16% w stosunku do $\text{Ti}_{50}\text{Ni}_{25}\text{Cu}_{25}$. O wiele większą różnicę zanotowano natomiast w udziale $\phi_{\text{zamknięte}}= 3.48\%$ wyliczone przy pomocy wzoru (6). W oparciu o założenia modelowe RCP, możemy przypuszczać, iż w przypadku kompozytu hybrydowego $\text{Ti}_{50}\text{Ni}_{50}/\text{Ti}_{50}\text{Ni}_{25}\text{Cu}_{25}$, kształt ziaren uległ deformacji podczas samego wyciskania wypraski oraz podczas spiekania. Stopień deformacji pochodzący z poszczególnych procesów jest trudny do oceny. W zależności od przyjętego modelu mógł wynieść od 3.89% do 6.89% przy założeniu o wysokiej sferyczności proszków tworzących wypraskę. Wysoki udział $\phi_{\text{zamknięte}}$ może być wynikiem zsumowania się porowatości występujących w ziarnach proszków składowych oraz powstających w wyniku spiekania – oba przypadki były obserwowane na obrazach mikrotomograficznych.

6. Dyskusja Wyników

Możliwości inżynierii materiałowej niesione w postaci wytwarzania materiałów coraz nowymi lub istniejącymi, a modyfikowanymi technologiami, stwarza potencjalny grunt do ich wykorzystania również i w przypadku produkcji stopów z pamięcią kształtu. Stąd adaptując metodę wysokoenergetycznego mielenia - znaną i stosowaną w metalurgii proszków - wytworzono najpierw proszek każdego ze stopów: $Ti_{50}Ni_{50}$ oraz $Ti_{50}Ni_{25}Cu_{25}$ bezpośrednio z pierwiastków stopowych, a następnie uformowano kompozyt hybrydowy $Ti_{50}Ni_{50}/Ti_{50}Ni_{25}Cu_{25}$

Wytworzenie proszków stopów o postaci amorficznej i/lub nanometrycznych rozmiarach ziarna jest znane w przypadku mechanicznego stopowania dla różnych układów metalicznych [68] w tym również i stopów TiNi i TiNiCu [77,134]. Zastosowane w obecnej pracy parametry umożliwiły wytworzenie proszków charakteryzujących się średnią wielkością kryształitów – 2,09 nm dla $Ti_{50}Ni_{50}$ oraz 3,94 nm dla stopu $Ti_{50}Ni_{25}Cu_{25}$. Rozmiary te były znacznie mniejsze niż stopach o podobnym składzie również produkowanych z zastosowaniem wysokoenergetycznego mielenia i opisywanych w literaturze [134–136]. Powodem tak niskich wartości był wydłużony czas mielenia, który w innych pracach wyniósł maksymalnie 96 godzin przy wyższych prędkościach mielenia [134–136].

Wyniki prowadzonych obserwacji mikroskopowych mikrostruktury mielonych proszków wykazują, iż w trakcie pierwszych godzin mielenia zostaje uformowana warstwowa struktura wewnątrz ziaren, faktycznie pozostaje nawet po wydłużonym do 140 godzin czasie mielenia. Rejony charakteryzują się wyższą koncentracją pierwiastków stopowych i są odpowiedzialne za tworzenie roztworów stałych oraz prekursora fazy równowagowej Ti_2Ni w stopie $Ti_{50}Ni_{50}$ oraz $Ti_2(Ni,Cu)$ w stopie $Ti_{50}Ni_{25}Cu_{25}$. Jednakże obecność tych faz nie stoi na przeszkodzie w uformowaniu się fazy o składzie chemicznym zbliżonym do namiarowego, która w stanie krystalicznym ulega odwracalnej przemianie martenzytycznej - spełniając podstawowy warunek wystąpienia efektów pamięci kształtu.

Badania strukturalne prowadzone technikami dyfrakcji mikroskopii elektronowej potwierdziły dla proszków po 60 godzinach mielenia ich częściową amorfizację oraz powstanie rejonów nanokrystalicznych będących centrami powstających podczas krystalizacji ziaren. Wydłużenie czasu mielenia do 100 godzin było przyczyną uzyskania w całej objętości mielonego proszku mieszaniny amorficzno-nanokrystalicznej. Dodatkowe wydłużenie czasu mielenia do 140 godzin oraz warunki panujące w kontenerze, doprowadziły do rozrostu krystalicznych nanoziaren będących prekursorem fazy ulegającej odwracalnej przemianie martenzytycznej. Dla takiego stanu, w niewielkich objętościach, bez przeprowadzenia krystalizacji, występowała odwracalna przemiana martenzytyczna [109,110,112,122].

W przypadku obu mechanicznie stopowanych proszków analiza procesu krystalizacji wykazała, że stopy krystalizują w temperaturze do $580^{\circ}C$ oraz potwierdziła dyfuzyjny charakter procesu. Ponadto brak zaobserwowanej mikrostruktury dendrytycznej występującej w zgładach proszków po wygrzewaniu potwierdza rozrost obszarów krystalicznych w postaci jednowymiarowej i/lub sferycznej.

Przyjęta temperatura procesu krystalizacji nie była wystarczającą do tego, aby zapewnić warunki dyfuzji, które doprowadziłyby do ujednorodnienia składu chemicznego w jak największej objętości materiału. Koniecznym było zastosowanie wygrzania proszków stopów w odpowiedniej temperaturze, w odpowiednim czasie. Stąd wyniki przeprowadzonych badań umożliwiły wytypowanie obróbek cieplnych dla obu stopów prowadzących do uzyskania odwracalnej przemiany martenzytycznej w każdym z nich. Pomimo faktu, że temperatura takiej obróbki różniła się o prawie 100°C to zgodnym było, że jej czas nie może być krótszy niż 10 godzin. Wówczas przemiana, martenzytyczna zachodząca w poszczególnych stopach charakteryzowała się najlepszymi parametrami, zbliżonymi do tych, które wykazują stopy uzyskane na drodze klasycznego odlewania.

Ponadto analiza mikrostruktury przeprowadzona dla kompozytu hybrydowego wykazała, że ziarna poszczególnych stopów są skonsolidowane i nie wykazywały obecności pęknięć, które są czasami obserwowane jako efekt zastosowanej obróbki cieplnej. Wytworzony kompozyt charakteryzował się obecnością porów. Uzyskana wartość porowatości wyznaczona metodą PSD na podstawie przeprowadzonych badań mikrotomograficznych wynosiła 27.6%. i była akceptowalna dla przyjętego modelu porowatości.

Niska wartość sferyczności ziaren w kompozycie hybrydowym teoretycznie powinna wpłynąć na uzyskaną porowatość, jednakże z wyników badań wynikał jedynie jej 2% wzrost. Warto zauważyć, że podobny wzrost zaobserwowano w przypadku ilości porów zamkniętych. Połączenie obu proszków w kompozycie hybrydowym spowodowało jej zwiększenie się porowatości o blisko 2%, w porównaniu do wyników uzyskanych z badań przeprowadzonych dla indywidualnych stopów. Powstanie nowych zamkniętych porów może być spowodowane tworzeniem się zamkniętych przestrzeni pomiędzy ziarnami proszku $Ti_{50}Ni_{50}$ oraz $Ti_{50}Ni_{25}Cu_{25}$.

Wyniki badań wykazały, że możliwym jest poprzez zastosowanie wysokoenergetycznego mielenia, wytworzenie stopów $Ti_{50}Ni_{50}$ oraz $Ti_{50}Ni_{25}Cu_{25}$ w postaci proszków, które wykazują obecność odwracalnej przemiany martenzytycznej występującej w zakresach temperatury charakterystycznych dla każdego z nich. Ponadto zastosowanie spiekania przeprowadzonego w temperaturze 1000°C przy czasie nie krótszym niż 10 godzin umożliwiło wytworzenie kompozytu hybrydowego $Ti_{50}Ni_{50}/Ti_{50}Ni_{25}Cu_{25}$, który charakteryzował się, jako całość wystąpieniem jednostopniowej przemiany martenzytycznej (klasycznej) oraz dwustopniowej odwrotnej przemiany martenzytycznej. Efekt ten pochodził z nałożonych na siebie jednostopniowy tych przemian zachodzących w indywidualnych stopach tworzących kompozyt.

7. WNIOSKI

Na podstawie wyników przeprowadzonych badań można było wyciągnąć następujące wnioski:

- Wydłużenie czasu mielenia do 140 godzin prowadzi do homogenizacji składu chemicznego obu stopów $Ti_{50}Ni_{50}$ i $Ti_{50}Ni_{25}Cu_{25}$.
- Wysokoenergetyczne mielenie prowadzone przez 140h umożliwia wytworzenie stopów $Ti_{50}Ni_{50}$ i $Ti_{50}Ni_{25}Cu_{25}$ w postaci mieszaniny amorficzno–nanokrystalicznej oraz uformowanie się dwóch frakcji ziaren: drobnej $<150\ \mu m$ oraz frakcji grubej $>150\ \mu m$ o średniej średnicy ziarna $124.9\ \mu m$ ($Ti_{50}Ni_{50}$) oraz $136.9\ \mu m$ ($Ti_{50}Ni_{25}Cu_{25}$).
- Wytworzone proszki stopów $Ti_{50}Ni_{50}$ i $Ti_{50}Ni_{25}Cu_{25}$ krystalizują w temperaturze poniżej $600^{\circ}C$, a sam proces krystalizacji wymaga energii aktywacji o wartościach $311\ kJ/mol$ oraz $332\ kJ/mol$.
- Do wystąpienia odwracalnej przemiany martenzytycznej w obu stopach wymagana jest obróbka cieplna prowadzona przy minimalnych parametrach: temperatura $1000^{\circ}C$ przez 10 godzin dla $Ti_{50}Ni_{50}$ oraz $900^{\circ}C$ przez 10 godzin dla $Ti_{50}Ni_{25}Cu_{25}$.
- Konsolidacja proszków stopów oraz zastosowanie spiekania prowadzonego w temperaturze $1000^{\circ}C$ przez 10 godzin umożliwia wytworzenie kompozytu hybrydowego $Ti_{50}Ni_{50}/Ti_{50}Ni_{25}Cu_{25}$ charakteryzującego, jako całość dwustopniową odwrotną przemianą martenzytyczną występującą w zakresie temperatury od $50^{\circ}C$ do $110^{\circ}C$.

8. LITERATURA

- [1] O. Benafan, G. S. Bigelow, i A. W. Young, „Shape Memory Materials Database Tool— A Compendium of Functional Data for Shape Memory Materials”, *Advanced Engineering Materials*, t. 22, nr 7, lip. 2020, doi: 10.1002/adem.201901370.
- [2] C. D. J. Barras i K. A. Myers, „Nitinol - Its use in vascular surgery and other applications”, *European Journal of Vascular and Endovascular Surgery*, t. 19, nr 6, s. 564–569, 2000, doi: 10.1053/ejvs.2000.1111.
- [3] T. W. Duerig i A. R. Pelton, „Ti-Ni shape memory alloys.”, *Materials properties handbook: titanium alloys 1*, American Society for Metals, 1994, s. 1035-1048.
- [4] K. K. Alaneme i E. A. Okotete, „Reconciling viability and cost-effective shape memory alloy options – A review of copper and iron based shape memory metallic systems”, *Engineering Science and Technology, an International Journal*, t. 19, nr 3, s. 1582–1592, 2016, doi: 10.1016/j.jestch.2016.05.010.
- [5] D. Kapoor, „Nitinol for Medical Applications: A Brief Introduction to the Properties and Processing of Nickel Titanium Shape Memory Alloys and their Use in Stents”, *Johnson Matthey Technology Review*, t. 61, nr 1, s. 66–76, 2017, doi: 10.1595/205651317X694524.
- [6] F. J. Gil, J. M. Manero, i J. A. Planell, „Effect of grain size on the martensitic transformation in NiTi alloy”, *Journal of Materials Science*, t. 30, nr 10, s. 2526–2530, maj 1995, doi: 10.1007/BF00362129.
- [7] T. Waitz, V. Kazykhanov, i H. P. Karnthaler, „Martensitic phase transformations in nanocrystalline NiTi studied by TEM”, *Acta Materialia*, t. 52, nr 1, s. 137–147, 2004, doi: 10.1016/j.actamat.2003.08.036.
- [8] J. Ye, R. K. Mishra, A. R. Pelton, i A. M. Minor, „Direct observation of the NiTi martensitic phase transformation in nanoscale volumes”, *Acta Materialia*, t. 58, nr 2, s. 490–498, 2010, doi: 10.1016/j.actamat.2009.09.027.
- [9] K. Kubášová i in., „A Review on Additive Manufacturing Methods for NiTi Shape Memory Alloy Production”, *Materials*, t. 17, nr 6, Art. nr 6, sty. 2024, doi: 10.3390/ma17061248.
- [10] H. Morawiec, *Metale z pamięcią kształtu i ich zastosowanie*. w Prace Naukowe Uniwersytetu Śląskiego w Katowicach, no. nr 3117. Katowice: Wydawnictwo Uniwersytetu Śląskiego, 2014.
- [11] J. Khalil-Allafi i B. Amin-Ahmadi, „The effect of chemical composition on enthalpy and entropy changes of martensitic transformations in binary NiTi shape memory alloys”, *Journal of Alloys and Compounds*, t. 487, nr 1–2, s. 363–366, lis. 2009, doi: 10.1016/j.jallcom.2009.07.135.
- [12] S. Miyazaki, „Thermal and Stress Cycling Effects and Fatigue Properties of Ni-Ti Alloys”, w *Engineering Aspects of Shape Memory Alloys*, Elsevier, 1990, s. 394–413. doi: 10.1016/B978-0-7506-1009-4.50037-8.
- [13] K. Otsuka i X. Ren, „Recent developments in the research of shape memory alloys”, *Intermetallics*, t. 7, nr 5, s. 511–528, maj 1999, doi: 10.1016/S0966-9795(98)00070-3.
- [14] A. S. Paula, K. K. Mahesh, C. M. L. Dos Santos, J. P. H. G. Canejo, i F. M. B. Fernandes, „One- and two-step phase transformation in Ti-rich NiTi shape memory alloy”, *JAE*, t. 23, nr 1–2, s. 25–32, lip. 2006, doi: 10.3233/JAE-2006-727.

- [15] W. S. Ko, S. B. Maisel, B. Grabowski, J. B. Jeon, i J. Neugebauer, „Atomic scale processes of phase transformations in nanocrystalline NiTi shape-memory alloys”, *Acta Materialia*, t. 123, 2017, doi: 10.1016/j.actamat.2016.10.019.
- [16] X. B. Shi *i in.*, „Grain size effect on the martensitic transformation temperatures of nanocrystalline NiTi alloy”, *Smart Mater. Struct.*, t. 24, nr 7, s. 072001, lip. 2015, doi: 10.1088/0964-1726/24/7/072001.
- [17] H. Morawiec, D. Stróż, T. Goryczka, i D. Chrobak, „Two-stage martensitic transformation in a deformed and annealed NiTi alloy”, *Scripta Materialia*, t. 35, nr 4, s. 485–490, sie. 1996, doi: 10.1016/1359-6462(96)00179-0.
- [18] D. Chrobak, D. Stróż, i H. Morawiec, „Effect of early stages of precipitation and recovery on the multi-step transformation in deformed and annealed near-equiatomic NiTi alloy”, *Scripta Materialia*, t. 48, nr 5, s. 571–576, mar. 2003, doi: 10.1016/S1359-6462(02)00475-X.
- [19] Y. Liu, J. I. Kim, i S. Miyazaki, „Thermodynamic analysis of ageing-induced multiple-stage transformation behaviour of NiTi”, *Philosophical Magazine*, t. 84, nr 20, s. 2083–2102, lip. 2004, doi: 10.1080/14786430410001678262.
- [20] C.-H. Chen i Y.-J. Chen, „Shape memory characteristics of (TiZrHf)₅₀Ni₂₅Co₁₀Cu₁₅ high entropy shape memory alloy”, *Scripta Materialia*, t. 162, s. 185–189, mar. 2019, doi: 10.1016/j.scriptamat.2018.11.023.
- [21] P. Vermaut, L. Lityńska, R. Portier, P. Ochin, i J. Dutkiewicz, „The microstructure of melt spun Ti–Ni–Cu–Zr shape memory alloys”, *Materials Chemistry and Physics*, t. 81, nr 2, s. 380–382, sie. 2003, doi: 10.1016/S0254-0584(03)00026-9.
- [22] J. M. Gallardo Fuentes, P. Gümpel, i J. Strittmatter, „Phase change behavior of nitinol shape memory alloys”, *Advanced Engineering Materials*, t. 4, nr 7, s. 437–452, 2002, doi: 10.1002/1527-2648(20020717)4:7<437::AID-ADEM437>3.0.CO;2-8.
- [23] D. Wang *i in.*, „Strain glass in Fe-doped Ti-Ni”, *Acta Materialia*, t. 58, nr 18, s. 6206–6215, 2010, doi: 10.1016/j.actamat.2010.07.040.
- [24] M. S. Choi, T. Fukuda, T. Kakeshita, i H. Mori, „Incommensurate-commensurate transition and nanoscale domain-like structure in iron doped Ti-Ni shape memory alloys”, *Philosophical Magazine*, t. 86, nr 1, s. 67–78, 2006, doi: 10.1080/14786430500341243.
- [25] H. Hosoda, S. Hanada, K. Inoue, T. Fukui, Y. Mishima, i T. Suzuki, „Martensite transformation temperatures and mechanical properties of ternary NiTi alloys with offstoichiometric compositions”, *Intermetallics*, t. 6, nr 4, s. 291–301, sty. 1998, doi: 10.1016/S0966-9795(97)00100-3.
- [26] M. Kök, H. S. A. Zardawi, I. N. Qader, i M. S. Kanca, „The effects of cobalt elements addition on Ti₂Ni phases, thermodynamics parameters, crystal structure and transformation temperature of NiTi shape memory alloys”, *Eur. Phys. J. Plus*, t. 134, nr 5, Art. nr 5, maj 2019, doi: 10.1140/epjp/i2019-12570-9.
- [27] N. El-Bagoury, „Microstructure and martensitic transformation and mechanical properties of cast Ni rich NiTiCo shape memory alloys”, *Materials Science and Technology*, t. 30, nr 14, s. 1795–1800, lis. 2014, doi: 10.1179/1743284713Y.0000000478.
- [28] A. Fasching, D. Norwich, T. Geiser, i G. W. Paul, „An Evaluation of a NiTiCo Alloy and its Suitability for Medical Device Applications”, *J. of Materi Eng and Perform*, t. 20, nr 4, s. 641–645, lip. 2011, doi: 10.1007/s11665-011-9845-z.

- [29] M. Frotscher, J. Burow, P. Schön, K. Neuking, R. Böckmann, i G. Eggeler, „Characterization of the mechanical properties of ultra-fine grained NiTiCr-wires”, *Materialwissenschaft Werkst*, t. 40, nr 1–2, s. 17–22, sty. 2009, doi: 10.1002/mawe.200800379.
- [30] M. Frotscher i G. Eggeler, „Recent Developments and Challenges in Shape Memory Technology”, w *Nanotechnological Basis for Advanced Sensors*, J. P. Reithmaier, P. Paunovic, W. Kulisch, C. Popov, i P. Petkov, Red., Dordrecht: Springer Netherlands, 2011, s. 531–535. doi: 10.1007/978-94-007-0903-4_56.
- [31] M. Farvizi, M. R. Akbarpour, D. H. Ahn, i H. S. Kim, „Compressive behavior of NiTi-based composites reinforced with alumina nanoparticles”, *Journal of Alloys and Compounds*, t. 688, s. 803–807, 2016, doi: 10.1016/j.jallcom.2016.06.299.
- [32] T. Honma, M. Matsumoto, Y. Shugo, i I. Yamazaki, „Effects of Addition of 3d Transition Elements on the Phase Transformation in TiNi Compound”, *ICOMAT - 79*, s. 259, 1979.
- [33] J.-W. Jung, „Design of Nanodispersion Strengthened titanium nickel-base Shape Memory”, Northwestern University, 2003.
- [34] S. Sampath, A. Behera, S. Thomas, i T. A. Nguyen, „NiTi-based smart micro- and nanoalloys: an introduction”, *Nickel-Titanium Smart Hybrid Materials*, s. 3–8, sty. 2022, doi: 10.1016/B978-0-323-91173-3.00018-3.
- [35] M. Kök, A. O. A. Al-Jaf, Z. D. Çirak, I. N. Qader, i E. Özen, „Effects of heat treatment temperatures on phase transformation, thermodynamical parameters, crystal microstructure, and electrical resistivity of NiTiV shape memory alloy”, *J Therm Anal Calorim*, t. 139, nr 6, s. 3405–3413, mar. 2020, doi: 10.1007/s10973-019-08788-3.
- [36] J. Van Humbeeck, „High temperature shape memory alloys”, *Journal of Engineering Materials and Technology, Transactions of the ASME*, t. 121, nr 1, s. 98–101, 1999, doi: 10.1115/1.2816006.
- [37] K. Wu i J. Ma, „A Review of High-Temperature Shape Memory Alloys”, *Proc. of SMST-2000*, s. 153, 2001.
- [38] A. Evirgen, J. Pons, I. Karaman, R. Santamarta, i R. D. Noebe, „H-Phase Precipitation and Martensitic Transformation in Ni-rich Ni–Ti–Hf and Ni–Ti–Zr High-Temperature Shape Memory Alloys”, *Shape Memory and Superelasticity*, t. 4, nr 1, s. 85–92, 2018, doi: 10.1007/s40830-018-0165-0.
- [39] A. Evirgen, I. Karaman, R. D. Noebe, R. Santamarta, i J. Pons, „Effect of precipitation on the microstructure and the shape memory response of the Ni_{50.3}Ti_{29.7}Zr₂₀ high temperature shape memory alloy”, *Scripta Materialia*, t. 69, nr 5, s. 354–357, 2013, doi: 10.1016/j.scriptamat.2013.05.006.
- [40] Z. J. Pu, H.-K. Tseng, i K.-H. Wu, „Martensite transformation and Shape Memory Effect of NiTi-Zr High Temperature Shape Memory Alloys”, *Smart Structures and Materials 1995: Smart Materials*, SPIE, maj 1995, s. 171–178. doi: 10.1117/12.209815.
- [41] H. D. Gu, K. M. Leung, i C. Y. Chung, „Growth of high-temperature NiTi_{1-x}Hf_x shape memory alloy thin films by laser ablation of composite targets”, *Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films*, t. 16, nr 6, s. 3420–3422, 1998, doi: 10.1116/1.581496.
- [42] P. Olier, J. C. Brachet, J. L. Bechade, C. Foucher, i G. Guénin, „Investigation of Transformation Temperatures, Microstructure and Shape Memory Properties of NiTi, NiTiZr and NiTiHf Alloys”, *Journal de Physique IV*, t. 05, nr C8, s. C8-741-C8-746, 1995, doi: 10.1051/jp4/199558741.

- [43] H. E. Karaca, E. Acar, H. Tobe, i S. M. Saghaian, „NiTiHf-based shape memory alloys”, *Materials Science and Technology (United Kingdom)*, t. 30, nr 13, s. 1530–1544, 2014, doi: 10.1179/1743284714Y.0000000598.
- [44] F. Yang *i in.*, „Structure analysis of a precipitate phase in an Ni-rich high-temperature NiTiHf shape memory alloy”, *Acta Materialia*, t. 61, nr 9, s. 3335–3346, 2013, doi: 10.1016/j.actamat.2013.02.023.
- [45] S. F. Hsieh i S. K. Wu, „A Study on Ternary Ti-rich TiNiZr Shape Memory Alloys”, *Materials Characterization*, t. 41, nr 4, s. 151–162, 1998, doi: 10.1016/s1044-5803(98)00032-1.
- [46] S. Besseghini, F. Passaretti, E. Villa, P. Fabbro, i F. Ricciardi, „Gold with a martensitic transformation: Which opportunities?”, *Gold Bull*, t. 40, nr 4, s. 328–335, grudz. 2007, doi: 10.1007/BF03215607.
- [47] L. Casalena *i in.*, „Transformation and Deformation Characterization of NiTiHf and NiTiAu High Temperature Shape Memory Alloys”, *Microscopy and Microanalysis*, t. 21, nr S3, s. 607–608, sie. 2015, doi: 10.1017/S1431927615003839.
- [48] L. Casalena *i in.*, „Revealing Transformation and Deformation Mechanisms in NiTiHf and NiTiAu High Temperature Shape Memory Alloys Through Microstructural Investigations”, *Microscopy and Microanalysis*, t. 22, nr S3, s. 1954–1955, lip. 2016, doi: 10.1017/S1431927616010618.
- [49] O. Rios *i in.*, „Characterization of ternary NiTiPt high-temperature shape memory alloys”, *Smart Structures and Materials 2005: Active Materials: Behavior and Mechanics*, t. 5761, nr August 2014, s. 376, 2005, doi: 10.1117/12.599608.
- [50] O. Benafan, D. J. Gaydosh, R. D. Noebe, S. Qiu, i R. Vaidyanathan, „In Situ Neutron Diffraction Study of NiTi–21Pt High-Temperature Shape Memory Alloys”, *Shape Memory and Superelasticity*, t. 2, nr 4, s. 337–346, 2016, doi: 10.1007/s40830-016-0095-7.
- [51] K. V. Ramaiah, C. N. Saikrishna, M. Sujata, M. Madan, i S. K. Bhaumik, „NiTiPt shape memory alloy: microstructure and transformation behaviour”, *ISSS Journal of Micro and Smart Systems*, t. 8, nr 2, s. 81–88, 2019, doi: 10.1007/s41683-019-00039-9.
- [52] L. Kovarik *i in.*, „Structural analysis of a new precipitate phase in high-temperature TiNiPt shape memory alloys”, *Acta Materialia*, t. 58, nr 14, s. 4660–4673, 2010, doi: 10.1016/j.actamat.2010.04.039.
- [53] P. G. Lindquist i C. M. Wayman, „Shape Memory and Transformation Behavior of Martensitic Ti-Pd-Ni and Ti-Pt-Ni Alloys”, w *Engineering Aspects of Shape Memory Alloys*, T. W. Duerig, K. N. Melton, D. Stöckel, i C. M. Wayman, Red., Butterworth-Heinemann, 1990, s. 58–68. doi: 10.1016/B978-0-7506-1009-4.50009-3.
- [54] G. S. Bigelow, S. A. Padula, A. Garg, D. Gaydosh, i R. D. Noebe, „Characterization of ternary NiTiPd high-temperature shape-memory alloys under load-biased thermal cycling”, *Metallurgical and Materials Transactions A: Physical Metallurgy and Materials Science*, t. 41, nr 12, s. 3065–3079, 2010, doi: 10.1007/s11661-010-0365-5.
- [55] S. Shimizu, Y. Xu, E. Okunishi, S. Tanaka, K. Otsuka, i K. Mitose, „Improvement of shape memory characteristics by precipitation-hardening of Ti-Pd-Ni alloys”, *Materials Letters*, t. 34, nr 1–2, s. 23–29, 1998, doi: 10.1016/S0167-577X(97)00134-1.
- [56] T.W. Duerig, K.N. Melton, D. Stöckel, *Engineering Aspects of Shape Memory Alloys*, Butterworth-Heinemann 2013, str 21-35

- [57] V. Ya. Abramov *i in.*, „Martensitic transformations and functional properties of thermally and thermomechanically treated Ti–Ni–Nb-based alloys”, *Materials Science and Engineering: A*, t. 438–440, s. 553–557, lis. 2006, doi: 10.1016/j.msea.2006.05.170.
- [58] K. Otsuka, „General applications of SMA’s and smart materials”, *Shape memory materials*, s. 220–241, 1998.
- [59] T. H. Nam, T. Saburi, Y. Nakata, i K. Shimizu, „Shape Memory Characteristics and Lattice Deformation in Ti-Ni-Cu Alloys”, *Materials Transactions, JIM*, t. 31, nr 12, s. 1050–1056, 1990, doi: 10.2320/matertrans1989.31.1050.
- [60] O. Mercier i K. N. Melton, „Kinetics and thermodynamics of the shape-memory effect in martensitic NiTi and (Ni_{1-x}Cu_x)Ti alloys”, *Journal of Applied Physics*, t. 50, nr 9, s. 5747–5756, 1979, doi: 10.1063/1.326713.
- [61] S. K. Bhaumik, „Progress in the understanding of NiTi shape memory alloys”, *Transactions of the Indian Institute of Metals*, t. 61, nr 5, s. 435–445, 2008, doi: 10.1007/s12666-008-0076-4.
- [62] T. Goryczka i J. Van Humbeeck, „NiTiCu shape memory alloy produced by powder technology”, *Journal of Alloys and Compounds*, t. 456, nr 1–2, s. 194–200, 2008, doi: 10.1016/j.jallcom.2007.02.094.
- [63] S. Miyazaki i A. Ishida, „Martensitic transformation and shape memory behavior in sputter-deposited TiNi-base thin films”, *Materials Science and Engineering: A*, t. 273–275, s. 106–133, grudz. 1999, doi: 10.1016/S0921-5093(99)00292-0.
- [64] W. J. Moberly, J. L. Proft, T. W. Duerig, i R. Sinclair, „Twinless Martensite in TiNiCu Shape Memory Alloys”, *Materials Science Forum*, t. 56–58, s. 605–610, 1991, doi: 10.4028/www.scientific.net/msf.56-58.605.
- [65] H. F. Li, K. J. Qiu, F. Y. Zhou, L. Li, i Y. F. Zheng, „Design and development of novel antibacterial Ti-Ni-Cu shape memory alloys for biomedical application”, *Scientific Reports*, t. 6, nr October, s. 1–11, 2016, doi: 10.1038/srep37475.
- [66] M. H. Elahinia, M. Hashemi, M. Tabesh, i S. B. Bhaduri, „Manufacturing and processing of NiTi implants: A review”, *Progress in Materials Science*, t. 57, nr 5, s. 911–946, 2012, doi: 10.1016/j.pmatsci.2011.11.001.
- [67] N. Sharma, K. K. Jangra, i T. Raj, „Fabrication of NiTi alloy: A review”, *Proceedings of the Institution of Mechanical Engineers, Part L: Journal of Materials: Design and Applications*, t. 232, nr 3, s. 250–269, 2018, doi: 10.1177/1464420715622494.
- [68] C. Suryanarayana, „Mechanical alloying and milling”, *Progress in Materials Science*, t. 46, s. 1–184, 2001.
- [69] R. Schwarz, R. Petrich, i C. Saw, „The synthesis of amorphous NiTi alloy powders by mechanical alloying”, *Journal of Non-Crystalline Solids*, t. 76, s. 281–302, 1985.
- [70] M. M. Verdian, M. Salehi, i K. Raeissi, „Synthesis of amorphous/nanocrystalline ni-ti powders by using low energy mechanical alloying”, *International Journal of Modern Physics B*, t. 24, nr 10, s. 1261–1269, 2010, doi: 10.1142/S0217979210055251.
- [71] Ö. Yurtsever i B. Özkal, „CHARACTERIZATION OF MECHANICAL ALLOYED Ni-Ti POWDERS”, PROCEEDINGS XII INTERNATIONAL CONGRESS “MACHINES, TECHNOLOGIES, MATERIALS”, t. 2, s. 31–34, 2015.
- [72] A. Takasaki, „Mechanical Alloying of the Ti - Ni System”, *Physica Status Solidi*, t. 169, nr 2, s. 183–192, 1998.

- [73] S. K. Sadrnezhaad, H. Arami, H. Keivan, i R. Khalifezadeh, „Powder metallurgical fabrication and characterization of nanostructured porous NiTi shape-memory alloy”, *Materials and Manufacturing Processes*, t. 21, nr 8, s. 727–735, 2006, doi: 10.1080/10426910600727882.
- [74] W. Pilarczyk, R. Nowosielski, A. Pilarczyk, i P. Sakiewicz, „A production attempt of Ni50Ti50 and Ni52Ti41Nb7 alloys by mechanical alloying method”, *Archives of Materials Science and Engineering*, t. 47, nr 1, s. 19–26, 2011.
- [75] T. Mousavi, F. Karimzadeh, i M. H. Abbasi, „Synthesis and characterization of nanocrystalline NiTi intermetallic by mechanical alloying”, *Materials Science and Engineering: A*, t. 487, nr 1–2, s. 46–51, lip. 2008, doi: 10.1016/j.msea.2007.09.051.
- [76] M. Karolus i J. Panek, „Nanostructured Ni-Ti alloys obtained by mechanical synthesis and heat treatment”, *Journal of Alloys and Compounds*, t. 658, s. 709–715, 2016, doi: 10.1016/j.jallcom.2015.10.286.
- [77] F. Alijani, R. Amini, M. Ghaffari, M. Alizadeh, i A. Kemal, „Effect of milling time on the structure, micro-hardness, and thermal behavior of amorphous / nanocrystalline TiNiCu shape memory alloys developed by mechanical alloying”, *JOURNAL OF MATERIALS&DESIGN*, t. 55, s. 373–380, 2014, doi: 10.1016/j.matdes.2013.09.009.
- [78] K. Neuking, A. Abu-Zarifa, S. Youcheu-Kemtchou, i G. Eggeler, „Polymer/NiTi-composites: Fundamental aspects, processing and properties”, *Advanced Engineering Materials*, t. 7, nr 11, s. 1014–1023, 2005, doi: 10.1002/adem.200500130.
- [79] E. Villa, S. Arnaboldi, A. Tuissi, M. Giacomelli, i E. Turco, „Mechanical analysis of hybrid textile composites with NiTi wires”, *Journal of Materials Engineering and Performance*, t. 18, nr 5–6, s. 517–521, 2009, doi: 10.1007/s11665-009-9382-1.
- [80] J. A. Balta, M. Parlinska, V. Michaud, R. Gotthardt, i J. -a. E. Manson, „Adaptive Composites with Embedded Shape Memory Alloy Wires”, *MRS Online Proceedings Library (OPL)*, t. 604, s. 141, sty. 1999, doi: 10.1557/PROC-604-141.
- [81] A. Cohades i V. Michaud, „Shape memory alloys in fibre-reinforced polymer composites”, *Advanced Industrial and Engineering Polymer Research*, t. 1, nr 1, s. 66–81, 2018, doi: 10.1016/j.aiepr.2018.07.001.
- [82] R. Zhang, Q.-Q. Ni, A. Masuda, T. Yamamura, i M. Iwamoto, „Vibration characteristics of laminated composite plates with embedded shape memory alloys”, *Composite Structures*, t. 74, nr 4, s. 389–398, sie. 2006, doi: 10.1016/j.compstruct.2005.04.019.
- [83] F. Boussu i J. I. Petitniot, „Development of shape memory alloy fabrics for composite structures”, *Intelligent Textiles and Clothing*, s. 124–142, 2006, doi: 10.1533/9781845691622.2.124.
- [84] Y.-H. Li i J.-H. Li, „NiTi/PMMA Biocomposite: in Situ Polymerization, Microstructure and Mechanical Property”, *Trans Indian Inst Met*, t. 76, nr 4, s. 945–950, kwi. 2023, doi: 10.1007/s12666-022-02803-2.
- [85] D. Vokoun i in., „NiTi-Polyimide Composites Prepared Using Thermal Imidization Process”, *J. of Materi Eng and Perform*, t. 25, nr 5, s. 1993–1999, maj 2016, doi: 10.1007/s11665-016-2019-2.
- [86] B. López-Walle, E. López-Cuellar, E. Reyes-Melo, O. Lomas-González, i W. B. De Castro, „A Smart Polymer Composite Based on a NiTi Ribbon and a Magnetic Hybrid Material for Actuators with Multiphysic Transduction”, *Actuators*, t. 4, nr 4, Art. nr 4, grudz. 2015, doi: 10.3390/act4040301.

- [87] M. Farvizi *i in.*, „Microstructural characterization of HIP consolidated NiTi-nano Al 2O₃ composites”, *Journal of Alloys and Compounds*, t. 606, s. 21–26, 2014, doi: 10.1016/j.jallcom.2014.03.184.
- [88] M. Akmal, A. Raza, M. M. Khan, M. I. Khan, i M. A. Hussain, „Effect of nano-hydroxyapatite reinforcement in mechanically alloyed NiTi composites for biomedical implant”, *Materials Science and Engineering C*, t. 68, s. 30–36, 2016, doi: 10.1016/j.msec.2016.05.092.
- [89] L. Zhang *i in.*, „Designing a novel functional-structural NiTi/hydroxyapatite composite with enhanced mechanical properties and high bioactivity”, *Intermetallics*, t. 84, s. 35–41, 2017, doi: 10.1016/j.intermet.2016.12.025.
- [90] T. Goryczka, M. Zubko, i A. Dudek, „Martensitic transformation in TiNi alloy after surface modification done by hydroxyapatite layer deposition”, *Materials Science and Technology*, t. 35, nr 3, s. 280–287, luty 2017, doi: 10.1080/02670836.2017.1410930.
- [91] E. Wang, C. Guo, P. Zhou, C. Lin, X. Han, i F. Jiang, „Fabrication, mechanical properties and damping capacity of shape memory alloy NiTi fiber-reinforced metal-intermetallic-laminate (SMAFR-MIL) composite”, *Materials and Design*, t. 95, s. 446–454, 2016, doi: 10.1016/j.matdes.2016.01.130.
- [92] E. Wang, Y. Tian, Z. Wang, F. Jiao, C. Guo, i F. Jiang, „A study of shape memory alloy NiTi fiber/plate reinforced (SMAFR/SMAPR) Ti-Al laminated composites”, *Journal of Alloys and Compounds*, t. 696, s. 1059–1066, 2017, doi: 10.1016/j.jallcom.2016.12.062.
- [93] Y. Tian *i in.*, „Improved fracture toughness of NiTi shape memory alloy fiber-reinforced Ti-Al metal-intermetallic-laminate composite”, *Journal of Alloys and Compounds*, t. 739, s. 669–677, 2018, doi: 10.1016/j.jallcom.2017.12.258.
- [94] D. S. Li, X. P. Zhang, Z. P. Xiong, i Y. W. Mai, „Lightweight NiTi shape memory alloy based composites with high damping capacity and high strength”, *Journal of Alloys and Compounds*, t. 490, nr 1–2, s. 15–19, 2010, doi: 10.1016/j.jallcom.2009.10.025.
- [95] S. Guo *i in.*, „Design and fabrication of a Nb/NiTi superelastic composite with high critical stress for inducing martensitic transformation and large recoverable strain for biomedical applications”, *Materials Science and Engineering C*, t. 112, nr August 2019, 2020, doi: 10.1016/j.msec.2020.110894.
- [96] Y. Shao *i in.*, „Fabrication, microstructure and mechanical properties of W[β]/NiTi composites”, *Journal of Alloys and Compounds*, t. 695, s. 1976–1983, 2017, doi: 10.1016/j.jallcom.2016.11.032.
- [97] M. Nanko, „Definitions and Categories of Hybrid Materials”, *AZojomo*, t. 6, nr January 2009, s. 1–8, 2009, doi: 10.2240/azojomo0288.
- [98] A. Taylor, „Functional hybrid materials. Edited by Pedro Gómez-Romero and Clément Sanchez. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, 2004. ISBN 3-527-30484-3. pp 434”, *Polymer International*, t. 55, nr 1, s. 124–124, 2006, doi: 10.1002/pi.1892.
- [99] M. F. Ashby i Y. J. M. Bréchet, „Designing hybrid materials”, *Acta Materialia*, t. 51, nr 19, s. 5801–5821, 2003, doi: 10.1016/S1359-6454(03)00441-5.
- [100] K. Juggernaut, K. Sun, J. G. Ok, A. Hart, i S. Daly, „Hybrid Structures of NiTi and Carbon Nanotubes”, *Microscopy and Microanalysis*, t. 16, nr S2, s. 1550–1551, lip. 2010, doi: 10.1017/S143192761006246X.

- [101] M. Daly, A. Pequegnat, Y. Zhou, i M. I. Khan, „Enhanced thermomechanical functionality of a laser processed hybrid NiTiNiTiCu shape memory alloy”, *Smart Materials and Structures*, t. 21, nr 4, 2012, doi: 10.1088/0964-1726/21/4/045018.
- [102] S. Hao *i in.*, „A transforming metal nanocomposite with large elastic strain, low modulus, and high strength”, *Science*, t. 339, nr 6124, s. 1191–1194, 2013, doi: 10.1126/science.1228602.
- [103] C. Gurau, G. Gurau, F. Tolea, i V. Sampath, „Structural evolution of the niti/nifega smart hybrid material during severe plastic deformation”, *Digest Journal of Nanomaterials and Biostructures*, t. 14, nr 3, s. 539–546, 2019.
- [104] M. Zhang *i in.*, „3D printed Mg-NiTi interpenetrating-phase composites with high strength, damping capacity, and energy absorption efficiency”, *Science Advances*, t. 6, nr 19, s. 1–10, 2020, doi: 10.1126/sciadv.aba5581.
- [105] J. Schindelin *i in.*, „Fiji: an open-source platform for biological-image analysis”, *Nat Methods*, t. 9, nr 7, s. 676–682, lip. 2012, doi: 10.1038/nmeth.2019.
- [106] Domander, R., Felder, A. A., & Doube, M. (2021). BoneJ2 - refactoring established research software. Wellcome Open Research, 6, 37. doi:10.12688/wellcomeopenres.16619.2
- [107] H. G. Merkus, *Particle Size Measurements: Fundamentals, Practice, Quality*. Springer Science & Business Media, 2009.
- [108] Y. Takashimizu i M. Iiyoshi, „New parameter of roundness R: circularity corrected by aspect ratio”, *Progress in Earth and Planetary Science*, t. 3, nr 1, s. 2, sty. 2016, doi: 10.1186/s40645-015-0078-x.
- [109] P. Salwa i T. Goryczka, „Crystallization of Mechanically Alloyed Ni50Ti50 and Ti50Ni25Cu25 Shape Memory Alloys”, *J. of Materi Eng and Perform*, t. 29, nr 5, s. 2848–2852, maj 2020, doi: 10.1007/s11665-020-04820-y.
- [110] T. Goryczka i G. Dercz, „Effect of Milling Time on Crystallization Sequence and Microstructure of NiTi Alloys Produced Via High-Energy Ball Milling”, *Archives of Metallurgy and Materials; 2023; t. 68; nr 3; s. 1127-1135*, 2023, doi:10.24425/amm.2023.145484.
- [111] T. Goryczka i P. Salwa, „Influence of Batch Mass on Formation of NiTi Shape Memory Alloy Produced by High-Energy Ball Milling”, *Metals*, t. 11, nr 12, Art. nr 12, grudz. 2021, doi: 10.3390/met11121908.
- [112] P. Salwa i T. Goryczka, „Influence of Milling Time on Formation of NiTi Alloy Produced by High-Energy Ball Milling”, *Archives of Metallurgy and Materials; 2019; t. 64; nr 4; s. 1301-1307*, 2019, doi: 10.24425/amm.2019.130094.
- [113] H. E. Kissinger, „Reaction Kinetics in Differential Thermal Analysis”, *Analytical Chemistry*, t. 29, nr 11, s. 1702–1706, 1957, doi: 10.1021/ac60131a045.
- [114] K. Matsushita i S. Sakka, „Kinetic Study on Non-Isothermal Crystallization of Glass by Thermal Analysis”, *Bulletin of the Institute for Chemical Research, Kyoto University*, t. 59, nr 3, s. 159–171, 1981.
- [115] A. K. Pal i V. Katiyar, „Theoretical and analyzed data related to thermal degradation kinetics of poly (L-lactic acid)/chitosan-grafted-oligo L-lactic acid (PLA/CH-g-OLLA) bionanocomposite films”, *Data Brief*, t. 10, s. 304–311, grudz. 2016, doi: 10.1016/j.dib.2016.11.100.

- [116] M. Peterlechner, J. Bokeloh, G. Wilde, i T. Waitz, „Study of relaxation and crystallization kinetics of NiTi made amorphous by repeated cold rolling”, *Acta Materialia*, t. 58, nr 20, s. 6637–6648, 2010, doi: 10.1016/j.actamat.2010.08.026.
- [117] M. Peterlechner, T. Waitz, i H. P. Karnthaler, „Nanocrystallization of NiTi shape memory alloys made amorphous by high-pressure torsion”, *Scripta Materialia*, t. 59, nr 5, s. 566–569, 2008, doi: 10.1016/j.scriptamat.2008.05.004.
- [118] J. Z. Chen i S. K. Wu, „Crystallization temperature and activation energy of rf-sputtered near-equiatomic TiNi and Ti50Ni40Cu10 thin films”, *Journal of Non-Crystalline Solids*, t. 288, nr 1–3, s. 159–165, 2001, doi: 10.1016/S0022-3093(01)00647-0.
- [119] Y. C. Lei, W. Cai, X. An, i L. X. Gao, „The effect of the underlying substrate on crystallization kinetics of TiNi thin films”, *Journal of Non-Crystalline Solids*, t. 354, nr 40, s. 4572–4576, paź. 2008, doi: 10.1016/j.jnoncrysol.2008.06.004.
- [120] S. Y. Jiang, M. Tang, Y. N. Zhao, L. Hu, Y. Q. Zhang, i Y. L. Liang, „Crystallization of amorphous NiTi shape memory alloy fabricated by severe plastic deformation”, *Transactions of Nonferrous Metals Society of China (English Edition)*, t. 24, nr 6, s. 1758–1765, 2014, doi: 10.1016/S1003-6326(14)63250-7.
- [121] S. Vyazovkin, „Kissinger Method in Kinetics of Materials: Things to Beware and Be Aware of”, *Molecules*, t. 25, nr 12, s. 2813, cze. 2020, doi: 10.3390/molecules25122813.
- [122] T. Goryczka, P. Salwa, i M. Zubko, „High-Energy Ball Milling Conditions in Formation of NiTiCu Shape Memory Alloys”, *Microsc Microanal*, s. 1–7, wrz. 2021, doi: 10.1017/S143192762101271X.
- [123] M. Karolus, T. Goryczka, H. Morawiec, i P. Ochcin, „STRUCTURE OF NiTiCu MELT SPUN RIBBONS FITTED BY RIETVELD REFINEMENT”, w *Applied Crystallography*, WORLD SCIENTIFIC, 2001, s. 120–124. doi: 10.1142/9789812811325_0019.
- [124] A. A. M. Gasperini, K. D. MacHado, S. Buchner, J. C. De Lima, i T. A. Grandi, „Influence of the temperature on the structure of an amorphous Ni 46Ti 54 alloy produced by mechanical alloying”, *European Physical Journal B*, t. 64, nr 2, s. 201–209, 2008, doi: 10.1140/epjb/e2008-00312-9.
- [125] Y. Tong i Y. Liu, „Crystallization behavior of a Ti50Ni25Cu25 melt-spun ribbon”, *Journal of Alloys and Compounds*, t. 449, nr 1–2, s. 152–155, 2008, doi: 10.1016/j.jallcom.2006.01.146.
- [126] N. X. Sun, X. D. Liu, i K. Lu, „Explanation to the anomalous Avrami exponent”, *Scripta Materialia*, 1996, doi: 10.1016/1359-6462(95)00657-5.
- [127] A. Bansiddhi, T. D. Sargeant, S. I. Stupp, i D. C. Dunand, „Porous NiTi for bone implants: A review”, *Acta Biomater*, t. 4, nr 4, s. 773–782, lip. 2008, doi: 10.1016/j.actbio.2008.02.009.
- [128] Z. He, Z. Wang, D. Wang, X. Liu, i B. Duan, „Microstructure and Mechanical Properties of Porous NiTi Alloy Prepared by Integration of Gel-Casting and Microwave Sintering”, *Materials (Basel)*, t. 15, nr 20, s. 7331, paź. 2022, doi: 10.3390/ma15207331.
- [129] L. Hu, Z. Shen, X. Chen, K. Hu, M. Tang, i L. Wang, „Microstructure Characteristics of Porous NiTi Shape Memory Alloy Synthesized by Powder Metallurgy during Compressive Deformation at Room Temperature”, *Metals*, t. 13, nr 11, Art. nr 11, lis. 2023, doi: 10.3390/met13111806.
- [130] S. Li, L. Zhao, i Y. Liu, „Computer simulation of random sphere packing in an arbitrarily shaped container”, *Computers, Materials and Continua*, t. 7, s. 109–118, kwi. 2008.

- [131] W. Zhang, K. E. Thompson, A. H. Reed, i L. Beenken, „Relationship between packing structure and porosity in fixed beds of equilateral cylindrical particles”, *Chemical Engineering Science*, t. 61, nr 24, s. 8060–8074, grudz. 2006, doi: 10.1016/j.ces.2006.09.036.
- [132] K. W. Desmond i E. R. Weeks, „Influence of particle size distribution on random close packing of spheres”, *Phys. Rev. E*, t. 90, nr 2, s. 022204, sie. 2014, doi: 10.1103/PhysRevE.90.022204.
- [133] B. Münch i L. Holzer, „Contradicting Geometrical Concepts in Pore Size Analysis Attained with Electron Microscopy and Mercury Intrusion”, *Journal of the American Ceramic Society*, t. 91, nr 12, s. 4059–4067, 2008, doi: 10.1111/j.1551-2916.2008.02736.x.
- [134] S. Arunkumar, P. Kumaravel, C. Velmurugan, i V. Senthilkumar, „Microstructures and mechanical properties of nanocrystalline NiTi intermetallics formed by mechanosynthesis”, t. 25, nr 1, s. 80–87, 2018.
- [135] S. Chen, Y. Zhou, Y. Li, i S. He, „Synthesis and characterization of nanocrystalline Ni-Ti and Ni-Cr powders by mechanical alloying”, *Journal of Materials Science and Technology*, t. 13, s. 86–90, 1997.
- [136] M. Ghadimi, M. Vanda, i M. Ali, „Nanocrystalline Ti – Ni – Cu shape memory alloys : Metallurgical , mechanical and thermal properties”, *Materials Letters*, t. 139, s. 359–363, 2015, doi: 10.1016/j.matlet.2014.10.116.

9. SPIS RYSUNKÓW

Rys. 1. Ilość artykułów charakteryzujących stopy TiNi, w zależności od ich składu chemicznego [1].	6
Rys. 2. Schemat zmian sieci krystalicznej zachodzących podczas jednokierunkowego efektu pamięci kształtu: a) faza macierzysta b) zbliźniakowany martenzyt, c) odkształcony martenzyt (opracowano na podstawie [9]).	9
Rys. 3. Schemat zmian zachodzących w sieci krystalicznej podczas dwukierunkowego efektu pamięci kształtu (opracowano na podstawie [9]).	9
Rys. 4. Schemat zmian zachodzących w sieci krystalicznej podczas zjawiska nadsprężystości (opracowano na podstawie [9]).	9
Rys. 5. Wpływ zawartości Ni at% na temperaturę początku przemiany martenzytycznej M_s [11].	10
Rys. 6. Termogramy zmierzone dla stopu TiNi po obróbkach cieplnych przedstawiające: jednostopniową przemianę B2-B19' a), dwustopniową przemianę martenzytyczną z jednostopniową przemianą odwrotną b) oraz całkowitą przemianę dwustopniową B2 \leftrightarrow R \leftrightarrow B19' c) (opracowano na podstawie [19]).	12
Rys. 7. Termogramy zmierzone dla stopu TiNi z dwuetapowym przebiegiem przemiany B2 \leftrightarrow R a) oraz R \leftrightarrow B19' b) (opracowano na podstawie [19]).	13
Rys. 8. Zależność szerokości temperaturowej pętli histerezy od zawartości niobu w stopie TiNiNb (opracowano na podstawie [57]).	18
Rys. 9. Przekrój trójskładnikowego układu równowagi fazowej Ti-Ni-Cu w temperaturze 870°C [13].	19
Rys. 10. Wykres przedstawiający ilość artykułów charakteryzujących stopy TiNiCu, wykazujące pamięć kształtu [1].	19
Rys. 11. Wpływ zawartości miedzi w stopie TiNiCu na temperaturę M_s obejmujący zakres występowania faz biorących udział w przemianie [13] a) oraz na szerokość temperaturowej pętli histerezy przemiany martenzytycznej b) [63] (opracowano na podstawie [13,63]).	20
Rys. 12. Głównie stosowane metody w produkcji elementów na bazie stopu TiNi (opracowano na podstawie [66]).	21
Rys. 13. Obraz mikroskopowy kompozytu żywica epoksydowa/Kevlar+druty TiNi (opracowano na podstawie [81]).	25
Rys. 14. Obraz mikroskopowy mikrostruktury kompozytu NiTi/PMMA [84].	25
Rys. 15. Przebiegi DSC dla płytek TiNi oraz kompozytu TiNi/Polyimid (opracowano na podstawie [85]).	26
Rys. 16. Krzywe DSC dla części składowych i kompozytu NiTi/Fe ₂ O ₃ /PVB (opracowano na podstawie [86]).	26
Rys. 17. Termogramy DSC zmierzone dla kompozytu TiNi/Al ₂ O ₃ wytworzonego metodą HIP (opracowano na podstawie [87]).	27
Rys. 18. Obrazy SEM mikrostruktury kompozytu hydroksyapatyt/TiNi o różnych stężeniach hydroksyapatytu – a) 0%, b) 2%, c) 4% i d) 6% [88].	28
Rys. 19. Obrazy mikroskopowe kompozytu TiNi/Hydroksyapatyt wygrzewanego w 950°C, – a) obraz makroskopowy kompozytu, b) obraz BSE [89].	28

Rys. 20. Mikrostruktura laminatu Ti/Al ₃ Ti zbrojonego drutami TiNi[91].	29
Rys. 21. Obrazy mikroskopowe obserwowane dla kompozytu TiNi/Mg – a) mikroskop metalograficzny, b) elektronowy mikroskop skaningowy [94].	30
Rys. 22. Charakterystyka średniej wielkości cząstek proszków pierwiastków stopowych.	38
Rys. 23. Obrazy mikroskopowe obserwowane dla proszków pierwiastków stopowych a)Ti, b) Ni oraz c) Cu.	38
Rys. 24. Zestawienie dyfraktogramów zmierzonych dla proszków pierwiastków stopowych.	39
Rys. 25. Obrazy mikroskopowe proszku naważki 10 g dla stopu Ti ₅₀ Ni ₅₀ mielonego przez: 10h – a), 20h – b), 60h – c), 100h – d) oraz 20 g i czasu mielenia 140h – e).	40
Rys. 26. Wykres dystrybucji średnicy aglomeratów proszku Ti ₅₀ Ni ₅₀ w zależności od czasu mielenia dla naważki 10g oraz 20 g(czas 140h).	41
Rys. 27. Zmiana parametru sferyczności mielonych proszków Ti ₅₀ Ni ₅₀ w zależności od czasu mielenia dla naważki 10g oraz 20g (140h).	41
Rys. 28. Obrazy mikroskopowe obserwowane dla zastosowanych czasów mielenie z obszarami, w których zmierzono mapy rozkładu pierwiastków dla proszku Ti ₅₀ Ni ₅₀ serii 1 (naważka 10g).	42
Rys. 29. Obraz mikroskopowy obserwowany dla zglądu aglomeratu proszku Ti ₅₀ Ni ₅₀ mielonego przez 100 h z zaznaczonym obszarem pomiarowym mapy rozkładu pierwiastków (A) oraz punktami pomiaru składu chemicznego.	43
Rys. 30. Obraz mikroskopowy obserwowany dla stopu Ti ₅₀ Ni ₅₀ mielonego przez 140 h z zaznaczonym obszarem pomiarowym mapy rozkładu pierwiastków: aglomerat homogeniczny a) oraz niehomogeniczny b).	44
Rys. 31. Obrazy kul stalowych zastosowanych, jako mielniki - a) stan przed rozpoczęciem mielenia oraz b) po mieleniu stopu Ti ₅₀ Ni ₅₀ przez 140 godzin.	45
Rys. 32. Obraz mikroskopowy obserwowany dla przekroju stalowej kuli po 140 godzinach mielenia z zaznaczonymi obszarami pomiarowymi map rozkładu pierwiastków.	45
Rys. 33. Zestawienie dyfraktogramów zmierzonych dla próbek proszku Ti ₅₀ Ni ₅₀ po różnych czasach mielenia.	47
Rys. 34. Obraz mikroskopowy TEM obserwowany w: a) polu jasnym i b) ciemnym oraz analiza SAED dla proszku mielonego 140 h.	47
Rys. 35. Termogramy zmierzone, z różnymi prędkościami nagrzewania, dla stopu Ti ₅₀ Ni ₅₀ mielonego przez a) 100 oraz b) 140 godzin.	48
Rys. 36. Zestawienie dyfraktogramów zmierzonych dla stopu Ti ₅₀ Ni ₅₀ mielonego przez 100 oraz 140h przed i po krystalizacji w 600°C.	49
Rys. 37. Wykresy zależności ln(β/T _p) od 1/T dla metody a) Kissingera oraz b) Ozawy, dla stopu Ti ₅₀ Ni ₅₀ mielonego przez 100 godzin.	51
Rys. 38. Zestawienie termogramów zmierzonych podczas izotermicznego wygrzewania stopu Ti ₅₀ Ni ₅₀ mielonego przez 100h.	51
Rys. 39. Wykres zależności ln[-ln(1-x)] od ln(t) dla stopu Ti ₅₀ Ni ₅₀ mielonego przez 100h. ..	52
Rys. 40. Charakterystyki dynamiki krystalizacji stopu Ti ₅₀ Ni ₅₀ mielonego przez 100h wyznaczone dla zastosowanych temperatur wygrzewania izotermicznego.	52

Rys. 41. Wykresy zależności $\ln(\beta/T_p)$ od $1/T$ dla metody a) Kissingera oraz b) Ozawy, dla stopu $Ti_{50}Ni_{50}$ mielonego przez 140 godzin..	53
Rys. 42. Zestawienie termogramów zmierzonych dla spiekane go stopu $Ti_{50}Ni_{50}$ mielonego przez 140h.	54
Rys. 43. Dyfraktogram zmierzony dla stopu $Ti_{50}Ni_{50}$ (czas mielenia) 140 godzin - spiekane go w $1000^{\circ}C$ przez 15h.	55
Rys. 44. Obrazy mikroskopowe obserwowane dla spiekane go stopu $Ti_{50}Ni_{50}$ ($1000^{\circ}C/ 15h$) z zaznaczonym obszarem pomiarowym mapy rozkładu pierwiastków.	56
Rys. 45. Obrazy mikroskopowe proszku naważki 10 g dla stopu $Ti_{50}Ni_{25}Cu_{25}$ mielonego przez: 10h – a), 20h – b), 60h – c), 100h – d) oraz 20 g i czasu mielenia 140h – e) i f).	57
Rys. 46. Wykres dystrybucji średnicy ziarna proszku $Ti_{50}Ni_{25}Cu_{25}$ w zależności od czasu mielenia dla naważki 10g (20-100h) oraz 20 g(czas 140h).	58
Rys. 47. Zmiana parametru sferyczności mielonych proszków $Ti_{50}Ni_{25}Cu_{25}$ w zależności od czasu mielenia dla naważki 10g (20 - 100h) oraz 20g (140h).	58
Rys. 48. Obrazy mikroskopowe obserwowane dla stopu $Ti_{50}Ni_{25}Cu_{25}$ z zaznaczonym obszarem pomiarowym map rozkładu pierwiastków.	59
Rys. 49. Obraz mikroskopowy obserwowany dla zglądu aglomeratu proszku $Ti_{50}Ni_{25}Cu_{25}$ (naważka 20 g) mielonego przez 100 h z zaznaczonym obszarem pomiarowym mapy rozkładu pierwiastków.	60
Rys. 50. Obraz mikroskopowy obserwowany dla zglądu aglomeratu proszku $Ti_{50}Ni_{25}Cu_{25}$ (naważka 20 g) mielonego przez 100 h z zaznaczonym obszarem pomiarowym mapy rozkładu pierwiastków.	60
Rys. 51. Obraz mikroskopowy obserwowany dla zglądu aglomeratu proszku $Ti_{50}Ni_{25}Cu_{25}$ (naważka 20g) mielonego przez 120 h (a) z zaznaczonymi punktami, w których został przeprowadzony pomiar składu chemicznego (b).	61
Rys. 52. Obraz mikroskopowy obserwowany dla zglądu aglomeratu proszku $Ti_{50}Ni_{25}Cu_{25}$ (naważka 20 g) mielonego przez 140 h (a) z zaznaczonymi punktami, w których został przeprowadzony pomiar składu chemicznego (b).	61
Rys. 53. Obraz mikroskopowy obserwowany dla przekroju stalowej kuli po 140 godzinach mielenia stopu $Ti_{50}Ni_{25}Cu_{25}$.	62
Rys. 54. Obraz mikroskopowy obserwowany dla przekroju stalowej kuli po 140 godzinach mielenia stopu $Ti_{50}Ni_{25}Cu_{25}$ z zaznaczonym obszarem pomiarowym map rozkładu pierwiastków.	63
Rys. 55. Zestawienie dyfraktogramów zmierzonych dla próbek proszku $Ti_{50}Ni_{25}Cu_{25}$ po różnych czasach mielenia.	63
Rys. 56. Termogramy zmierzone, z różnymi prędkościami nagrzewania, dla stopu $Ti_{50}Ni_{25}Cu_{25}$ mielonego przez a) 100 oraz b) 140 godzin.	65
Rys. 57. Zestawienie dyfraktogramów zmierzonych dla stopu $Ti_{50}Ni_{25}Cu_{25}$ mielonego przez 100 oraz 140h przed i po krystalizacji w $600^{\circ}C$.	66
Rys. 58. Wykresy zależności $\ln(\beta/T_p)$ od $1/T$ dla metody a) Kissingera oraz b) Ozawy, dla stopu $Ti_{50}Ni_{25}Cu_{25}$ mielonego przez 100 godzin.	67
Rys. 59. Energia aktywacji krystalizacji dla proszku $Ti_{50}Ni_{25}Cu_{25}$ mielonego przez 140 godzin, wyznaczona metodą Kissingera oraz Ozawy.	68

Rys. 60. Zestawienie termogramów zmierzonych podczas izotermicznego wygrzewaniu stopu $Ti_{50}Ni_{25}Cu_{25}$ mielonego przez 100 godzin (naważka 10g).....	68
Rys. 61. Charakterystyki dynamiki krystalizacji stopu $Ti_{50}Ni_{25}Cu_{25}$ mielonego przez 100h mielonego przez 100h wyznaczone dla zastosowanych temperatur wygrzewania izotermicznego	70
Rys. 62. Wykres zależności $\ln[-\ln(1-x)]$ od $\ln(t)$ dla stopu $Ti_{50}Ni_{25}Cu_{25}$ mielonego przez 100h wykreślony dla pików A (a) oraz B II (b)	70
Rys. 63. Wpływ parametrów spiekania na przemianę martenzytyczną w proszku $Ti_{50}Ni_{25}Cu_{25}$ mielonym przez 140h.	71
Rys. 64. Dyfraktogram stopu $Ti_{50}Ni_{25}Cu_{25}$ mielonego przez 140 godzin i spiekanego w $900^{\circ}C$ przez 10h, poddany dopasowaniu metodą Rietvela.	72
Rys. 65. Obraz mikroskopowy powierzchni wypraski stopu hybrydowego $Ti_{50}Ni_{50}/Ti_{50}Ni_{25}Cu_{25}$ z zaznaczonym obszarem pomiarowym mapy rozkładu pierwiastków	73
Rys. 66. Zmierzone termogramy dla spieczonego kompozytu hybrydowego $Ti_{50}Ni_{50}/Ti_{50}Ni_{25}Cu_{25}$	73
Rys. 67. Zmierzone termogramy w zakresie od $20^{\circ}C$ do $80^{\circ}C$ dla kompozytu hybrydowym $Ti_{50}Ni_{50}/Ti_{50}Ni_{25}Cu_{25}$	74
Rys. 68. Fragment dyfraktogramu zmierzonego dla stopu hybrydowego $Ti_{50}Ni_{50}/Ti_{50}Ni_{25}Cu_{25}$ spiekanego w $1000^{\circ}C$ przez 15h.	75
Rys. 69. Przekrój trójwymiarowego modelu binarnego o założonym wysokim współczynniku polidispersji $\delta=0,4$, wg Desmond i inni [132].	76
Rys. 70. Zrekonstruowany obraz mikrotomograficzny wypraski $Ti_{50}Ni_{50}$ dla stanu przed spiekaniem.....	77
Rys. 71. Rekonstrukcja obszaru wypraski $TiNi$ przed spiekaniem wraz z nałożoną mapą rozkładu wielkości ziarna.....	77
Rys. 72. Wykres średniego rozmiaru ziarna w wypraskach $Ti_{50}Ni_{50}$ oraz $Ti_{50}Ni_{25}Cu_{25}$, przed i po spiekaniu.....	78
Rys. 73. Wykres średniej odległości między beleczkami w wypraskach $Ti_{50}Ni_{50}$ oraz $Ti_{50}Ni_{25}Cu_{25}$, przed i po spiekaniu.	78
Rys. 74. Rekonstrukcja rozkładu porów w wyprascie $Ti_{50}Ni_{50}$ przed spiekaniem, wraz z nałożoną heatmapą wielkości porów.....	79
Rys. 75. Przykładowe obrazy uzyskane w zastosowanych metodach obliczeniowych PSD oraz MIP. Czerwone strzałki wskazują niewykryte pory.....	80
Rys. 76. Wykres porowatości wyznaczonej metodami PSD oraz MIP dla $Ti_{50}Ni_{50}$ oraz $Ti_{50}Ni_{25}Cu_{25}$, przed i po spiekaniu.	80
Rys. 77. Porównanie rozkładu wielkości występujących porowatości pomiędzy dwoma metodami obliczeniowymi – PSD oraz MIP, dla zrekonstruowanych wyprasek $Ti_{50}Ni_{50}$ przed oraz po spiekaniu.....	81
Rys. 78. Porównanie rozkładu wielkości występujących porowatości pomiędzy dwoma metodami obliczeniowymi – PSD oraz MIP, dla zrekonstruowanych wyprasek $Ti_{50}Ni_{25}Cu_{25}$ przed oraz po spiekaniu.....	81
Rys. 79. Wykres rozkładu porowatości dla próbki $Ti_{50}Ni_{50}/Ti_{50}Ni_{25}Cu_{25}$ dla metod PSD oraz MIP.....	81

10. SPIS TABEL

Tabela 1. Temperatuty charakterystyczne przemiany martenzytycznej wyznaczone dla spiekanego stopu $Ti_{50}Ni_{50}$ mielonego przez 140h.	54
Tabela 2. Temperatuty charakterystyczne przemiany martenzytycznej wyznaczone dla spiekanego stopu $Ti_{50}Ni_{25}Cu_{25}$ mielonego przez 140h.	71
Tabela 3. Porównanie wyników analiz strukturalnych obrazów tomograficznych dla spiekanych wyprasek $Ti_{50}Ni_{50}$, $Ti_{50}Ni_{25}Cu_{25}$ oraz materiału $Ti_{50}Ni_{50}/Ti_{50}Ni_{25}Cu_{25}$	82