



UNIWERSYTET ŚLĄSKI
INSTYTUT INŻYNIERII MATERIAŁOWEJ

ROZPRAWA DOKTORSKA

Nanokrystaliczne stopy NiTi
wytworzone przez walcowanie na zimno
w stanie martenzytycznym

mgr inż. Paweł Świec

Promotor:

prof. dr hab. Danuta Stróż

Promotor pomocniczy:

dr Maciej Zubko prof. UŚ

Chorzów 2023

Szczególne podziękowania pragnę złożyć mojej rodzinie i przyjaciołom, którzy nieustannie mnie wspierali oraz motywowali.

Mamo, Tato, Babciu, dziękuję!

Serdecznie dziękuję promotorom prof. Danucie Stróż oraz dr Maciejowi Zubko prof. UŚ za poświęcony czas, wskazówki merytoryczne oraz ogromną cierpliwość.

Chciałbym podziękować także prof. Józefowi Lelątko za opiekę naukową na studiach doktoranckich.

Dziękuję Koleżankom i Kolegom z Instytutu Inżynierii Materiałowej UŚ za współpracę, dyskusje oraz pomoc w realizacji pracy.

Dziękuję także prof. Jánosowi Lábár oraz dr Györgyowi Radnóczy za gościnę w Instytucie Fizyki Technicznej i Inżynierii Materiałowej Węgierskiego Centrum Badań Jądrowych w Budapeszcie oraz możliwość przeprowadzenia obserwacji TEM. Köszönöm!

SPIS TREŚCI

1. STRESZCZENIE	5
2. WSTĘP LITERATUROWY	6
2.1. Stopy NiTi	6
2.2. Zastosowanie stopów NiTi	10
2.3. Nanokrystaliczne stopy NiTi	15
2.4. Wytwarzanie nanostrukturalnych stopów metali	22
2.4.1. Skręcanie pod wysokim ciśnieniem	23
2.4.2. Przeciskanie w kanale kątowym	25
2.4.3. Walcowanie akumulacyjne	26
2.4.4. Walcowanie kriogeniczne	27
2.5. Podsumowanie	29
3. TEZA I CELE ROZPRAWY	31
4. METODY BADAWCZE	32
4.1. Rentgenowska analiza fazowa (XRD)	32
4.2. Skaningowa kalorymetria różnicowa (DSC)	32
4.3. Pomiary mikrotwardości	32
4.4. Mikroskopia optyczna	32
4.5. Skaningowa mikroskopia elektronowa (SEM)	33
4.6. Transmisyjna mikroskopia elektronowa (TEM)	33
4.6.1. Mapowanie orientacji krystalograficznej metodą precesji wiązki elektronowej	33
4.6.2. Preparatyka TEM	36
5. MATERIAŁ BADAŃ	38
5.1. Materiał wyjściowy	38
5.2. Proces walcowania na zimno w stanie martenzytycznym	40
6. CHARAKTERYSTYKA MATERIAŁU PO OBRÓBCE PLASTYCZNEJ I WYŻARZANIU	42
6.1. Struktura badanego stopu	42
6.2. Badania mikrotwardości	58
6.3. Przemiana martenzytyczna	61
7. WPŁYW PARAMETRÓW OBRÓBKI NA MIKROSTRUKTURĘ	71
7.1. Wpływ temperatury walcowania na deformację struktury	71
7.1.1. Analiza próbek o 15% stopniu deformacji	72
7.1.2. Analiza próbek o 25% stopniu deformacji	75
7.1.3. Analiza próbek o 35% i 40% stopniu deformacji	81
7.2. Kinetyka krystalizacji materiału kriowalcowanego.	85
7.3. Obserwacje TEM procesu krystalizacji podczas grzania in-situ	92

SPIS TREŚCI

7.4.	Wpływ temperatury wyżarzania na strukturę materiału kriowalcowanego	101
8.	DYSKUSJA WYNIKÓW	109
8.1.	Wstępna charakterystyka struktury i właściwości stopu NiTi poddanego walcowaniu kriogenicznemu	109
8.2.	Wpływ temperatury walcowania na strukturę stopu NiTi	114
8.3.	Krystalizacja i wzrost ziaren	117
9.	WNIOSKI	121
10.	BIBLIOGRAFIA	122
11.	SPIS RYSUNKÓW	138
12.	SPIS TABEL	145

1. Streszczenie

Celem niniejszej rozprawy było wytworzenie nanokrystalicznego stopu NiTi na drodze walcowania w temperaturach kriogenicznych i następnego wyżarzania oraz charakterystyka jego struktury, mechanizmów odkształcania, krystalizacji oraz rozrostu ziaren.

W rozdziale 2 pracy dokonano przeglądu dotychczasowego stanu wiedzy dotyczącej właściwości i ograniczeń gruboziarnistych, a także nanokrystalicznych stopów NiTi. Dokonano również przeglądu metod wytwarzania nanostruktury w stopach inżynierskich, ze szczególnym uwzględnieniem technik dużego odkształcenia plastycznego. Spośród wielu technik wybrano walcowanie w temperaturach kriogenicznych, ze względu na wysokie prawdopodobieństwo zastosowania w warunkach przemysłowych.

Do badań użyto stop NiTi o zawartości 50,7 % at. Ni w formie drutu o średniej wielkości ziarna 32 μm , który następnie poddawano walcowaniu, po uprzednim schłodzeniu do temperatury ciekłego azotu. W rozdziale 6 poprzez obserwacje struktury technikami mikroskopii elektronowej określono wpływ stopnia zgniotu oraz wyżarzania w temperaturze 450 °C przez 15 minut na zmiany strukturalne badanego materiału ze szczególnym uwzględnieniem stopnia rozdrobnienia ziarna. Metodą dyfrakcji rentgenowskiej z grzaniem *in-situ* zbadany został także wpływ zastosowanej obróbki na przebieg przemiany martenzytycznej. W rozdziale 7 na podstawie obserwacji próbek w transmisyjnym mikroskopie elektronowym, określono wpływ temperatury walcowania na stopień i mechanizmy deformacji stopów NiTi. Następnie, poprzez badania metodą różnicowej kalorymetrii skaningowej oraz obserwacje TEM z grzaniem *in-situ* określono kinetykę krystalizacji stopu odkształconego w temperaturach kriogenicznych, a także kinetykę wzrostu ziaren. W rozdziale 8 dokonano szczegółowej analizy wyników badań w oparciu o najnowsze doniesienia literaturowe co pozwoliło na zrealizowanie celów tego projektu badawczego.

Wnioski płynące z tej dysertacji pozwalają lepiej zrozumieć mechanizmy dużego odkształcenia stopów NiTi z pamięcią kształtu oraz proces walcowania w temperaturach kriogenicznych. Wiedza ta może być w przyszłości wykorzystana do modyfikacji technik dużego odkształcenia plastycznego oraz przyczynić się do wdrożenia produkcji nanokrystalicznych stopów wykazujących efekty pamięci kształtu na skalę przemysłową.

2. Wstęp literaturowy

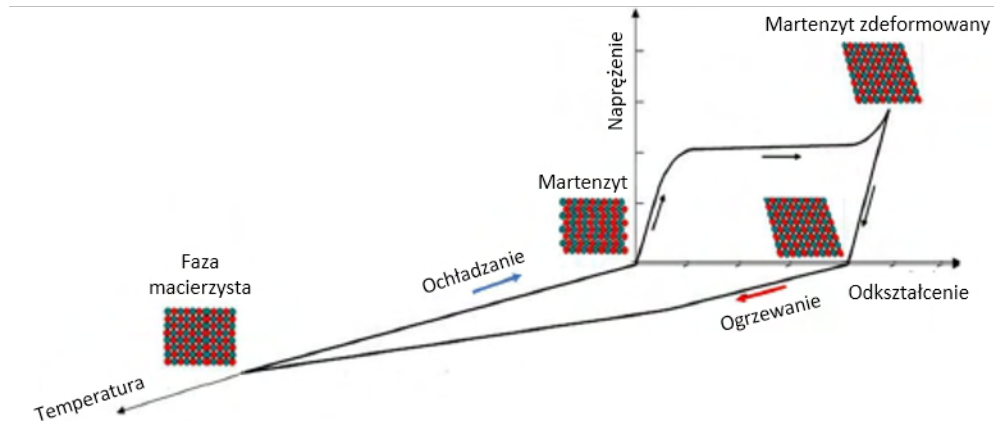
2.1. Stopy NiTi

W obecnych czasach coraz częściej wykorzystywane są materiały reagujące na bodźce zewnętrzne, określane mianem materiałów inteligentnych. Jedną z grup takich materiałów są materiały wykazujące efekty pamięci kształtu. Efekty te obserwowane są w materiałach należących do wszystkich grup materiałów inżynierskich. Niecodzienne właściwości stopów metali należących do tej grupy wynikają z termosprężystej przemiany martenzytycznej, zachodzącej w trakcie zmiany ich temperatury lub w wyniku działania zewnętrznych naprężeń [1]. Stwarza to możliwość zastosowania tych stopów w wielu obszarach przemysłu.

Efekty pamięci kształtu można podzielić na trzy zjawiska:

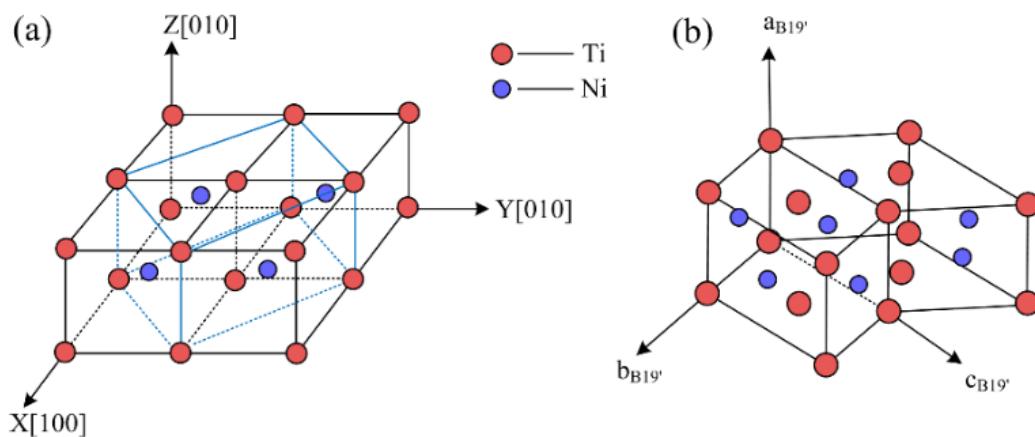
1. Jednokierunkowy efekt pamięci kształtu – zachodzi w przypadku odkształcania materiału w znajdującym się w stanie martenzytycznym (faza niskotemperaturowa). Wskutek działających naprężeń powodowanych przez odkształcenie materiału następuje reorganizacja płytek martenzytu w taki sposób, że atomy relatywnie nie zmieniają swojej pozycji w strukturze. Dzięki temu podczas nagrzewania stopu zachodzi przemiana odwrotna do nieodkształconej fazy macierzystej (Rys. 2-1).
2. Dwukierunkowy efekt pamięci kształtu – w odróżnieniu od jednokierunkowego efektu pamięci kształtu, materiał odtwarza zarówno wysoko-, jak i niskotemperaturowy kształt. Zaindukowanie dwukierunkowego efektu pamięci kształtu polega na „treningu” termomechanicznym, który polega na cyklicznym oziębieniu poniżej temperatury końca przemiany martenzytycznej, a następnie odkształcenia i nagrzania próbki powyżej temperatury końca przemiany odwrotnej. Taki sposób obróbki powoduje wprowadzenie defektów struktury, które stabilizują powstawanie już podczas chłodzenia odkształconej formy martenzytu, co powoduje uzyskanie preferowanej niskotemperaturowej geometrii materiału.
3. Efekt nadsprężystości – powstaje w wyniku zaindukowania przemiany martenzytycznej poprzez zewnętrzne naprężenie. W trakcie odkształcania materiału znajdującego się w fazie macierzystej dochodzi do sprężystej deformacji tej fazy. Jednakże wraz z osiągnięciem pewnego naprężenia, materiał nie jest odkształcany plastycznie, natomiast zachodzi w nim przemiana martenzytyczna akomodująca naprężenia spowodowane odkształceniem. Kiedy przemiana dobiega końca następuje sprężyste odkształcenie fazy

martenzytycznej. Po usunięciu naprężeń w materiale zachodzi przemiana odwrotna, a materiał odzyskuje swój pierwotny kształt. Warunkiem pełnego odzysku kształtu w przypadku wszystkich trzech wyżej wymienionych efektów jest niestosowanie naprężeń większych niż granica plastyczności fazy martenzytycznej



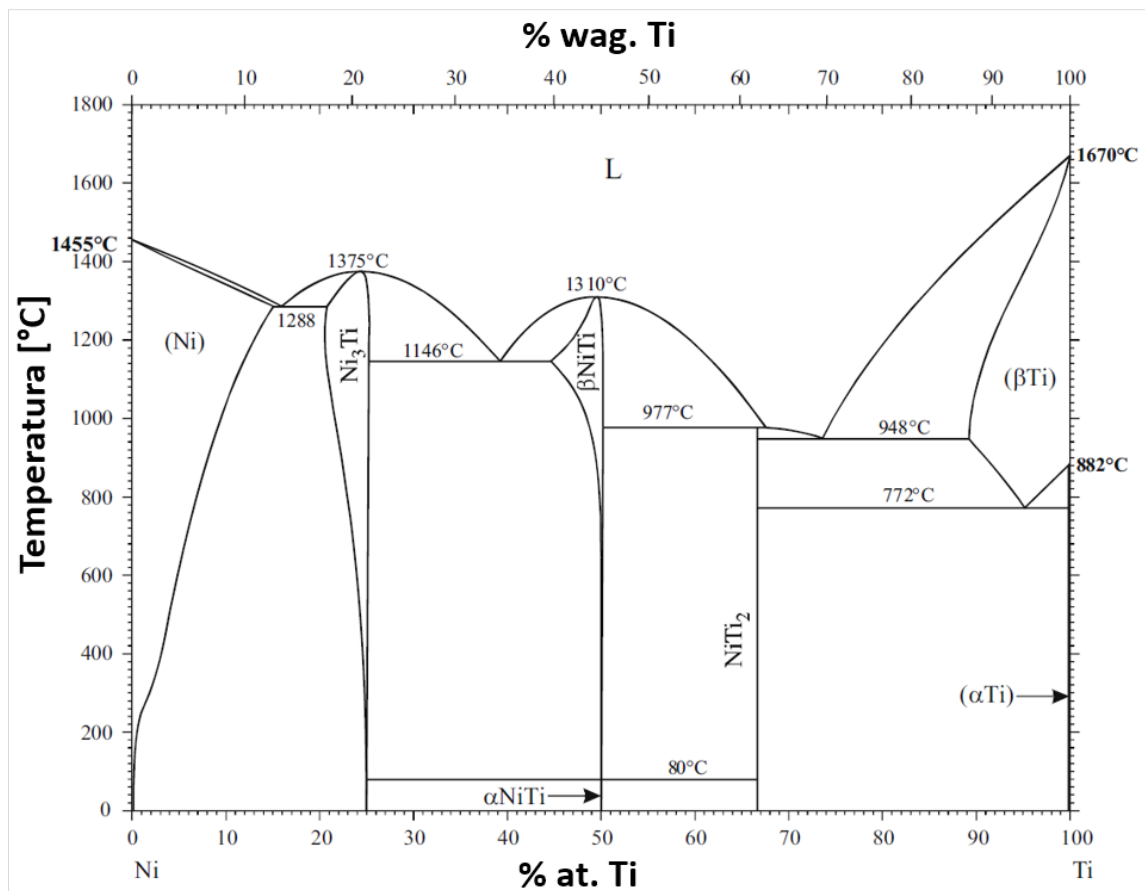
Rys. 2-1 Schemat jednocierunkowego efektu pamięci kształtu [2].

Istnieje wiele materiałów przejawiających zjawiska pamięci kształtu, jednak najczęściej wykorzystywanymi są stopy NiTi o składzie chemicznym zbliżonym do równoatomowego. Wynika to z ich dobrych właściwości mechanicznych oraz wysokiej odporności korozyjnej i biokompatybilności [3]. Termosprężysta przemiana martenzytyczna odbywa się w tych stopach poprzez jednorodne ścinanie oraz przesunięcia płaszczyzn atomowych w fazie macierzystej o typie sieci krystalograficznej B2. W wyniku tej przemiany tworzy się jednoskośna struktura martenzytu o typie sieci krystalograficznej B19'. Przemiana ta ma charakter bezdyfuzyjny oraz zachodzi przez zarodkowanie fazy i jej kolejny wzrost [4].



Rys. 2-2 Model struktury krystalicznej fazy macierzystej B2 (a) oraz martenzytycznej B19' (b) [5].

Faza B2 w układzie równowag fazowych Ti-Ni występuje w wąskim przedziale składu chemicznego 49,5 – 55 % at. Ni w temperaturze 1146 °C, jednakże praktyczne zastosowanie znalazły stopy o zawartości 50 – 51 % at. Ni (Rys. 2-3). Wynika to z faktu, że temperatury charakterystyczne przemiany martenzytycznej silnie zależą od składu chemicznego. Temperatura początku przemiany martenzytycznej dla stopów bogatych w tytan utrzymują się w okolicach 67 °C, jednak wraz z przekroczeniem 50 % at. zawartości niklu w stopie, temperatury początku przemiany martenzytycznej spadają z szybkością $83 \text{ °C} \cdot (\% \text{ at. Ni})^{-1}$ [6].

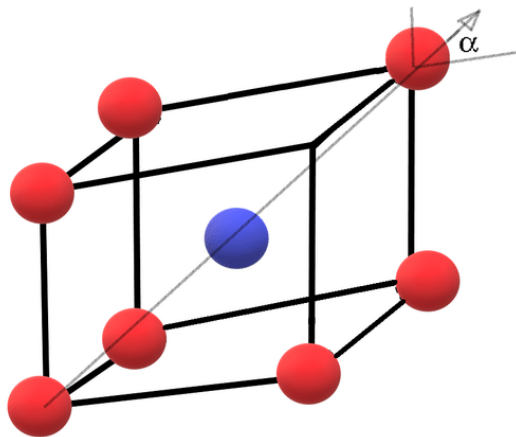


Rys. 2-3 Układ równowagi fazowej NiTi [7].

Oprócz fazy macierzystej, w mikrostrukturze często obserwowane są także dwie fazy międzymetaliczne. Jedną z nich jest faza Ti_2Ni o strukturze regularnej $\text{Fd}\bar{3}\text{m}$. Formuje się ona w wyniku przemiany peritektycznej pomiędzy stopem NiTi, a fazą ciekłą. Mimo iż jest to faza bogata w tytan często obserwuje się ją także w przypadku stopów NiTi bogatych w nikiel. Wynika to z faktu, iż faza Ti_2Ni jest silnie stabilizowana tlenem i w zależności od jego zawartości, temperatura topnienia tej fazy może sięgać 1200 °C [8]. Ze względu na wysoką zawartość tytanu obecność tej fazy może powodować lokalne zaburzenia w składzie chemicznym stopu oraz

wpływać negatywnie na efekt pamięci kształtu [9]. Drugą istotną fazą międzymetaliczną jest Ni_3Ti o strukturze $P6_3/mmc$. Jej występowanie w stopie spowodowane jest procesem wydzieleniowym poprzez tworzenie się stref Guiniera-Prestona, a następnie wydzieleni Ni_4Ti_3 . Wydzielenia Ni_4Ti_3 są koherentne z osnową fazy B2, przez co powodują występowanie lokalnych, niejednorodnych pól naprężeń oraz lokalne zubożenia składu chemicznego w nikiel [10,11].

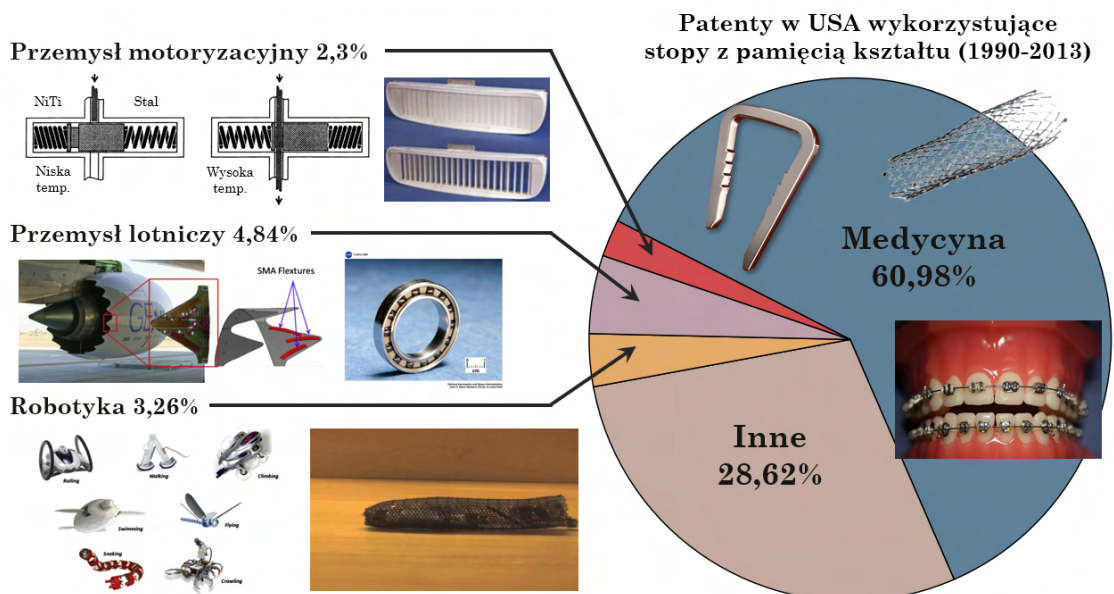
Zwiększenie naprężeń wewnętrznych może być także spowodowane przez odkształcenie plastyczne stopów NiTi oraz ich wyżarzanie. Występują one w wyniku poślizgu dyslokacji, które w trakcie procesu poligonizacji łączą się formując komórki dyslokacyjne. Ściany dyslokacyjne będące granicami tych komórek, które występują w fazie macierzystej stają się granicą rozdziału faz pomiędzy martenzytem a austenitem. Powoduje to nie tylko zmianę temperatur charakterystycznych, ale także zmianę ogólnego charakteru przemiany na dwustopniową z występowaniem romboedrycznej fazy przejściowej R. Faza R posiada romboedryczną strukturę $P\bar{3}$ (Rys. 2-4). Powstaje ona w wyniku ścięcia atomów na narożach typu $[110]$, wydłużenia $[110]$ oraz skrócenie ich odległości w kierunku $[\bar{1}10]$.



Rys. 2-4 Model struktury krystalicznej fazy romboedrycznej R [12].

2.2. Zastosowanie stopów NiTi

Materiały z pamięcią kształtu znajdują zastosowanie w większości branż technologicznych. Do roku 2013 urzędy patentowe z krajów całego Świata zarejestrowały ponad 20000 zgłoszeń patentowych wykorzystujących stopy z pamięcią kształtu [13]. Znaczącą większość stanowiły zastosowania w branży medycznej (Rys. 2-5). Wynika to dobrej odporności korozyjnej związanej z samorzutnej pasywacji stopów NiTi. Powierzchnia tego materiału w przypadku jej uszkodzenia w czasie mikrosekund pokrywa się warstwą tlenków zabezpieczających go przed dalszym utlenianiem [2,14–16]. Warstwa ta charakteryzuje się dobrą adhezją do podłoża i dodatkowo zapewnia dobrą biokompatybilność. Powoduje to zwiększoną bioaktywność oraz wytworzenie się skrzepu nabłonkowego zmniejszając ryzyko odrzucenia implantu [17]. Mimo takiego samoistnego zabezpieczenia, istnieje możliwość uwalniania się jonów niklu do organizmu, co może powodować zaburzenia okluzji i restenozę, dlatego też jest on zaliczany do krótkoterminowych materiałów implantacyjnych [16]. Aby dodatkowo zabezpieczyć powierzchnię i zapobiec uwalnianiu się jonów niklu oraz produktów procesu ścierania bogatych w ten pierwiastek, stosuje się powłoki ochronne, które dodatkowo mogą pełnić funkcje czynne w trakcie gojenia ran oraz osteointegracji [18,19]. Dodatkowo właściwości mechaniczne tych stopów są zbliżone do właściwości kości, co ogranicza występowanie efektu ekranowania naprężeń [20].



Rys. 2-5 Wykres obrazujący gałęzie przemysłu w których wykorzystywane są stopy z pamięcią kształtu wraz z przykładami ich zastosowań [21].

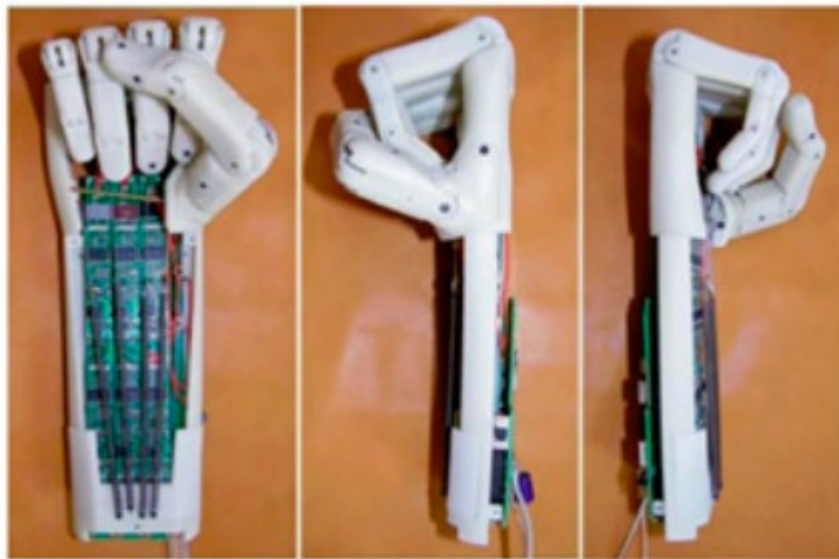
Obecnie stopy NiTi są szeroko stosowane jako łuki ortodontyczne oraz narzędzia dentystyczne [22]. Ze względu na ich wysoką odporność zmęczeniową wykorzystuje się je także jako stenty udrażniające naczynia krwionośne, żółciowe czy nawet oddechowe, gdzie efekty pamięci kształtu pozwalają na dostosowanie się implantu do przepływu płynów ustrojowych lub gazów oddechowych, co znacznie wydłuża jego czas eksploatacji w porównaniu z stentami wykonanymi ze stali austenitycznej. Pomagają one także w przypadku dystrakcji kości, łódkogłowia dziecięcego czy skoliozy (Rys. 2-6). Zastosowanie stopów z pamięcią kształtu zdecydowanie skraca czas operacji i rekonwalescencji, obniża stopień utraty krwi pacjenta oraz znacznie obniża koszt związany z zabiegiem oraz dalszym leczeniem. Jednakże stop NiTi nie charakteryzuje się dostatecznie dużymi naprężeniami przemiany, dlatego też materiał wykorzystany do wyżej wymienionych zastosowań wymaga umocnienia wydzieleniowego, które znacznie obniża właściwości mechaniczne powodując pozostawianie dużego odkształcenia resztkowego[22].



Rys. 2-6 Sprężynkowa metoda leczenia kraniostenozy z użyciem nadsprężystego stopu NiTi [23].

Stopy NiTi są także wykorzystywane w budowie zaawansowanych robotów i mikrorobotów, których stworzenie nie byłoby możliwe przy użyciu konwencjonalnych silników lub siłowników. Przykładem może być robot poruszający się ruchem pełzakowatym [24]. W przypadku takich zastosowań stopy NiTi mogą pełnić role zarówno szkieletu urządzenia jak i równocześnie siłowników wprawiających je w ruch. Dodatkowo umożliwiają one szybką reakcję na zmienne warunki zewnętrzne takie jak temperatura oraz posiadają wysoką gęstość energii w porównaniu do silników elektrycznych wynosząca $10 \text{ J}\cdot\text{cm}^3$ [25]. Umożliwia to jego zastosowanie w mioprotezach dłoni dla pacjentów po amputacji kończyny (Rys. 2-7). Mioprotezy wykorzystują układy elektryczne, które posiadają zdolność do wykrycia sygnałów elektromiograficznych z powierzchni mięśni przekazując je do układu sterowania, który uruchamia poszczególne siłowniki

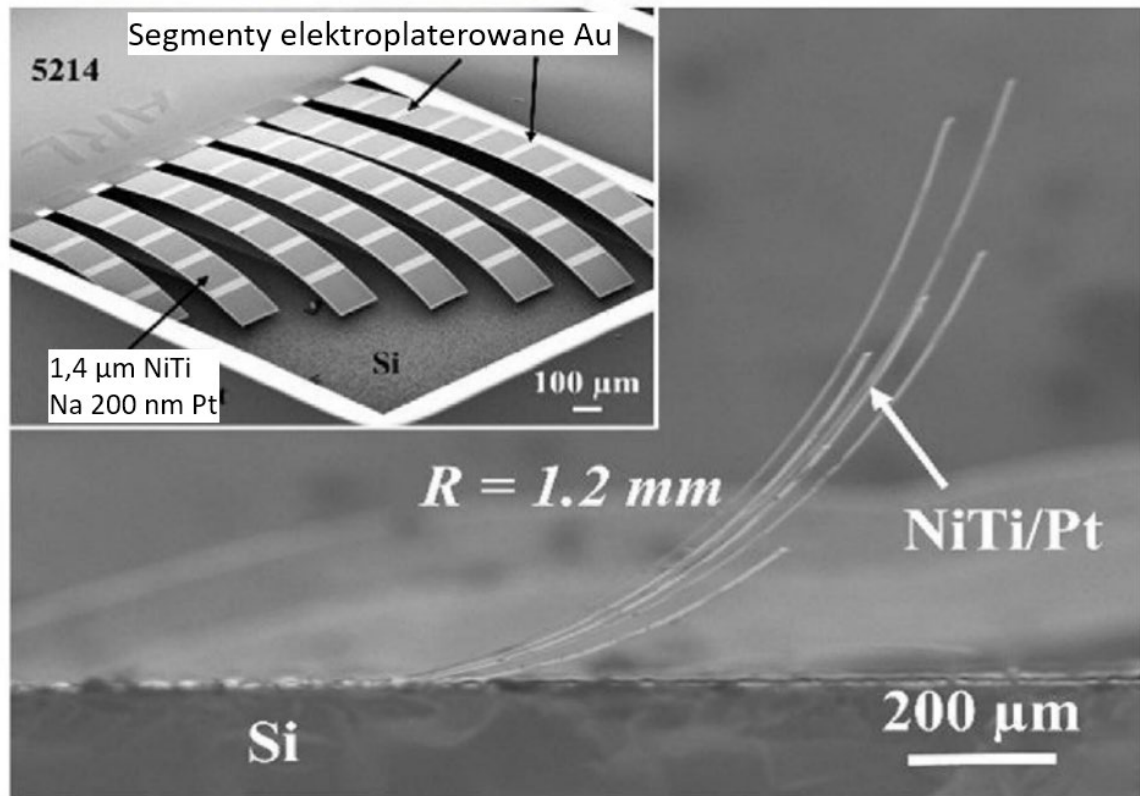
odpowiedzialne za ruch palców [26,27]. Jednym z największych problemów przy tworzeniu protez jest dobór odpowiedniej masy oraz wymiarów do naturalnej ręki pacjenta, odpowiednia precyzja układu sterowania umożliwiająca precyzyjne chwytanie przedmiotów, niska konsumpcja energii oraz niski poziom hałasu poprawiający komfort pacjenta [28]. Zastosowanie stopów NiTi do produkcji protez pozwala lepiej odwzorować ruch kończyn, obniża wagę urządzenia, zwiększa siłę ścisku sztucznej dłoni oraz zapewnia cichą pracę [29]. Jednakże posiadają one także ograniczenia takie jak relatywnie niski zakres użytecznego naprężenia, niedostatecznie dobra częstotliwość wzbudzania reakcji, niska dokładność oraz niska wydajność energetyczna [25].



Rys. 2-7 Prototyp elektronicznej protezy dłoni wykorzystujący stop NiTi z pamięcią kształtu [29].

Oprócz zastosowań medycznych, siłowniki NiTi stosuje się także w awionice, branży tekstylnej czy elektronicznej [30–32]. Relatywnie jednym z największych wyzwań technologicznych jest wytworzenie siłowników z pamięcią kształtu w skali mikrometrycznej np. do produkcji dysków twardych, w kamerach cyfrowych czy przełącznikach optycznych. Mikrosiłowniki będące często bimorfami, wykonane ze stopów z pamięcią kształtu oraz krzemu, czy platyny mają dużą przewagę nad ich piezoelektrycznymi i elektromagnetycznymi odpowiednikami (Rys. 2-8). Charakteryzują się znacznie większymi wartościami przemieszczenia, dobrą odpornością korozyjną, prostą budową czy niskimi kosztami produkcji [32,33]. W produkcji takich siłowników często używa się elektrochemicznych metod wytwarzania (ang. *electrochemical micromachining*) [34,35]. Jednakże biorąc pod uwagę, że urządzenia te posiadają mikrometryczne rozmiary, funkcjonowanie elementów o wymiarach zbliżonej do wielkości ziarna, może być niezwykle zależne od anizotropii efektów pamięci kształtu obserwowanych w stopach NiTi [36–

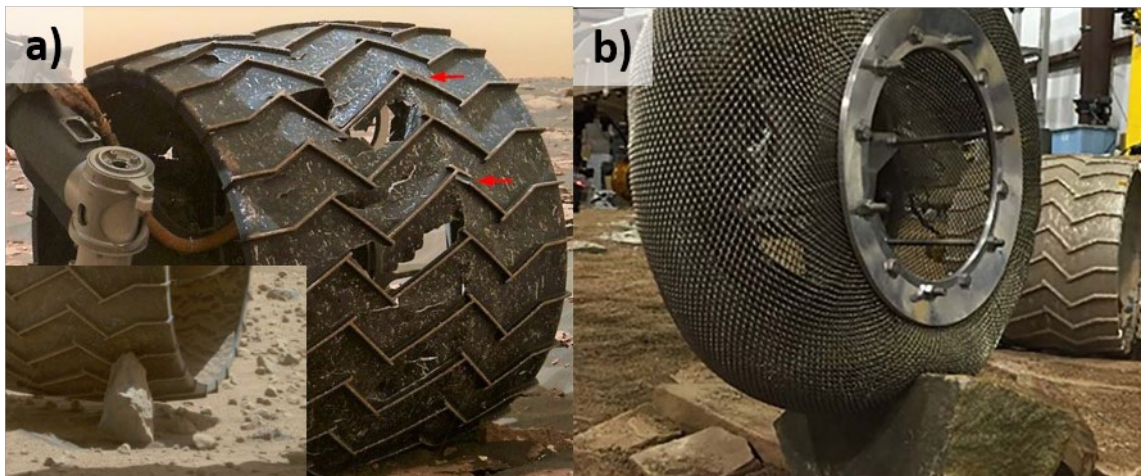
38]. Jeżeli w trakcie produkcji nie zostanie wprowadzona kontrola orientacji krystalograficznej ziaren, która znacznie podwyższy koszt produkcji, będzie to prowadzić do braku powtarzalności właściwości gotowego produktu, przez co jego zastosowanie będzie ograniczone.



Rys. 2-8 Mikrografie SEM mikrośiłowników wykorzystujących stopy z pamięcią kształtu [34].

Ze względu na duży zakres odkształceń plastycznych stopów NiTi, ich zdolność tłumienia drgań i absorbowania energii mechanicznej jest bardzo wysoka. W stopach z pamięcią kształtu zdolność do rozpraszania energii jest bezpośrednio związana z histerezą naprężeń efektu nadspężystości [39]. Stwarza to obiecujące możliwości do wytworzenia amortyzatorów lin i łańcuchów stalowych rozmieszczonych pomiędzy pylonami w konstrukcjach mostów wiszących, a także jako zbrojenia konstrukcji betonowych w położeniach geograficznych szczególnie narażonych na trzęsienia ziemi [39,40]. Innym zastosowaniem tych właściwości stopu NiTi są nadplastyczne opony. Różne rodzaje syntetycznej gumy wykorzystywane do produkcji konwencjonalnych opon zmieniają swoje właściwości wraz z temperaturą i warunkami otoczenia. W warunkach panujących na innych planetach układu słonecznego materiał dodatkowo jest wystawiony na działanie bezpośredniego promieniowania słonecznego, co powoduje jego szybką degradację. Dlatego też Narodowa Agencja Aeronautyki i Przestrzeni Kosmicznej Stanów Zjednoczonych w przypadku łazika Curiosity zastosowała koła, których konstrukcja składała się ze

stopu tytanu oraz cienkiego poszycia ze stopu aluminium o grubości 0,75 cm przeplatane grubszym bieżnikiem. Jednakże specyfika ukształtowania skalistej powierzchni Marsa spowodowały znaczne uszkodzenia kół, które ograniczają możliwości eksploracyjne łazika (Rys. 2-9) [41]. NASA, aby rozwiązać ten problem konstrukcyjny wykorzystwała do produkcji kół siatkę sprężyn wykonanych z nadsprężystego stopu NiTi, co zapewnia zarówno możliwość tłumienia drgań jak i wysoką odporność na wpływ skalistego terenu przy zachowaniu relatywnie niskiej masy układu [42]. Jednakże rozpiętość temperatur panujących na Marsie sięga od -153 do 20 °C. Biorąc pod uwagę, że efekt nadsprężystości wymaga utrzymania materiału w temperaturze występowania fazy macierzystej w stopie, warunki atmosferyczne Marsa wymagają zastosowania stopów NiTi o wysokiej zawartości niklu, aby zwiększyć możliwości eksploracyjne łazika. Wysoka zawartość tego składnika stopowego powoduje występowanie wydzielań bogatych w nikiel, które pogarszają efekt nadsprężystości, zmniejszając znacząco jego stopień odzysku kształtu.



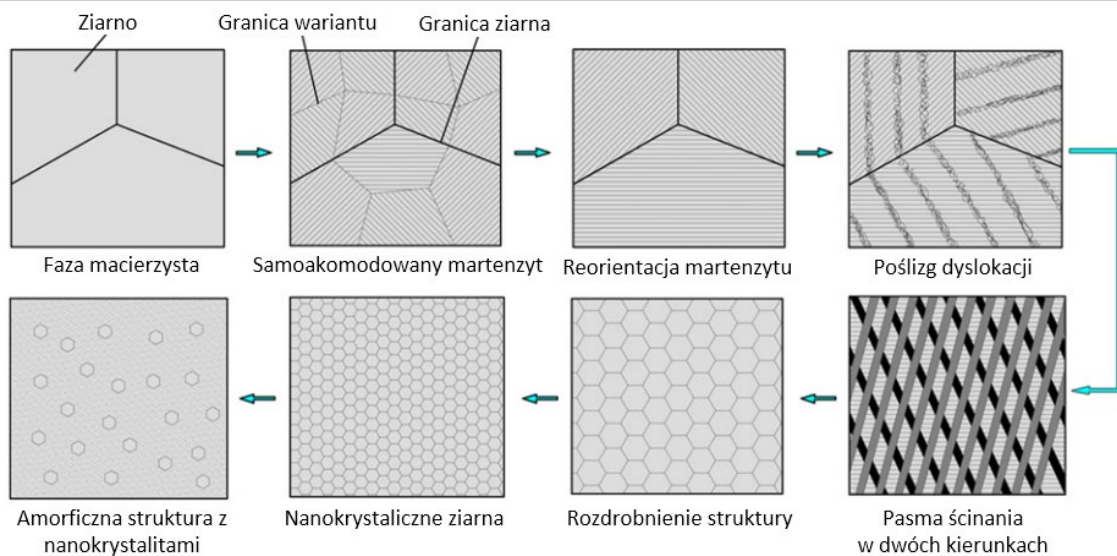
Rys. 2-9 Uszkodzone koła łazika Curiosity (a) oraz zmodyfikowane koło wykorzystujące stop NiTi [41,43].

2.3. Nanokrystaliczne stopy NiTi

Obecnie obserwuje się rosnące zainteresowanie nanokrystalicznymi stopami metali. Wynika to z dużego rozdrobnienia struktury, która prowadzi do poprawy właściwości użytkowych takich jak zwiększona wytrzymałość mechaniczna przy jednoczesnej poprawie plastyczności oraz twardości. Do wytwarzania litych, nanostrukturalnych form konwencjonalnych stopów inżynierskich stosuje się metody dużego odkształcenia plastycznego (SPD – ang. *severe plastic deformation*).

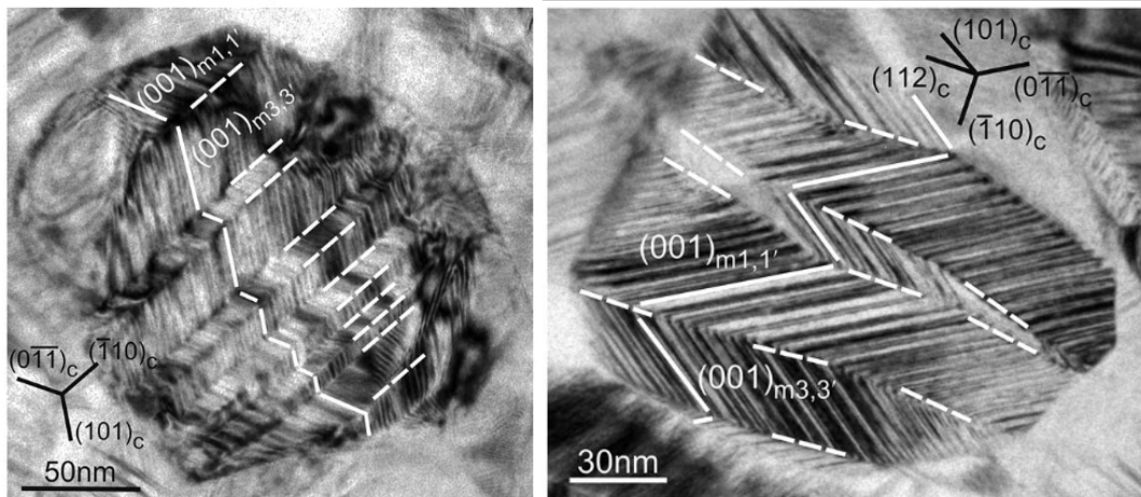
W przypadku stopów NiTi materiał bezpośrednio po przeróbce metodą skręcania pod wysokim ciśnieniem charakteryzuje się mieszaniną frakcji krystalicznych i amorficznych [44]. Obszary amorficzne w swojej osnowie zawierają nanokrystality, które są relikdami struktury pierwotnej (występującej przed obróbką plastyczną) [45]. Nanokrystality te pełnią bardzo ważną rolę w procesie krystalizacji. Energię aktywacji procesu krystalizacji można traktować jako średnią ważoną energii aktywacji procesów zarodkowania oraz wzrostu zarodków. Ze względu na istnienie nanokrystalitów w amorficznej osnowie krystalizacja amorficznego stopu uzyskana przez duże odkształcenia plastyczne odbywa się poprzez ich wzrost. Relatywnie niskie temperatury procesu krystalizacji powodują, że wzrost ten jest powolny oraz jednorodny w całej objętości części amorficznych, co pozwala na uzyskanie nanostruktury [46].

Z uwagi na brak szczegółowych badań dotyczących odkształcenia plastycznego martenzytu podczas działania dużych naprężeń, proces mechanicznej amorfizacji stopów NiTi nie jest dobrze wyjaśniony. Przypuszcza się, że jest on spowodowany poprzez nagromadzenie się dyslokacji w wyniku poślizgu. Kiedy gęstość dyslokacji przekracza wartość krytyczną wynoszącą 10^{13} cm^{-2} materiał ulega amorfizacji [47]. Zhang i in. Zaobserwowali, że w trakcie deformacji próbki NiTi poprzez ściskanie w stalowej tubie (ang. *local canning compression*) w stanie martenzytycznym, odkształcenie odbywa się poprzez reorientację płytek martenzytu, a następnie po przekroczeniu granicy plastyczności zachodzi poślizg (Rys. 2-10). Ruch dyslokacji odbywający się w różnych systemach poślizgu jest blokowany w procesie umocnienia odkształceniowego, co tworzy pasma będące obszarami amorficznymi. Tworzy to amorficzną siatkę w wyniku której tworzą się submikrometryczne komórki dyslokacyjne, które wraz ze zwiększającym się naprężeniem ulegają coraz to większemu rozdrobnieniu [48].



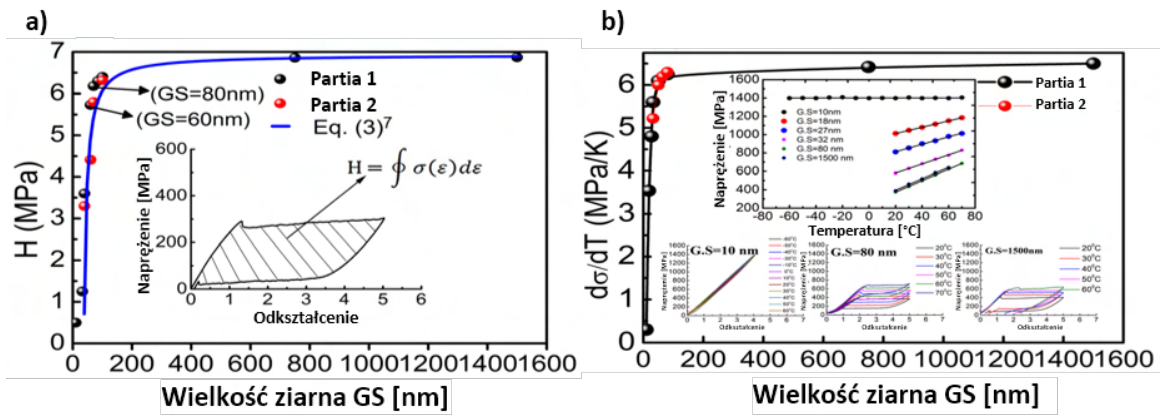
Rys. 2-10 Schemat zmian struktury stopu NiTi po obróbce plastycznej w fazie martenzytycznej [48].

Aby uzyskać nanostrukturę silnie odkształcony materiał należy poddać wyżarzaniu w temperaturach przekraczających 350 °C [49]. Poprzez dokładną kontrolę parametrów obróbki termicznej można uzyskać stop NiTi o określonej wielkości ziarna [50,51]. Wielkość ziarna znacznie wpływa na przemianę martenzytyczną. Watiz [52] podczas obserwacji mikroskopowych nanokrystalicznego stopu NiTi wytworzonego za pomocą skręcania pod wysokim ciśnieniem zauważył znaczną zależność faz występujących w poszczególnych ziarnach od ich wielkości. Kiedy ziarna były większe niż 150 nm w strukturze występowała wyłącznie faza martenzytyczna. Złożona ona była z dużej ilości bliźniaków typu (100) o średniej szerokości 3 nm (Rys. 2-11). W ziarnie zaobserwowano wiele wariantów tych bliźniaków ułożonych w płytki, których średnia szerokość wynosiła 20 nm. W ziarnach których wielkość znajdowała się w przedziale 60 – 150 nm, obserwowana była mieszanina faz przejściowej R oraz martenzytycznej B19'. Kiedy wielkość ziarna była mniejsza niż 60 nm nie obserwowano występowania fazy martenzytycznej, a jedynie romboedryczną fazę przejściową R.



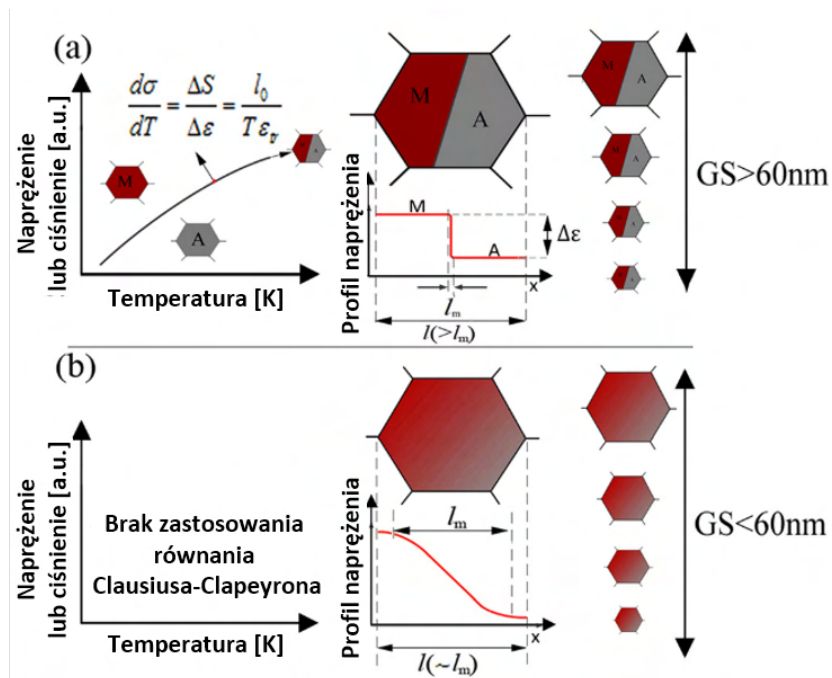
Rys. 2-11 Mikrografia TEM jasnego pola nanometrycznych ziaren stopu NiTi, zawierających nanometryczne płytki martenzytu [52].

Ahadi oraz Sun [53] badali wpływ wielkości ziarna na zmiany histerezy oraz zależności temperaturowej naprężenia efektu nadspężystości. Do wykonania eksperymentu wykorzystali próbki o wielkości ziarna mieszczące się w przedziale od 10 do 1500 nm, które następnie poddano próbie cyklicznego rozciągania z maksymalnym odkształceniem 5% w różnych temperaturach. W trakcie eksperymentu dokonali pomiaru zmian temperatury w trakcie wykonywania cyklu w temperaturze otoczenia, przy pomocy termopary co pozwoliło na obliczenie utajonego ciepła przemiany w trakcie przemiany indukowanej naprężeniem (Rys. 2-12). Zaobserwowali oni, że wraz ze wzrostem ziarna zwiększała się także ilość uwalnianej energii termicznej. Ze względu na fakt, że ilość utajonego ciepła jest proporcjonalna do ilości materiału w którym zaszła przemiana, wywnioskowali że w przypadku próbek o wymiarach ziarna mniejszych niż 60 nm przemiana jest całkowicie stłumiona. Łączy się to dobrze z pomiarami szerokości histerezy, która poszerzała się wraz ze zwiększającą się wielkością ziarna. W trakcie cyklicznego rozciągania w różnych temperaturach zaobserwowali, że dla większości próbek zależność temperaturowa naprężenia efektu nadspężystości dla próbek o wielkości ziarna w przedziale 10 – 64 nm gwałtownie rośnie, aby finalnie ustabilizować się na poziomie $6 \text{ MPa} \cdot \text{K}^{-1}$ dla próbek o większym rozmiarze ziarna.



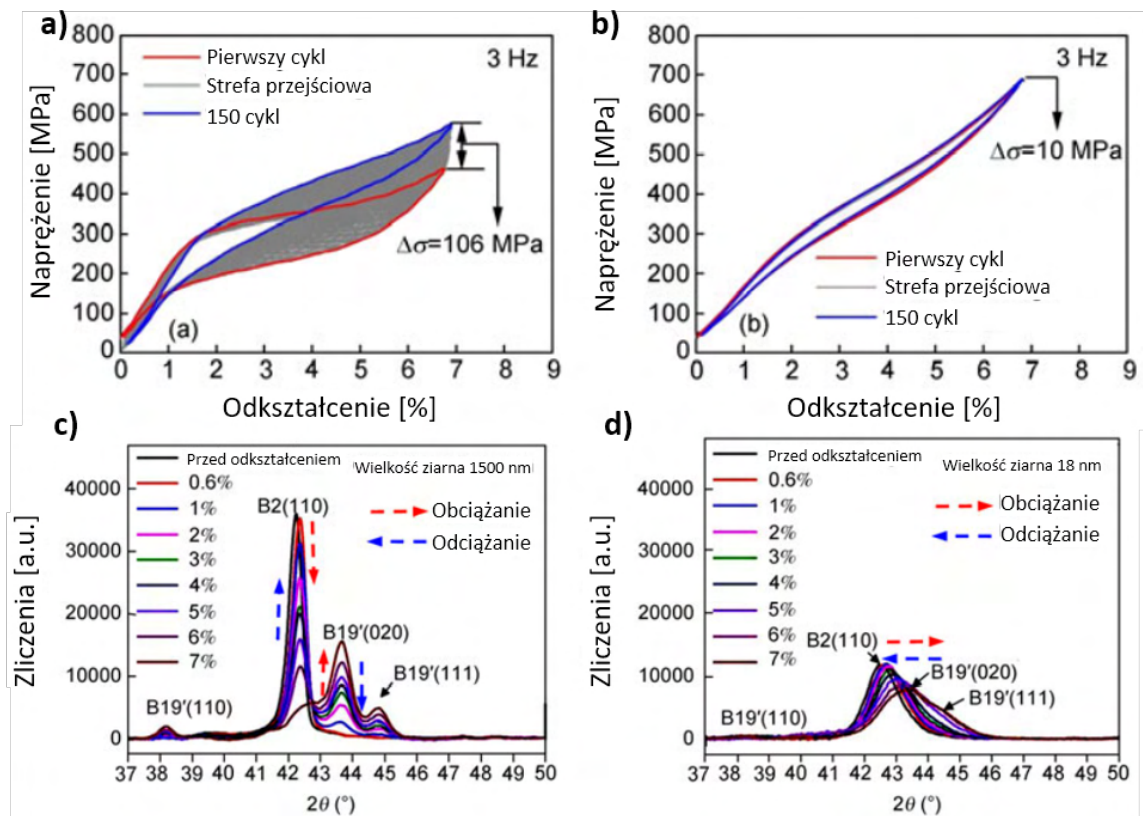
Rys. 2-12 Zależność pętli histerezy H (a) oraz naprężenia przemiany $d\sigma/dT$ (b) wraz z krzywymi naprężenie odkształcenie wykonanymi w różnych temperaturach [54].

Aby wyjaśnić wyniki badań autorzy postulują, że ze względu na naprężenia spowodowane dużą gęstością granic ziaren granica rozdziału faz macierzystej i martenzytycznej staje się porównywalna z wielkością ziaren (Rys. 2-13). Z tego powodu przemiana indukowana cieplnie odbywająca się poprzez zarodkowanie i wzrost zarodków nie może zachodzić ze względu na zbyt małą ilość przestrzeni do zaakomodowania współistnienia dwóch faz. Jednakże zaobserwowali oni, że podczas cyklicznego rozciągania nanokrystalicznego stopu NiTi zachodzi 5% odkształcenie sprężyste



Rys. 2-13 Wykres fazowy naprężenie - temperatura dla stopu NiTi o rozmiarze ziarna większym (a) i mniejszym (b) niż 60 nm [53].

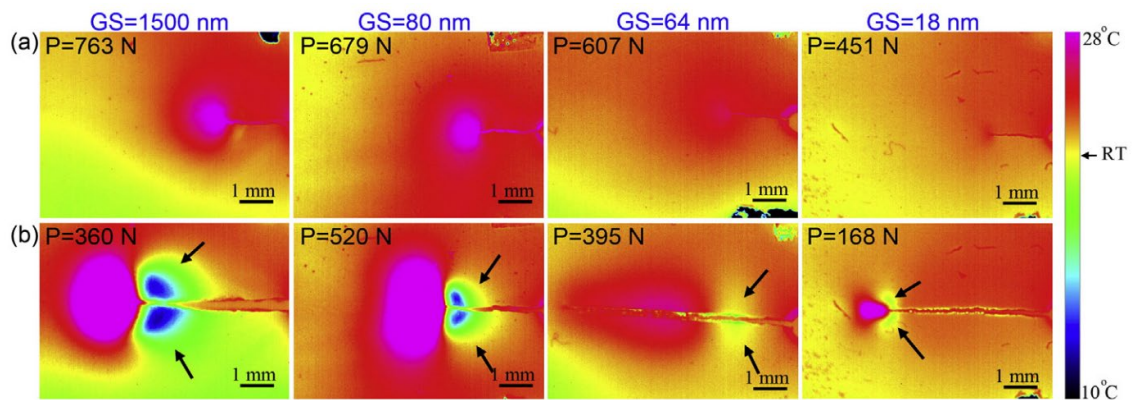
W innej z prac [55] autorzy zbadali stabilność naprężeń przemiany względem cyklicznego rozciągania z częstotliwością 3 Hz w stopach NiTi o różnej wielkości ziarna. Zaobserwowali oni, że dla próbki o rozmiarze ziarna 80 nm maksymalne naprężenie przy 7% odkształceniu zwiększyło się o 106 MPa po 150 cyklach, przy czym w próbce o rozmiarze ziarna 32 nm zwiększyło się ono jedynie o 10 MPa (Rys. 2-14). Badania metodą rentgenowskiej analizy strukturalnej w trakcie rozciągania *in-situ* próbek o wielkościach 1500 nm oraz 18 nm pokazują, że zarówno w grubo jak i drobnoziarnistym materiale zachodzi przemiana martenzytyczna $B2 \leftrightarrow B19'$.



Rys. 2-14 Krzywe naprężenie odkształcenie obrazujące cykliczną stabilność efektu nadspężystości dla stopu NiTi o wielkości ziarna 80 nm (a) oraz 32 nm (b), wraz z dyfraktogramami rentgenowskimi wykonanymi w trakcie odkształcania *in-situ* dla próbek o wielkości ziarna 1500 nm (c) oraz 18 nm (d) [56].

Proces zmęczeniowy w metalach z pamięcią kształtu może być podzielony na dwa rodzaje: zmęczenie funkcjonalne oraz zmęczenie strukturalne [57]. Zmęczenie funkcjonalne odnosi się do zmian efektu nadspężystości wraz ze zwiększaniem liczby cykli odkształcenia. Zmęczenie strukturalne odnosi się do zarodkowania pęknięcia oraz jego propagacji. Nanostrukturalne stopy NiTi charakteryzują się zwiększoną wytrzymałością zmęczeniową (zmęczenie funkcjonalne) [58], jednakże badania wpływu wielkości ziarna na rozwój pęknięć poprzez rozrywanie wykazały, że

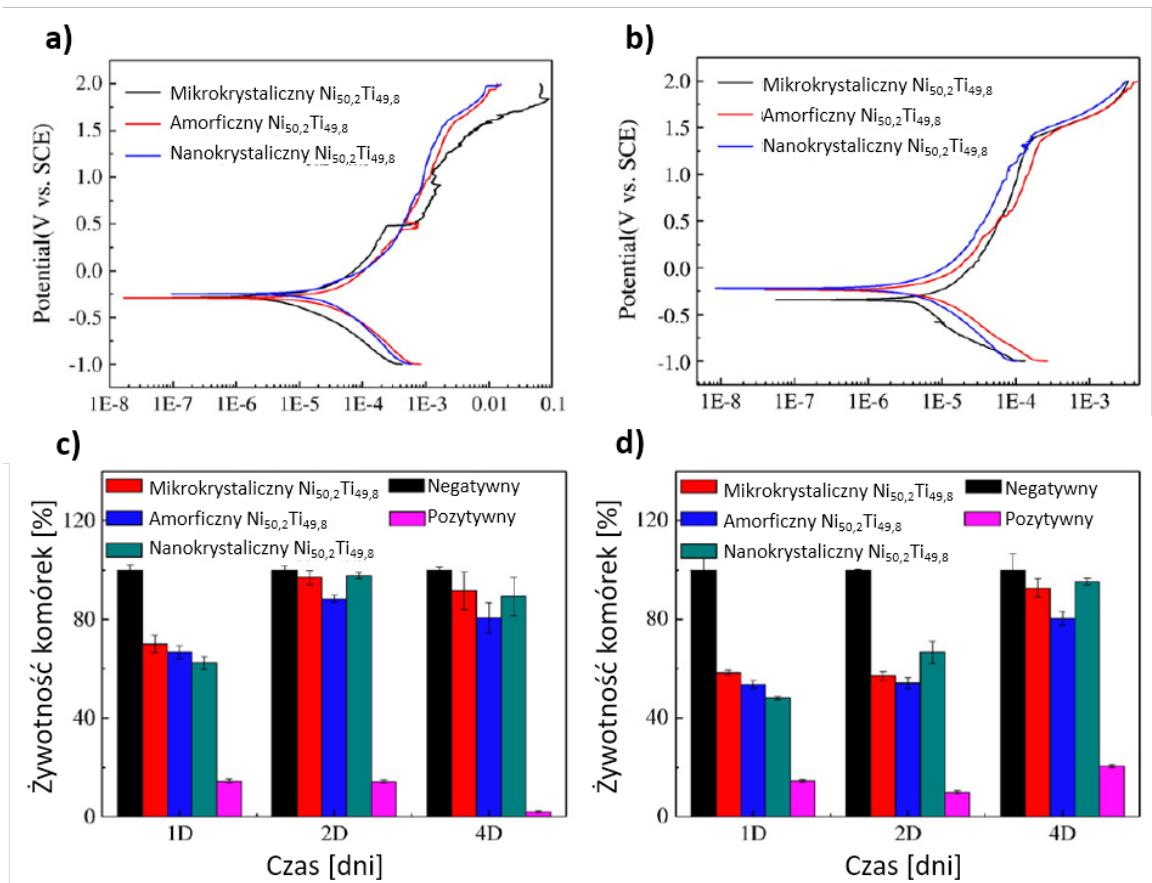
wraz z rozdrobnieniem ziarna odporność na pękanie oraz odporność na propagację pęknięcia stopniowo maleje [59]. W próbkach o wielkości ziarna mniejszej niż 80 nm, pęknięcie następuje przy dużo mniejszych naprężeniach i postępuje gwałtownie w porównaniu do jego gruboziarnistych odpowiedników (Rys. 2-15). Związane jest to ze zmniejszającymi się wraz z rozdrobnieniem ziarna strefami odkształcenia plastycznego oraz przemiany fazowej indukowanej naprężeniem w okolicach pęknięcia. Odporność na pękanie w metalach z pamięcią kształtu związana jest z przeminą martenzytyczną indukowaną naprężeniem, która „osłania” dalszą część materiału przed dalszymi pęknięciami. Wraz ze zwiększającym się naprężeniem przemiany martenzytycznej zdolność ta zmniejsza się, co jest główną przyczyną stopniowego obniżania się odporności na pękanie. Ze względu na taki spadek odporności wymagany jest kontrola wielkości ziarna gotowego wyrobu, aby dostosować jego właściwości do zastosowania.



Rys. 2-15 Obrazy termograficzne obrazujące wpływ wielkości ziarna na obszary temperatury w pobliżu czoła pęknięcia [59].

W medycynie najczęściej wykorzystywanymi właściwościami stopów NiTi są jedno oraz dwukierunkowe efekty pamięci kształtu, jak i dobra odporność korozyjna. Nanostrukturalne stopy NiTi posiadają wysoki stopień odzysku kształtu sięgający 14% oraz zaindukowany odpowiednim treningiem termomechanicznym 3,5% dwukierunkowy odzysk kształtu [60]. Stopy o nanometrycznym rozmiarze ziaren sprzyjają również wzrostowi komórek biologicznych takich jak fibroblasty, co jest dużą zaletą w zastosowaniach implantacyjnych. Badania rozwoju fibroblastów wykazały znacznie większą gęstość tych komórek na powierzchni nanostrukturalnych stopów β -Ti w porównaniu do ich gruboziarnistych odpowiedników [61]. Dodatkowo obserwuje się zwiększoną przeżywalność i proliferację osteoblastów oraz komórek śródbłonna na nanokrystalicznym tytanie [62]. Wynika to z relaksacji naprężeń wywołanych obróbką plastyczną, która podczas przygotowania implantów powoduje znaczny rozwój powierzchni w postaci nano-

chropowatości [63]. W stopach NiTi rozdrobnienie struktury do wymiarów nanometrycznych powoduje wzrost odporności korozyjnej w roztworze Hanka oraz sztucznej śliny, zachowując biokompatybilność oraz zwilżalność powierzchniową tych stopów i nie zaburzając rozwoju żywych komórek (Rys. 2-16) [64]. Spowodowane jest to zwiększeniem grubości samopasywnej warstwy tlenku tytanu, który zabezpiecza powierzchnię stopu przed nadmiernym uwalnianiem jonów niklu [64,65].



Rys. 2-16 Krzywe polaryzacji stopów NiTi w roztworze Hanka (a) oraz sztucznej śliny (b), wraz z wynikami badań cytotoxyczności tych stopów wykonanych na podstawie przeżywalności komórek L-929 oraz MG63 [64].

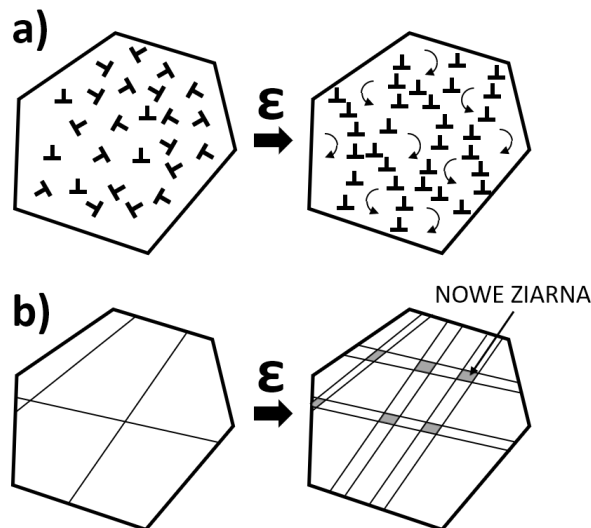
2.4. Wytwarzanie nanostrukturalnych stopów metali

Wielkość ziarna d jest jednym z najważniejszych czynników determinujących większość fizycznych, chemicznych oraz mechanicznych właściwości materiałów inżynierskich. Ze względu na ten parametr stopy inżynierskie można podzielić na cztery grupy [66]:

- stopy o strukturze gruboziarnistej ($d > 10 \mu\text{m}$), która najczęściej występuje w stopach bezpośrednio po odlewaniu
- stopy o strukturze drobnoziarnistej ($10 > d > 1 \mu\text{m}$), wytwarzane poprzez obróbkę plastyczną na gorąco
- stopy o strukturze ultradrobnej ziarnistości (ang. *ultrafine-grained*) ($1 \mu\text{m} > d > 100 \text{nm}$)
- stopy o strukturze nanokrystalicznej ($100 \text{nm} > d$)

Do wytworzenia nanostrukturalnych materiałów inżynierskich wykorzystuje się wiele metod, które ze względu na ich charakter można podzielić na dwie kategorie. Jedną z nich jest kategoria „bottom-up” w których w większości przypadków materiał tworzony jest bezpośrednio z fazy gazowej lub ciekłej. Przykładami takich metod są chemiczne osadzanie z fazy gazowej (CVD – ang. *chemical vapor deposition*), kondensacja w gazie obojętnym, czy osadzanie elektrolityczne. Metody te są jednak ograniczone do produkcji materiałów o małych wymiarach, przez co używa się ich głównie do produkcji komponentów elektronicznych [67]. Drugą kategorią są metody „top-down” które polegają na rozdrabnianiu litego materiału lub jego struktury. Jednym z przykładów takich metod jest wysokoenergetyczne mielenie, w którym materiał wyjściowy w postaci proszków umieszczany jest w misie młyna planetarnego wraz z kulami i w wyniku wysokoenergetycznych zderzeń jest konsekwentnie rozdrabniany, a następnie konsolidowany. Metoda ta pozwala na mechaniczne stopowanie materiałów bezpośrednio z proszków czystych pierwiastków [68]. Poprzez kolejne izostatyczne prasowanie na gorąco jest możliwym uzyskanie litego stopu o określonych wymiarach, jednakże jest to proces wymagający dużych nakładów finansowych, przez co na tę chwilę nie można go użyć na dużą skalę w przemyśle [67]. Innym przykładem kategorii „top-down” są techniki dużego odkształcenia plastycznego, które wykorzystują mechanizmy odkształcenia plastycznego do rozdrobnienia struktury bez dużej zmiany wymiarów obrabianego materiału [69]. W trakcie obróbki metali o wysokiej energii błędu ułożenia technikami dużego odkształcenia plastycznego rozdrobnienie ziarna następuje poprzez zarodkowanie dyslokacji i ich poślizg (Rys. 2-17). Przy zwiększającej się gęstości dyslokacji dochodzi do postawania komórek dyslokacyjnych, a następnie podziaren. Rosnące naprężenia

wewnętrzne powodują obrót podziaren zwiększając kąt dezorientacji między nimi, prowadząc do powstania ziaren o wymiarach nanometrycznych [70]. Mechanizm ten obserwowany jest w większości w przypadku stopów oraz metali o wysokiej energii błędu ułożenia. W przypadku materiałów o niskiej energii błędu ułożenia często obserwuje się odkształcenie zachodzące na drodze powstawania pasm ścinania oraz ich wzajemnego przecinania się co powoduje powstawanie nanostruktury [71].

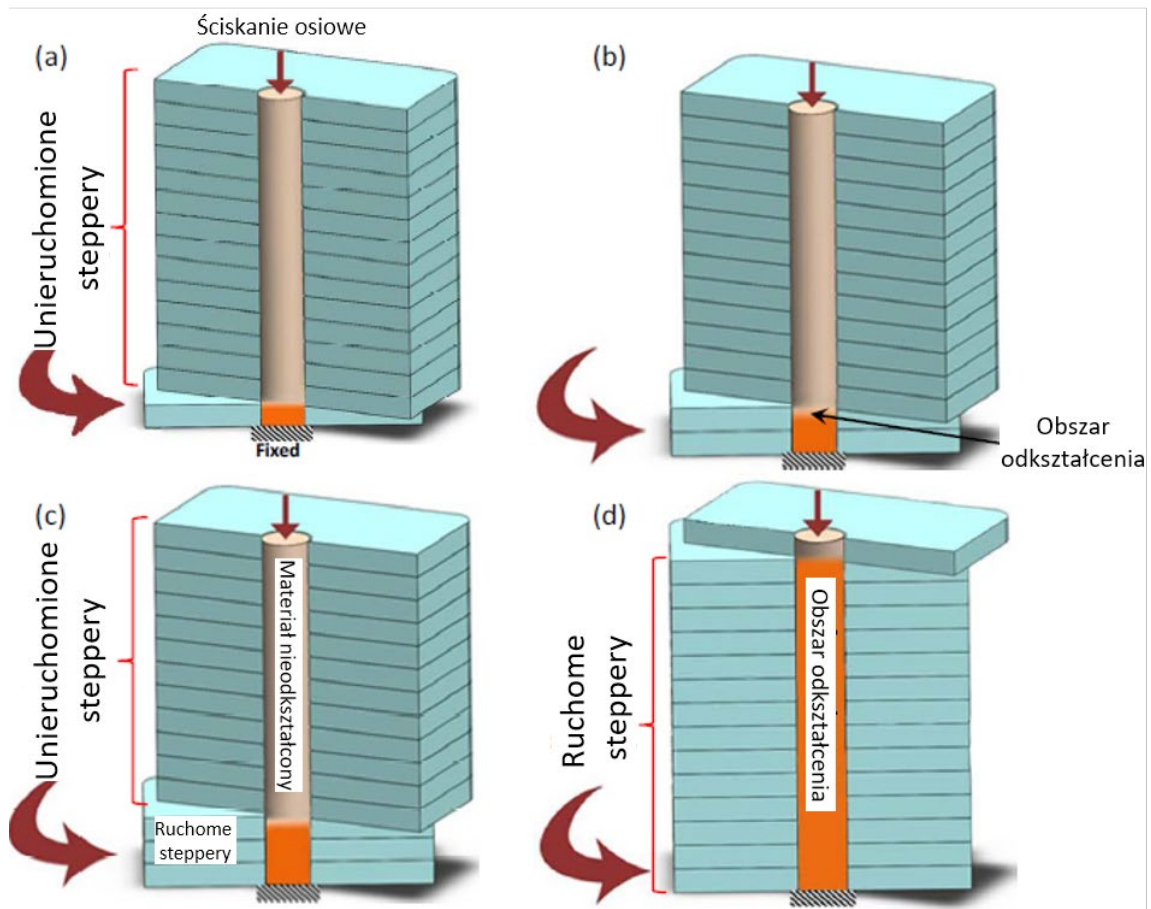


Rys. 2-17 Mechanizmy deformacji w metalach i stopach o wysokiej (a) i niskiej (b) energii błędu ułożenia.

2.4.1. Skręcanie pod wysokim ciśnieniem

Skręcanie pod wysokim ciśnieniem jest jedną z najczęściej wykorzystywanych technik w skali laboratoryjnej do wytwarzania nanostrukturalnych form materiałów metalicznych. W tej technice próbka w formie dysku o średnicy zazwyczaj mieszczącej się w przedziale 10 – 20 mm oraz grubości 0,3 – 2 mm umieszczana jest w specjalnie wyżłobionej formie będącej częścią dolnej płyty prasy, a następnie jest ściskana pod ciśnieniem kilku GPa. Odpowiedni dobór średnicy do wysokości próbki ma bardzo duże znaczenie, ponieważ po przekroczeniu pewnego limitu, który jest charakterystyczny dla materiału, dochodzi do dużych osiowych niejednorodności deformacji [72]. W trakcie ściskania dolna płyta jest obracana prowadząc do odkształcania próbki poprzez ścinanie. Ze względu na wysokie ciśnienie quasi-hydrostatyczne nie dochodzi do pęknięcia materiału nawet przy zastosowaniu dużych naprężeń [69]. Skręcanie pod wysokim ciśnieniem ma wiele zalet takich jak relatywnie proste uzyskanie bardzo dużych odkształceń próbki, czy możliwość obróbki nawet bardzo kruchych materiałów co często jest nie możliwe przy użyciu innych technik obróbki plastycznej. Niestety, ze względu na potrzebę użycia dużych ciśnień oraz

możliwości wytwarzania nanostrukturalnych stopów metali o niewielkich rozmiarach uniemożliwia jego użycie w przemyśle.



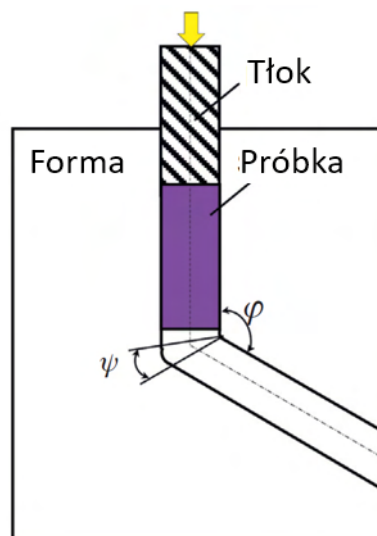
Rys. 2-18 Schemat stopniowego przyrostowego skręcania pod wysokim ciśnieniem [73].

W ostatnich latach próbowano zmodyfikować tę technikę, aby możliwym było zwiększenie wymiarów obrabianego materiału [74]. Jedną z modyfikacji jest stopniowe przyrostowe skręcanie pod wysokim ciśnieniem (ang. *single-task incremental high-pressure torsion*) [73]. W tej technice forma składa się z kilkunastu kwadratowych, 4 mm płytek nazwanych stepperami, z których każda na środku posiada 10 mm otwór który jest miejscem na próbkę (Rys. 2-18). Steppery umieszczone są pomiędzy dwoma ruchomymi obudowami, z których jedna ma możliwość obrotu. W trakcie badanego procesu obróbki miedzi, materiał jest ściskany osiowo ciśnieniem 2 GPa, co zapewnia odpowiednie doleganie próbki do ścian formy, a co za tym idzie tarcie potrzebne do deformacji materiału poprzez obrót formy. Sama deformacja przebiega stopniowo, poprzez pięciokrotny obrót jednego steppera, po czym następują obroty kolejnego. Miedź poddana takiej obróbce charakteryzuje się średnią wielkością ziarna 100 nm, granicą wytrzymałości na rozciąganie około 400 MPa, natomiast niejednorodności deformacji wzdłuż

próbki zostały oszacowane na 12% na podstawie pomiarów mikrotwardości Vickersa. Mimo znacznie podwyższonych właściwości mechanicznych w porównaniu do materiału nieodkształconego, próbka nie posiada takich właściwości jak jej odpowiednik wytworzony konwencjonalnym skręcaniem pod wysokim ciśnieniem wykonanym przy użyciu tych samych parametrów.

2.4.2. Przeciskanie w kanale kątowym

Techniką o większych możliwościach zastosowania w skali przemysłowej jest przeciskanie w kanale kątowym [67]. W technice tej wykorzystuje się formę, w której wydrążone są dwa cylindryczne kanały, połączone ze sobą pod kątem nachylenia matrycy ϕ (znajdującym się w przedziale $60 - 120^\circ$) oraz zaokrągleniem połączenia ψ (zazwyczaj 90° oraz 20°) (Rys. 2-19). W trakcie obróbki materiał jest pokrywany smarem zmniejszającym tarcie pomiędzy ścianami formy, a następnie przeciskany jest przez nią przy pomocy tłoka prasy. Ze względu na to, że próbka po jednym przepuszczeniu nie zmienia swojego przekroju poprzecznego, może zostać poddana kolejnym przepustom, które często następuje po obróceniu materiału, aby uzyskać bardziej jednorodną deformację materiału. Odształcenie uzyskiwane podczas takiej obróbki jest zależne od liczby przepustów, a także od kąta nachylenia formy oraz zaokrąglenia połączenia. Istnieje wiele modyfikacji tej techniki wykorzystujące jej połączenie z walcowaniem lub ciągnięciem obrabianego materiału. Pozwala to na uzyskiwanie dużego odkształcenia w materiałach o dużych wymiarach, jednakże wszystkie wymagają bardzo dużych sił wyciskania oraz odpowiednio plastycznych technologicznie materiałów [75].

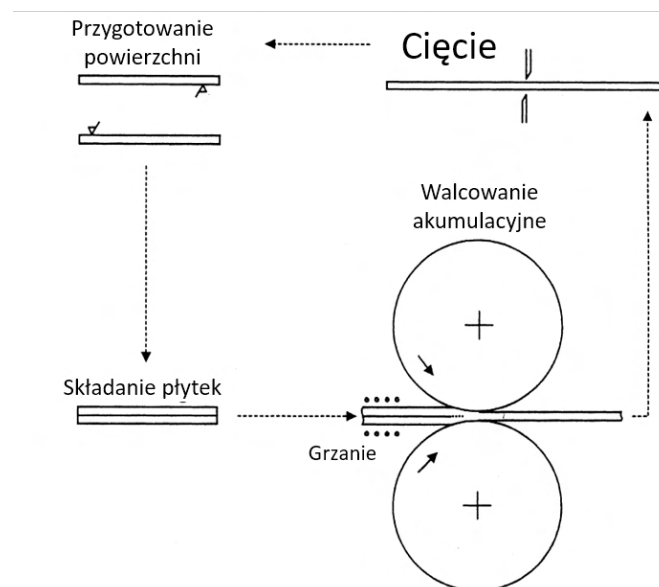


Rys. 2-19 Schemat przeciskania w kanale kątowym [76].

2.4.3. Walcowanie akumulacyjne

Obróbka poprzez walcowanie akumulacyjne została zaproponowana przez Saito i in. Wykorzystuje konwencjonalne odkształcenie poprzez walcowanie, co stwarza obiecujące możliwości aplikacyjne tej techniki [77]. Podstawy tej techniki bardzo przypominają platerowanie. Materiał jest poddawany pierwszemu walcowaniu, aż do osiągnięcia oczekiwanej redukcji przekroju poprzecznego. Następnie jest on cięty na kawałki w taki sposób aby uzyskać kawałki których sumaryczna wysokość odpowiada wysokości materiału wyjściowego (Rys. 2-20). Następnie materiał musi zostać odtłuszczony oraz wyszczotkowany, w celu zapewnienia lepszego kontaktu pomiędzy poszczególnymi kawałkami po czym zostają one nałożone na siebie. Aby zapobiec przemieszczaniu się kawałków względem siebie podczas walcowania są one ściągane stalowymi drutami lub przyspawane punktowo do siebie i walcowane. Zapewnia to również ich połączenie. W niektórych przypadkach przeprowadza się walcowanie w podwyższonych temperaturach (nie przekraczających temperatury rekrytalizacji), aby poprawić łączenie się płytek.

Mimo, iż metoda ta jest wykorzystywana w produkcji na małą skalę ma ona jednak swoje ograniczenia [78]. Ze względu na potrzebę łączenia materiałów, może dochodzić do kontaminacji powierzchni przed walcowaniem, co skutkuje wprowadzeniem zanieczyszczeń do wnętrza materiału, obniżając jego właściwości. Dodatkowo w przypadku materiałów, które posiadają zdolności do samopasywacji może dochodzić do wprowadzania tlenków w głąb struktury, co także ogranicza wytrzymałość stopów metalicznych.



Rys. 2-20 Schemat walcowania akumulacyjnego [77].

2.4.4. Walcowanie kriogeniczne

W ostatnich latach rośnie zainteresowanie techniką walcowania w temperaturach kriogenicznych. Procedura kriowalcowania polega na schłodzeniu obrabianego materiału w ciekłym azocie, a następnie poddanie go konwencjonalnemu walcowaniu. Zastosowanie obniżonej temperatury obróbki plastycznej powoduje znaczne rozdrobnienie ziarna oraz poprawy właściwości mechanicznych w porównaniu z walcowaniem w temperaturze pokojowej, dla stopów aluminium [79], tytanu [80], stali austenitycznej [81,82] oraz stopów wysoko-entropowych [83,84].

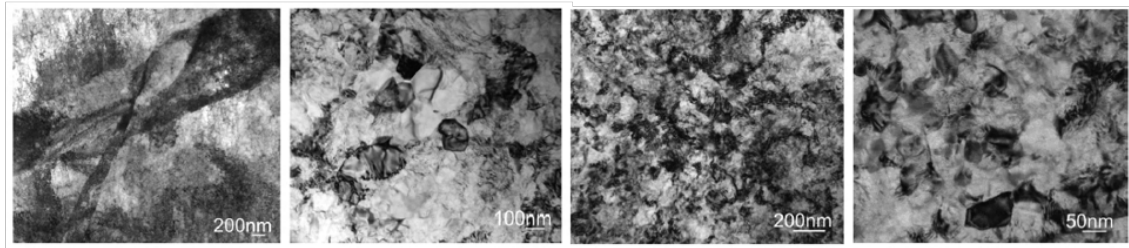
Tak duże rozdrobnienie struktury spowodowane jest zahamowaniem efektów dynamicznych zdrowienia i rekrytalizacji szczególnie w materiałach o wysokiej energii błędu ułożenia. W stopach aluminium obrabianych techniką przeciskania w kanale kątowym po uzyskaniu 70% deformacji ziarna oddzielone wysokokątowymi granicami ziaren przestają ulegać dalszemu rozdrabnianiu [85]. Saturacja wielkości ziarna spowodowana jest wysoką energią błędu ułożenia. W trakcie intensywnego odkształcania w strukturze dochodzi do wspinania się dyslokacji oraz poślizgu poprzecznego, co prowadzi do dynamicznego zdrowienia materiału [86]. Wraz z obniżeniem temperatury odkształcenia plastycznego obserwuje się ciągłe rozdrobnienie ziarna nawet powyżej tego stopnia deformacji [87].

Obniżenie energii błędu ułożenia poprzez obniżoną temperaturę obróbki plastycznej faworyzuje także odkształcenie poprzez bliźniakowanie. W przypadku tytanu i jego stopów powoduje to znaczne rozdrobnienie ziarna, podwyższenie wytrzymałości na rozciąganie oraz zmniejszenie wydłużenia w porównaniu z próbkami odkształcanymi w temperaturze pokojowej (Rys. 2-21) [88]. Niski stopień wydłużenia spowodowany jest faktem, że materiał ten jest w znacznie większym stopniu umocniony odkształceniowo. Krótkotrwałe wyżarzanie rekrytalizujące powoduje zwiększenie wydłużenia niewielkim kosztem wytrzymałości na rozciąganie [88]. W przypadku stopów wykazujących efekty pamięci kształtu, niska temperatura eliminuje także efekt nadsprężystości, który w przypadku przeróbki plastycznej nie jest pożądany.

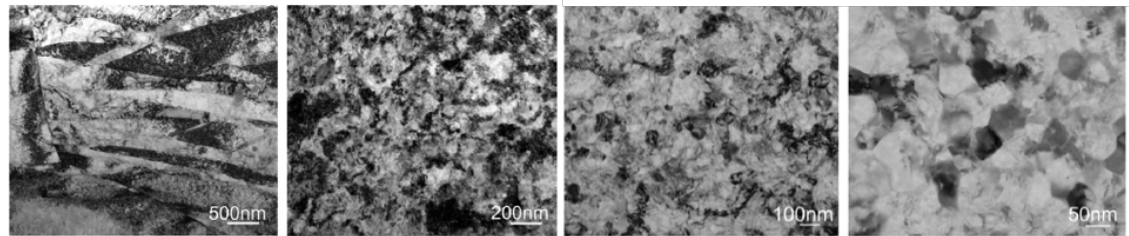
Z punktu widzenia zastosowania w przemyśle technika walcowania kriogenicznego ma wiele zalet. Największą z nich są mniejsze odkształcenia plastyczne potrzebne do wytworzenia nanometrycznej i ultra drobnoziarnistej struktury w porównaniu z pozostałymi technikami dużego odkształcenia plastycznego. Dodatkowo walcowanie kriogeniczne może być przeprowadzone na konwencjonalnych walcarkach szeroko stosowanych w przemyśle, z zastosowaniem niewielkich modyfikacji chłodzenia wstępnego, co czyni ją relatywnie niedrogą techniką. Niestety, nie może

być ono stosowane do wszystkich materiałów metalicznych, ze względu na występowanie przejścia ze stanu plastycznego do kruchego w niskich temperaturach. Dodatkowo, stosowanie niskich temperatur powoduje także zagrożenia dla pracowników hali fabrycznej, co powoduje wdrożenie dodatkowych szkoleń z zakresu higieny i bezpieczeństwa pracy.

Walcowanie w temperaturze pokojowej



Walcowanie w temperaturze kriogenicznej



Rys. 2-21 Mikrografie TEM jasnego pola obrazujące różnice struktur uzyskiwanych poprzez walcowanie w temperaturze pokojowej oraz kriogenicznej [88].

2.5. Podsumowanie

Ze względu na swoje unikalne właściwości stopy z pamięcią kształtu znajdują zastosowania w większości branży przemysłu. Stopy NiTi wyróżniają się wśród innych stopów z pamięcią kształtu. Wykazują najlepszy stopień odzysku kształtu a ponadto charakteryzują się dobrymi właściwościami mechanicznymi oraz wysoką biokompatybilnością oraz odpornością korozyjną wynikającymi ze zdolności do samopasywacji.

Jednakże, właściwości stopów NiTi nie są wystarczające dla niektórych zastosowań. Ich najważniejszymi ograniczeniami są:

1. Relatywnie niska wytrzymałość, która ogranicza miniaturyzację urządzeń oraz implantów wykorzystujących stopy NiTi z pamięcią kształtu
2. Silna anizotropia efektów pamięci kształtu, która pogarsza efekty pamięci kształtu w przypadku zastosowań w urządzeniach o mikrometrycznych wymiarach
3. Relatywnie niski zakres użytecznego naprężenia nadsprężystych stopów NiTi
4. Ograniczone zastosowanie efektu nadsprężystości ze względu na relatywnie wąski zakres temperaturowy występowania fazy macierzystej B2

Rozwiązaniem powyższych problemów mogą być nanostrukturalne formy tego materiału. Rozdrobnienie ziarna do rozmiarów nanometrycznych prowadzi do znacznego podwyższenia granicy wytrzymałości, zwiększa zakres użytecznego naprężenia przemiany martenzytycznej oraz dodatkowo powoduje zwiększenie zakresu odzysku kształtu. Przemiana martenzytyczna w stopach NiTi charakteryzujących się rozmiarem ziarna mniejszym niż 60 nm zachodzi jedynie poprzez indukowanie zewnętrznym naprężeniem. Zwiększa to zakres temperatur wykorzystania efektu nadsprężystości. Dzięki większym ilościom dróg łatwej dyfuzji w postaci granic ziaren warstwa pasywna tlenku tytanu występująca na powierzchni stopu NiTi jest grubsza, co powoduje zwiększenie odporności korozyjnej oraz ograniczenie uwalniania jonów niklu do organizmu, a co za tym idzie poprawę biokompatybilności.

Najbardziej efektywnym sposobem wytwarzania nanostruktury w stopach NiTi są metody dużego odkształcenia plastycznego, w trakcie którego w materiale zachodzi amorfizacja odkształceniowa. Odpowiednia obróbka termiczna odkształconego materiału powoduje wzrost nanometrycznych ziaren.

Ze wszystkich technik dużego odkształcenia plastycznego stopów NiTi, najbardziej obiecującą jest metoda walcowania w temperaturach kriogenicznych. Niska temperatura obróbki

plastycznej hamuje procesy dynamicznego zdrowienia i rekrytalizacji, a także eliminuje efekt nadspężystości, który w przypadku obróbki plastycznej nie jest pożądany. Dodatkowo, niska temperatura odkształcenia faworyzuje odkształcenie poprzez mechanizmy bliźniakowania, co pozwala na zwiększenie deformacji struktury stopów tytanu przy zastosowaniu niższych naprężeń odkształcenia.

3. Teza i cele rozprawy

Analiza stanu literaturowego pozwoliła na sformułowanie następującej tezy:

Kriogeniczna temperatura procesu obróbki plastycznej pozwala na zredukowanie niekorzystnych efektów dynamicznej rekrytalizacji, dynamicznego zdrowienia oraz nadsprężystości, co skutkuje uzyskaniem gęstości dyslokacji większej niż krytyczna i prowadzi do amorfizacji stopów NiTi. Odpowiedni dobór parametrów obróbki termicznej powoduje krystalizację materiału oraz kontrolowany rozrost ziarna.

Z powyższej tezy wynika cel pracy::

Głównym celem pracy jest wytworzenie za pomocą techniki walcowania w temperaturach kriogenicznych nanokrystalicznych stopów NiTi z pamięcią kształtu i ich charakterystyka.

Do osiągnięcia wyznaczonego celu określono następujące zadania:

1. Zastosowanie wyżarzania ujednorodniającego i charakterystyka materiału wyjściowego;
2. Wytworzenie nanokrystalicznego stopu NiTi techniką walcowania w temperaturach kriogenicznych z różnymi stopniami zgniotu oraz wyżarzania rekrytalizacyjnego;
3. Charakterystyka przebiegu przemiany martenzytycznej zachodzącej w nanokrystalicznych stopach NiTi z pamięcią kształtu;
4. Określenie wpływu temperatury kriogenicznej na stopień deformacji struktury stopów NiTi;
5. Charakterystyka kinetyki krystalizacji stopów NiTi poddanych obróbce plastycznej w temperaturach kriogenicznych;
6. Charakterystyka wzrostu ziaren w stopach NiTi walcowanych w temperaturach kriogenicznych oraz poddanych wyżarzaniu rekrytalizacyjnemu w różnych temperaturach i czasach obróbki termicznej

4. Metody badawcze

4.1. Rentgenowska analiza fazowa (XRD)

W celu identyfikacji faz znajdujących się w materiale wykorzystano techniki rentgenowskiej analizy fazowej w geometrii Bragga-Brentano techniką θ - θ . Do zarejestrowania dyfraktogramów użyto dyfraktometru firmy Malvern Panalytical model Empyrean wyposażonego w wysokorozdzielczy detektor PIXcell^{3D}. Zastosowano lampę miedzianą ($\text{Cu}_{K\alpha}$ - 1,54178 Å) zasilanej prądem 40 kV i 30 mA. Pomiary zostały wykonane przy użyciu filtra niklowego o grubości 20 μm . ustawionego na drodze wiązki ugiętej. Dyfraktogramy zbierano w zakresie kątowym 20 – 100 $^{\circ}2\theta$ z krokiem 0,026 $^{\circ}2\theta$. Jakościową analizę fazową wykonano wykorzystując oprogramowanie komputerowe X'Pert HighScore. Wykonano także badanie składu fazowego w funkcji temperatury. Do tej czynności użyto przystawki temperaturowej firmy Anton Paar model TTK 450, dzięki której wykonano pomiary w zakresie -120 – 100 $^{\circ}\text{C}$ z krokiem 10 $^{\circ}\text{C}$.

4.2. Skaningowa kalorymetria różnicowa (DSC)

Temperatur charakterystyczne przemiany martenzytycznej wyznaczona na podstawie pomiarów techniką skaningowej kalorymetrii różnicowej. Pomiar wykonano na urządzeniu DSC1 firmy Metler Toledo przy użyciu jednorazowych tygli aluminiowych, w zakresie temperatur -100 – 150 $^{\circ}\text{C}$ z szybkością grzania/chłodzenia 10 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$. Do stabilizacji temperatury użyto ciekłej i gazowej formy azotu.

Technikę tą wykorzystano także do wyznaczenia kinetyki procesu krystalizacji odkształconego materiału. W tym celu wykonano pomiary w zakresie temperatur 20 – 550 $^{\circ}\text{C}$, z różnymi szybkościami grzania w zakresie 10 – 40 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$. Pomiar mikrotwardości metodą Vickersa

4.3. Pomiary mikrotwardości

Pomiary mikrotwardości zostały przeprowadzone na mikrotwardościomerzu Wolpert Micro Vickers tester 401MVD, przy użyciu diamentowego wgłębnika Vickersa, przy zastosowaniu nacisku 0,5 kG, oraz czasu wytrzymania obciążenia 10 s.

4.4. Mikroskopia optyczna

Obserwacje mikrostruktury materiału wyjściowego zostały przeprowadzone na mikroskopie optycznym firmy Olympus model GX51 wyposażonym w kamerę CCD SC30.

4.5. Skaningowa mikroskopia elektronowa (SEM)

Do obserwacji mikrostruktury materiału wyjściowego, wykorzystano skaningowy mikroskop elektronowy firmy JEOL model JSM-6480 z działem elektronowym o katodzie wolframowej, pracującym z napięciem przyspieszającym 20 kV. Mikroskop wyposażony jest w detektor umożliwiający analizę składu chemicznego metodą dyspersji energii (EDS) firmy IXRF o rozdzielczości 128 eV ($Mn_{K\alpha}$).

4.6. Transmisyjna mikroskopia elektronowa (TEM)

W celu obserwacji struktury materiału zdeformowanego oraz materiału po obróbce cieplnej wykorzystano wysokorozdzielczy transmisyjny mikroskop elektronowy firmy JEOL model JEM-3010 z katodą LaB_6 , o punktowej rozdzielczości 1,7 Å, pracujący z napięciem przyspieszającym 300 kV. Mikroskop wyposażony jest w kamerę CCD firmy Gatan model 2kx2k Orius™ 833 SC200D oraz detektor EDS firmy Oxford Instruments. Mikroskop umożliwia uzyskanie obrazów dyfrakcyjnych z mikro oraz nano obszarów, co jest szczególnie pomocne w przypadku obserwacji i analizy fazowej materiałów nanokrystalicznych. Dodatkowym atutem jest przystawka do precesji wiązki elektronowej DigiStar firmy NanoMegas.

Obserwacje TEM podczas grzania *in-situ* zostały wykonane na mikroskopie Thermo Fisher G2 200 Themis pracującym z napięciem przyspieszającym 200 kV z korekcją aberracji sferycznej, wyposażonym w kamerę Thermo Fischer 4kx4k CETA 16 CMOS, przy użyciu uchwytu z możliwością grzania próbki Protochips Fusion AX charakteryzującą się wysoką jednorodnością rozkładu temperatury oraz prędkościami grzania / chłodzenia do 1000 °C/ms.

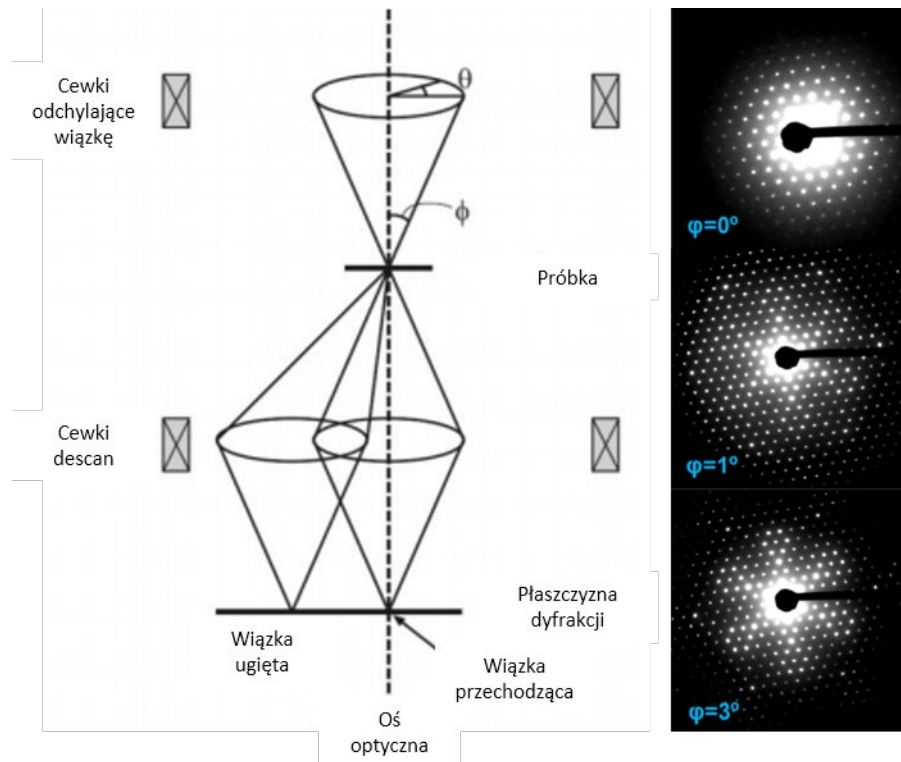
Do analizy obrazów użyto następujących programów:

- Gatan Microscopy Suite (AMETEK Inc.)
- ImageJ (autor Wayne Rasband [89])
- Eldyf (autorzy Marek Gigla i Paweł Pączkowski [90])
- CrystBox (autor Miroslav Klinger [91])
- ProcessDiffraction (autor János L Lábár [92])

4.6.1. Mapowanie orientacji krystalograficznej metodą precesji wiązki elektronowej

Elektrony, w odróżnieniu od promieni rentgenowskich, bardzo silnie oddziałują z materią, a konkretnie oddziałują zarówno z elektronami jak i z jądrami atomowymi materii. Powoduje to, że efekty dynamiczne, spowodowane wielokrotnym odbiciem, odgrywają znaczącą rolę w

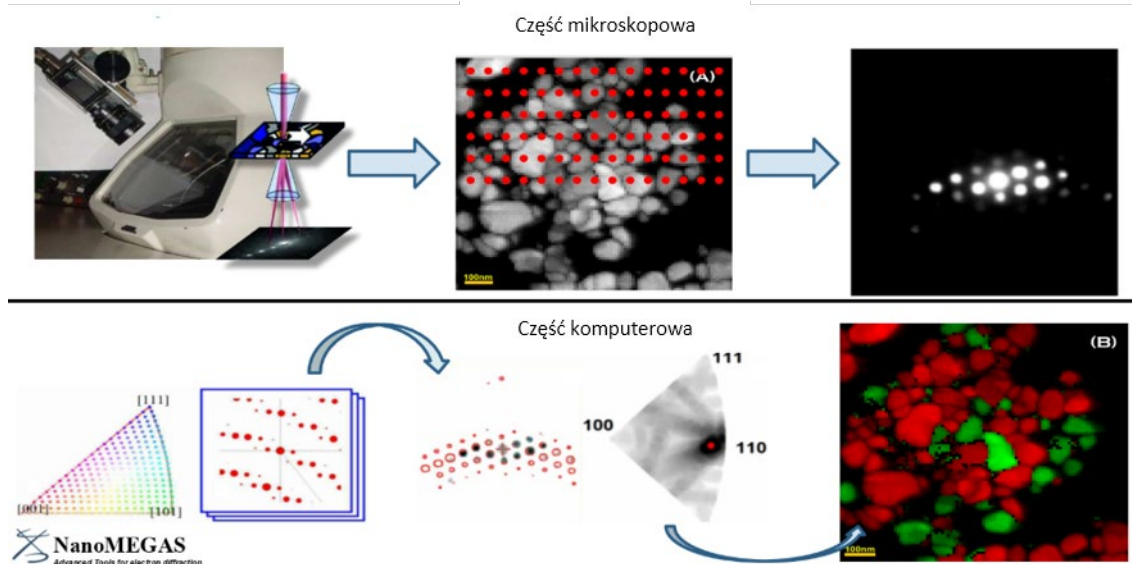
dyfrakcji elektronów ze względu na to, że każda wiązka ugięta może być traktowana jako nowa wiązka pierwotna wewnątrz badanego materiału. To zjawisko, mające marginalny efekt w przypadku dyfrakcji rentgenowskiej, powoduje zaburzenie intensywności refleksów obserwowanych na elektronogramach, a także może wywołać obecność refleksów, które zgodnie z kinematyczną teorią dyfrakcji powinny ulec wygaszeniu. Wykorzystanie metody precesji wiązki elektronowej redukuje efekty dynamiczne oraz pozwala uzyskać kwasi-kinematyczne obrazy dyfrakcji elektronów. Oznacza to znaczne wzmocnienie efektów kinematycznych przy dalszej obecności efektów dynamicznych. W metodzie tej wiązka elektronów jest odchylana wokół osi optycznej przez cewki mikroskopu w taki sposób, że pada na próbkę pod kątem φ (Rys. 4-1). Po przejściu przez preparat, wiązki są uginane przez cewki de-scan w przeciwnym kierunku niż poprzednio, co powoduje sprowadzenie obrazu dyfrakcyjnego do osi optycznej mikroskopu. Ze względu na precesję wiązki elektronowej wokół osi mikroskopu rejestrowany obraz dyfrakcyjny może być rozpatrywany jako uśrednienie wielu dyfraktogramów elektronowych wykonanych podczas wychylenia wiązki pod małym kątem φ . W takich warunkach rejestrowany obraz dyfrakcyjny zawiera więcej refleksów dyfrakcyjnych, a efekty dynamiczne (silnie zależące od drogi wiązki elektronowej w materiale) ulegają znacznemu osłabieniu. Ta metoda pozwala na lepszą identyfikację faz, a także, przy zastosowaniu tomografii sieci odwrotnej, na wyznaczenie komórki elementarnej, a nawet określenie trójwymiarowej struktury krystalicznej badanego materiału.



Rys. 4-1 Szkic geometrii precesji wiązki elektronów (a) wraz z obrazami dyfrakcyjnymi wykonanymi dla krzemu domieszkowanego germanem wykonanymi z kątem precesji $\phi = 0, 1$ oraz 3° (b).

Przystawka pozwala także na skanowanie próbki wiązką elektronów, podobnie jak to ma miejsce w skaningowym transmisyjnym mikroskopie elektronowym. Dzięki temu przy zastosowaniu trybu nano dyfrakcji, możliwe jest wykonywanie map orientacji krystalograficznej oraz określenie tekstury na nanometrycznych obszarach próbki (Rys. 4-2). Stwarza to możliwość wykonywania tego typu pomiarów dla materiałów nanokrystalicznych bądź silnie zdefektowanych, co przy zastosowaniu metody dyfrakcji elektronów wstecznie rozproszonych jest znacznie utrudnione, a w niektórych przypadkach niemożliwe. Dodatkowo zastosowanie precesji wiązki do wykonania takiego pomiaru umożliwia wyznaczenie kąta dezorientacji z dużą dokładnością, a także dokładne rozróżnienie faz. Pomiar polega na zarejestrowaniu obrazów dyfrakcyjnych za pomocą zewnętrznej kamery CCD, z każdego punktu skanowanego obszaru oraz ich zapisywanie w pamięci wewnętrznej komputera. Po wykonanym pomiarze dyfrakcje są porównywane z wzorcami obrazów dyfrakcyjnych. Następnie wykonywana jest procedura kalibracji dystorsji obrazów dyfrakcyjnych oraz stałej kamery mikroskopu. Czynności te są wykonywane przez dopasowanie wzorca do obrazu dyfrakcyjnego o znanej osi pasa. Po tych

zabiegach, uruchamiana jest procedura automatycznego indeksowania dyfrakcji zebranych podczas pomiaru, czego efektem jest otrzymanie mapy orientacji krystalograficznej ze skanowanego obszaru.



Rys. 4-2 Schematyczne przedstawienie procesu otrzymywania map orientacji krystalograficznej w TEM, przy wykorzystaniu precesji wiązki elektronowej. (Opracowane na podstawie [93]).

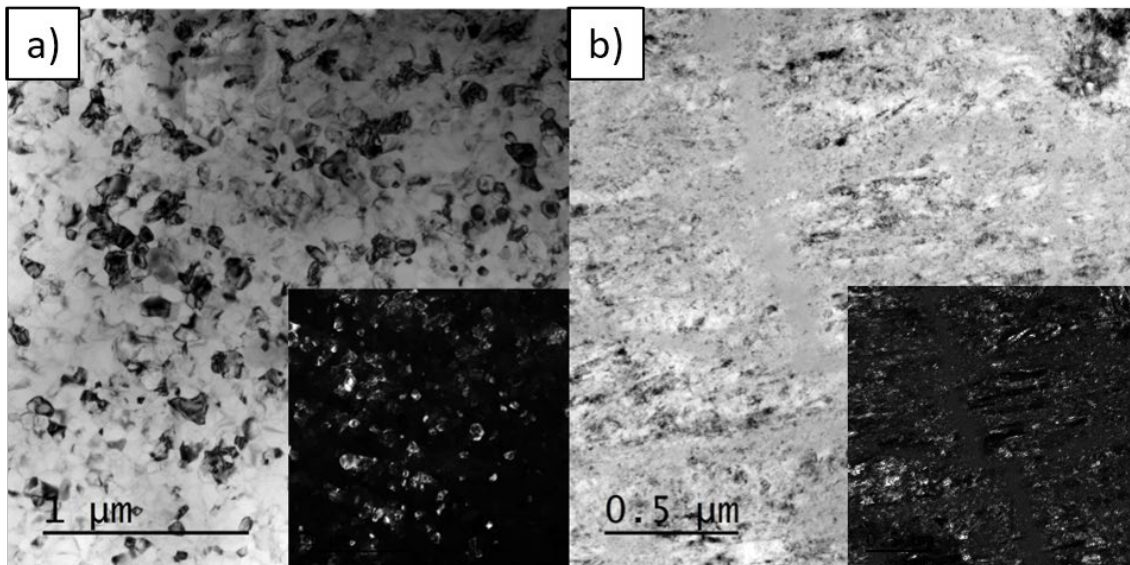
Wiarygodność pomiaru może zostać oceniona poprzez analizę indeksu wiarygodności (ang. *reliability index*) każdego punktu. Niskie wartości tego parametru oznaczają, że dany punkt posiada większą niż jedna liczbę rozwiązań o podobnym stopniu dopasowania, podczas gdy wysokie wartości oznaczają jedno rozwiązanie o znacznie wyższym stopniu dopasowania niż pozostałe. Indeks wiarygodności przedstawiany jest w postaci czarnobiałej mapy, na której jasne piksele oznaczają najwyższą jego wartość.

4.6.2. Preparatyka TEM

W celu obserwacji próbki o 35% gniocie przygotowano dwa preparaty. Jeden z nich wytworzono metodą polerowania elektrochemicznego metodą „twin-jet” przy użyciu elektrolitu będącego mieszaniną H_2SO_4 oraz metanolu w temperaturze $-20\text{ }^\circ\text{C}$. Do przygotowania drugiego preparatu użyto metodę polerowania jonami argonu. Przeprowadzono je na polerce jonowej Gatan PIPS model 691 przy użyciu napięcia przyspieszającego 3,5 kV oraz kąta natarcia o wartości 5° . Struktura obserwowanego materiału znacznie różniła się w zależności od wybranej metody przygotowania cienkiej folii (Rys. 4-3). Preparat wytworzony przez polerowanie jonowe charakteryzował się dobrze zrekrytalizowanymi a także większymi, w porównaniu do poprzednich próbek ziarnami. Struktura materiału przygotowanego metodą polerowania

elektrochemicznego składała się z dużej ilości pasm deformacji, a także występowaniem obszarów amorficznych. Takie zróżnicowanie struktury jest najprawdopodobniej spowodowane ciepłem wydzielającym się podczas procesu polerowania jonowego. Fakt ten jest dobrze opisany w literaturze. Viguier oraz Mortensem [94] szczegółowo zbadali omawiany problem, przy pomocy obliczeń przewodnictwa cieplnego próbki stopu Al2017 wraz z uchwytem stosowanym w polerce jonowej Gatan PIPS oraz porównaniu struktury materiału po obróbce cieplnej w zakresie temperatur od 150 do 400°C przygotowanego przez polerowanie elektrochemiczne. Określili oni, że temperatura preparatu podczas polerowania jonowego może lokalnie przekraczać 400 °C w zależności od rodzaju przygotowywanego materiału. Ze względu na ten fakt w niniejszej pracy zdecydowano się używać metody elektrochemicznego polerowania do preparatyki cienkich folii w przedstawianych obserwacjach TEM.

Do preparatyki lameli wykorzystanej do obserwacji TEM w trakcie grzania *in-situ* wykorzystano mikroskop Thermo Fischer Scios 2 Dual Beam. Do wycięcia oraz ścieniania lameli wykorzystano jony galu oraz naparowanej platyny zabezpieczającej czoło lameli przed nadmierną erozją jonową.

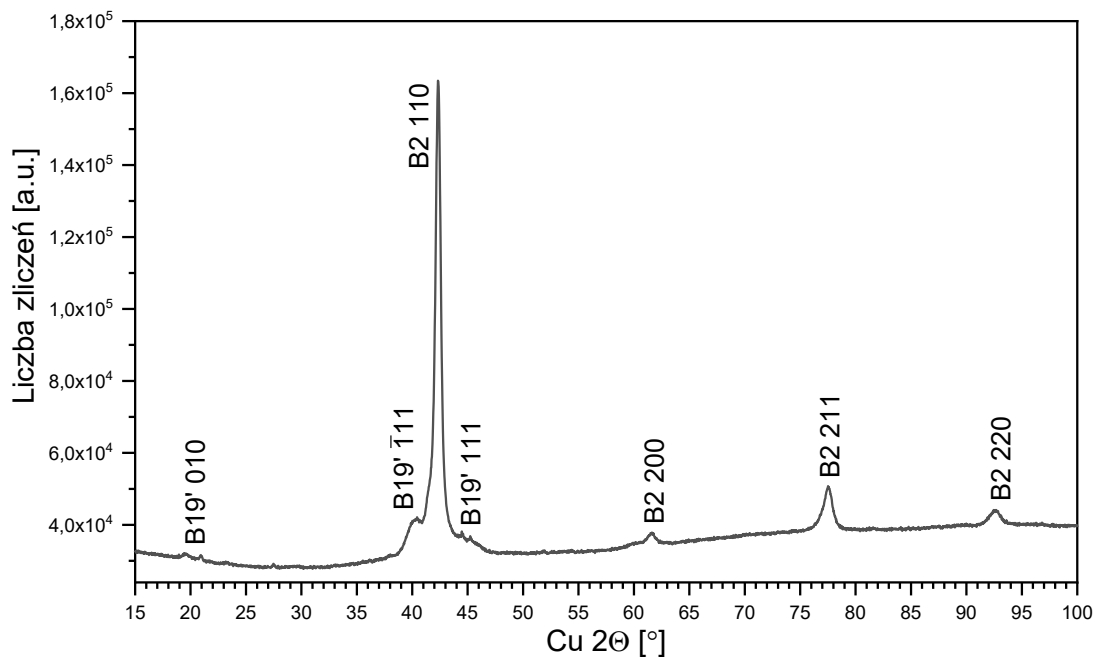


Rys. 4-3 Mikrografia TEM w jasnym i ciemnym polu widzenia obrazująca mikrostrukturę zrekrystalizowanego obszaru próbki o 35% stopniu deformacji po wyżarzaniu w 450 °C przez 15 minut przygotowanej metodą polerowania jonowego (a) oraz polerowania elektrochemicznego (b)

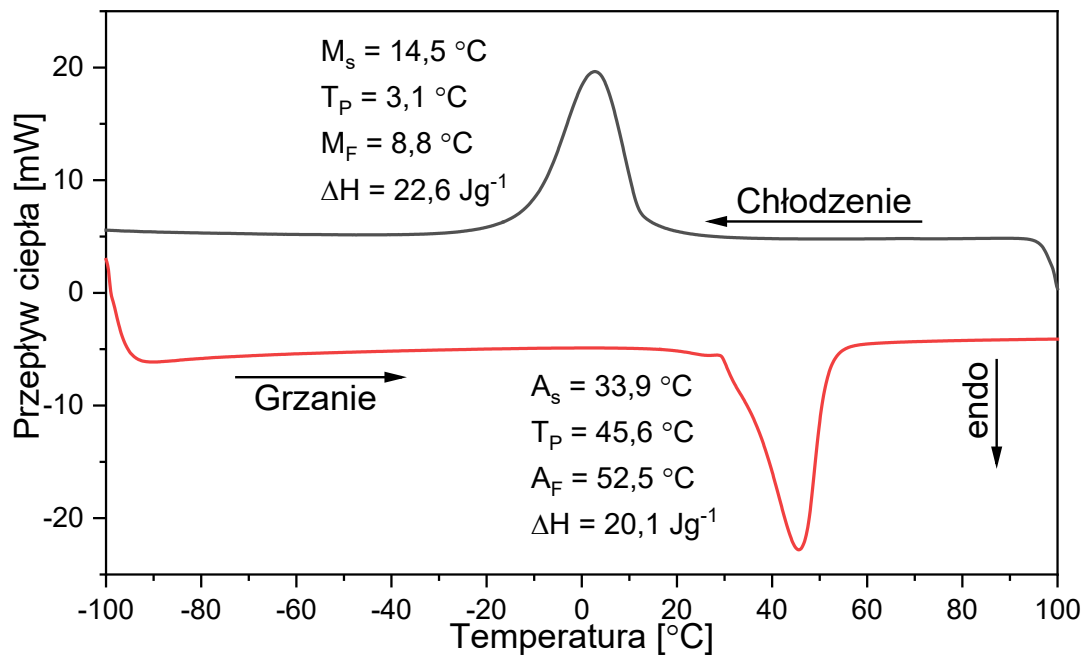
5. Materiał badań

5.1. Materiał wyjściowy

Do badań wykorzystano stop NiTi z pamięcią kształtu o składzie chemicznym 50,7 % at. Ni i 49,3 % at. Ti w formie drutu o średnicy \varnothing 3,5 mm. Skład chemiczny badanego materiału potwierdzono badaniem EDS. Materiał został wytworzony w BHH Mikrohuta w ramach projektu NCBiR „Produkcja stopów i wyrobów NiTi z pamięcią kształtu” poprzez topienie w próżniowym piecu indukcyjnym, a następnie kucie na gorąco. Stop został poddany przesycaaniu w 850 °C przez 30 minut w atmosferze argonu oraz został chłodzony w wodzie z lodem. Materiał w stanie wyjściowym występował głównie w fazie austenitycznej o strukturze typu B2 i grupie przestrzennej $Pm\bar{3}m$ (ICDD-PDF4 01-078-4618) z niewielką ilością martenzytu o strukturze B19' (ICDD-PDF4 01-078-2551) (Rys. 5-1). Niska zawartość martenzytu wynika z faktu, że pomiar przeprowadzono w temperaturze pokojowej po uprzednim ogrzaniu próbki we wrzącej wodzie. Materiał charakteryzował się jednostopniową przemianą martenzytyczną B2 \rightarrow B19'. Pętla histerezy przemiany $A_f - M_s$ wynosiła 38 °C (Rys. 5-2).

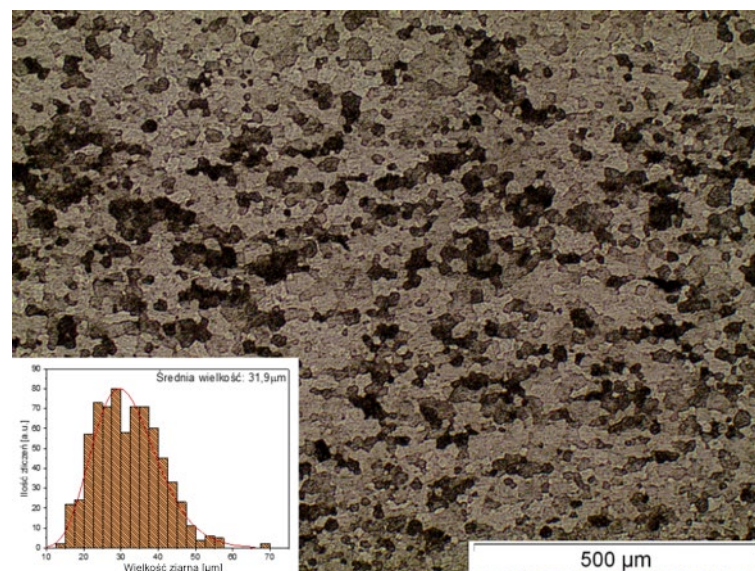


Rys. 5-1 Dyfraktogram rentgenowski materiału wyjściowego, zarejestrowany w temperaturze pokojowej po uprzednim rozgrzaniu próbki we wrzącej wodzie.

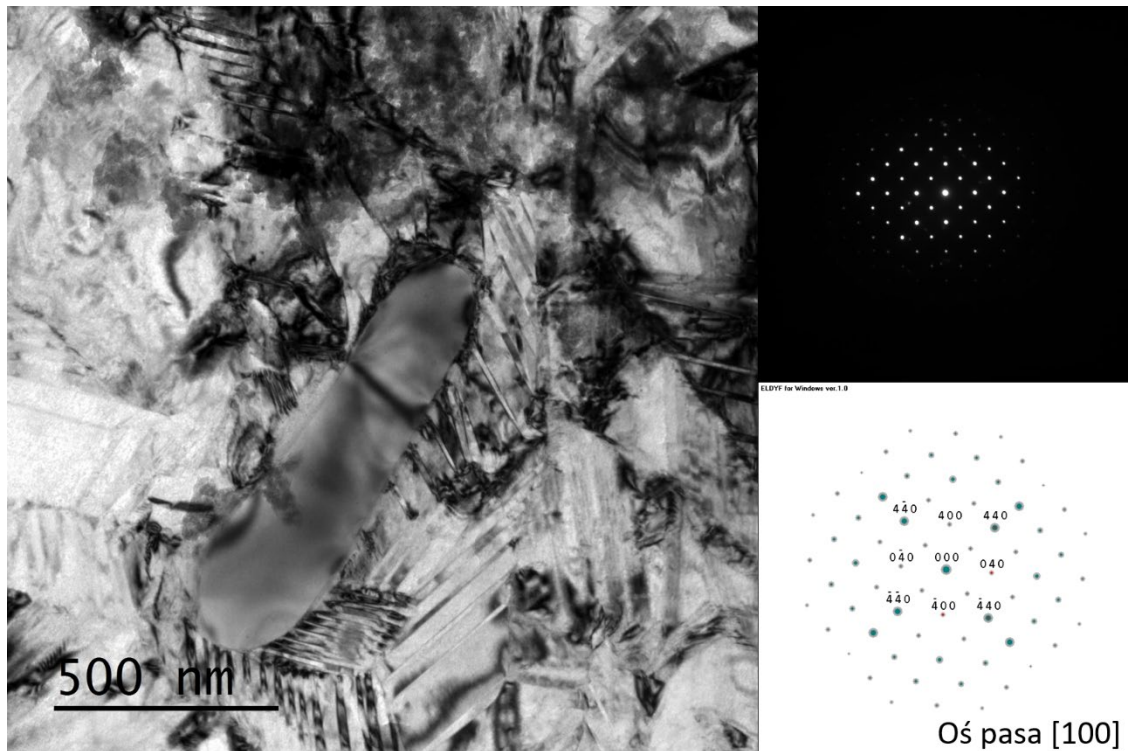


Rys. 5-2 Termogram DSC zarejestrowany dla próbki wyjściowej, wraz z parametrami charakterystycznymi przemiany martenzytycznej.

Mikrostruktura stopu NiTi charakteryzowała się równoosiowymi ziarnami o średnim rozmiarze 32(8) μm (Rys. 5-3). Podczas badań EBSD nie zaobserwowano uprzywilejowanej orientacji krystalograficznej w badanym materiale. Obserwacje mikroskopowe wykazały także obecność niewielkich ilości wydzielań pierwotnych Ti_2Ni znajdujących się na granicach ziarna (Rys. 5-4).



Rys. 5-3 Mikrostruktura materiału wyjściowego zarejestrowana mikroskopem optycznym, wraz z histogramem rozkładu wielkości ziarna.



Rys. 5-4 Mikrostruktura materiału wyjściowego, przedstawiająca wydzielenie pierwotne fazy Ti_2Ni wraz z jego obrazem dyfrakcyjnym. Próbkę ze względu na temperaturę procesu preparatyki znajduje się w stanie martenzytycznym.

5.2. Proces walcowania na zimno w stanie martenzytycznym

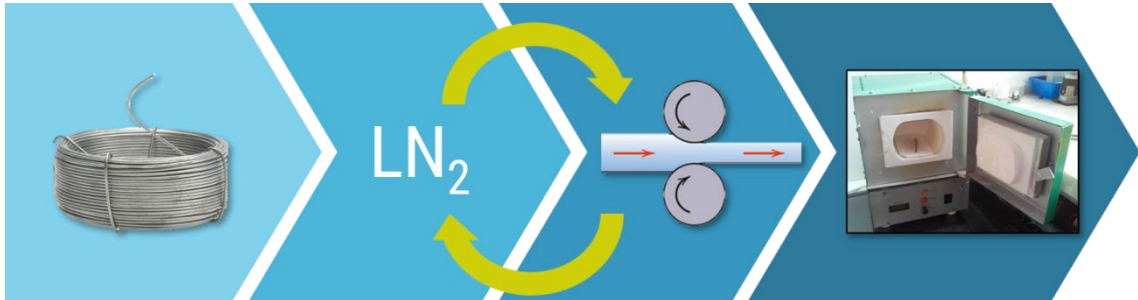
Przed obróbką plastyczną usunięto warstwę tlenkową poprzez szlifowanie powierzchni drutu papierami ściernymi. Następnie materiał został poddany walcowaniu na zimno w temperaturach kriogenicznych. Aby zapewnić niską temperaturę procesu, materiał zanurzano w kąpeli ciekłego azotu znajdującego się w polistyrenowej kuwecie. Stop znajdował się w kąpeli do czasu ustabilizowania się temperatury cieczy, co stwierdzano po zakończeniu jej wrzenia. Bezpośrednio po schłodzeniu materiał poddawano jednemu przepustowi przez walce. Z każdym przepustem zmniejszano odległość między walcami o 5 % pierwotnej średnicy drutu (0,2 mm), po czym powtarzano procedurę ochładzania stopu (Rys. 5-5).

Finalny zgniot materiału wyrażono przez całkowitą redukcję pola przekroju poprzecznego odkształconego materiału zgodnie ze wzorem:

$$D = \frac{a_0 - a}{a_0} * 100 \% \quad (1)$$

gdzie D – stopień deformacji, a_0 – pole przekroju materiału nieodkształconego, a – pole przekroju materiału odkształconego. Za pole przekroju materiału przyjęto pole powierzchni elipsy.

Odkształcony materiał został poddany wyżarzaniu rekrytalizacyjnemu w piecu indukcyjnym w atmosferze powietrza. Temperatura i czas obróbki cieplnej zostały dobrane na podstawie badań DSC. Po wygrzewaniu materiał został niezwłocznie ochłodzony w wodzie z lodem.



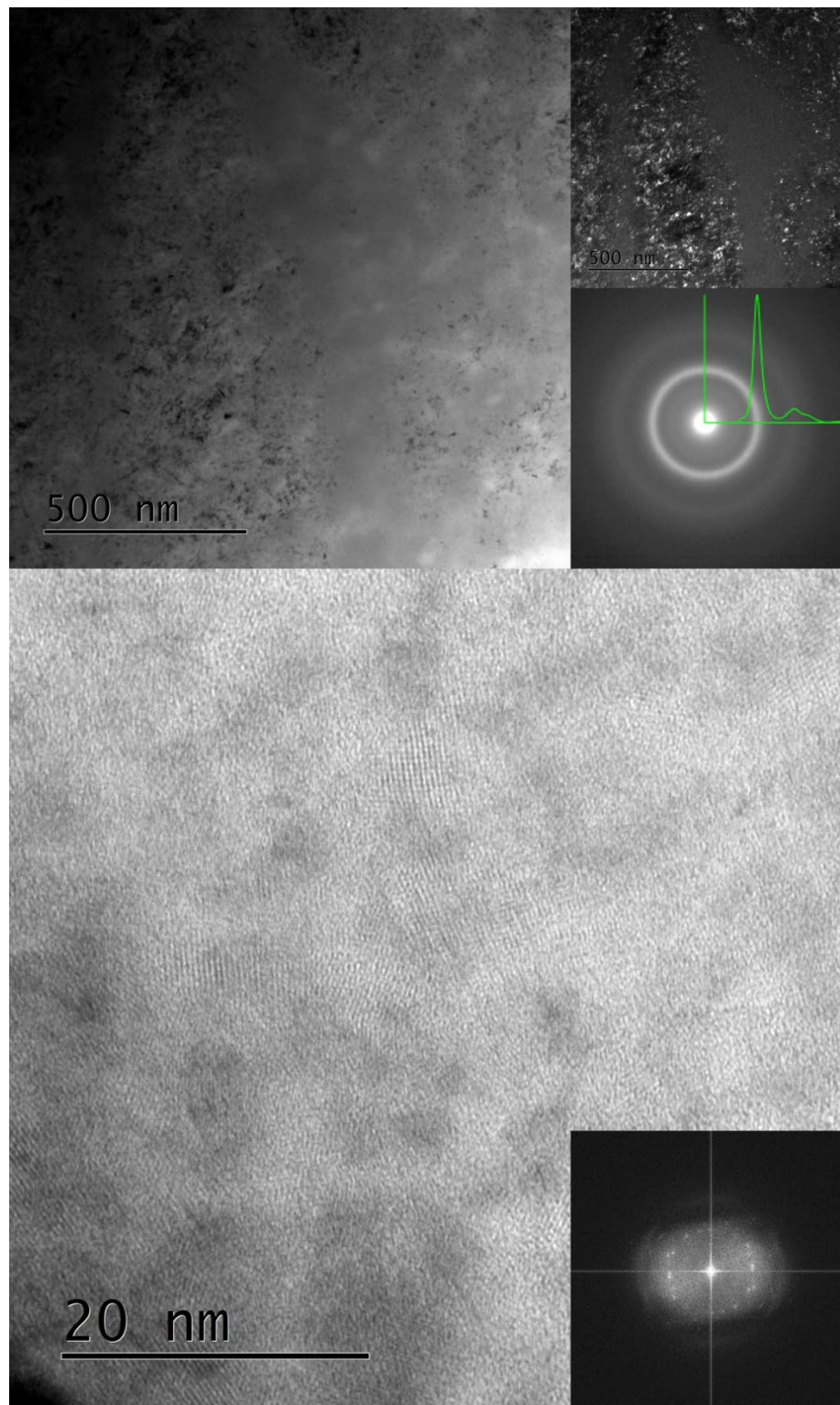
Rys. 5-5 Schemat obróbki zastosowanej dla stopu NiTi. Drut o średnicy 3,5 mm został ochłodzony w ciekłym azocie a następnie poddany jednemu przepustowi przez walce. Po osiągnięciu odpowiedniej redukcji przekroju poprzecznego, materiał został poddany obróbce cieplnej.

6. Charakterystyka materiału po obróbce plastycznej i wyżarzaniu

6.1. Struktura badanego stopu

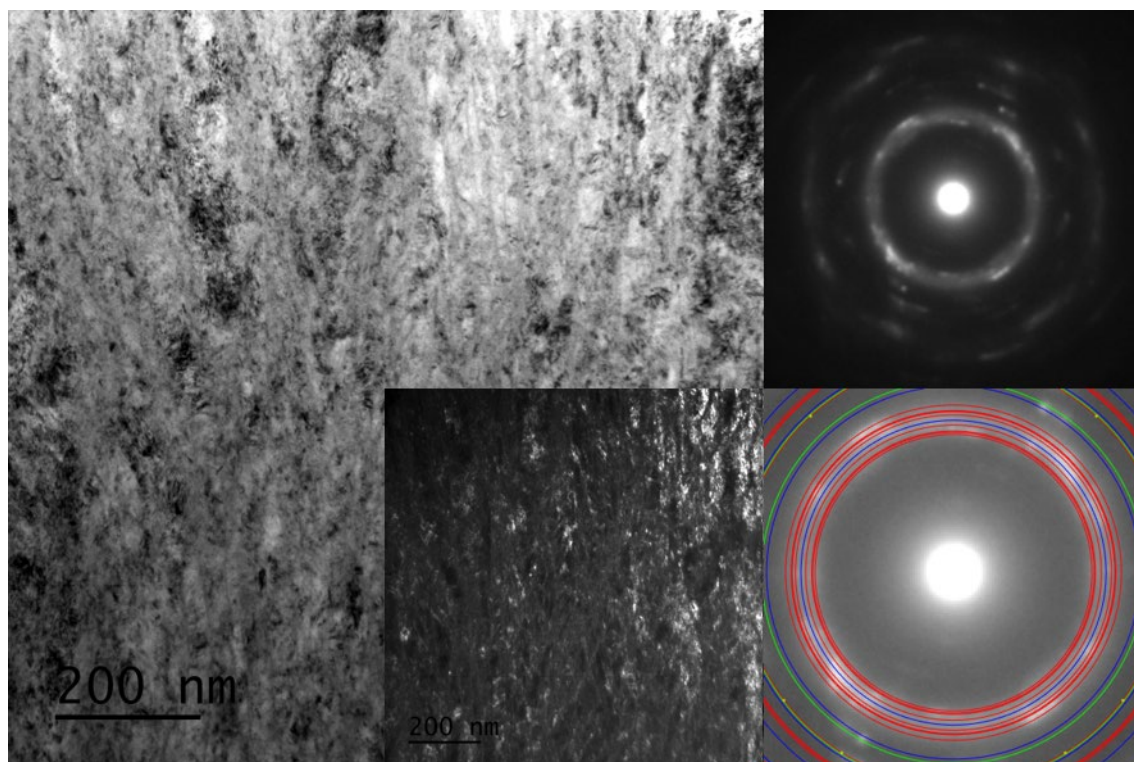
Materiał został poddany walcowaniu osiągając próbki o gnioście 17, 20, 25 oraz 35 %. Po osiągnięciu 29 % redukcji przekroju poprzecznego zaobserwowano powstawianie pęknięć powierzchni bocznych, prostopadłych do osi drutu. Gdy stop osiągnął 38 % stopień deformacji materiał zaczął gwałtownie pękać oraz kruszyć się przy kontakcie z walcami, przez co zaprzestano dalszego odkształcania materiału.

Obserwacje TEM mikrostruktury próbki o gnioście 35 % charakteryzowała się mieszaniną obszarów amorficznych i krystalicznych. Amorficzne obszary występowały w postaci dużych pól otoczonych silnie zdeformowanymi obszarami krystalicznymi (Rys. 6-1). Obrazy wysokorozdzielcze fazy amorficznej ujawniły nanometryczne krystality osadzone w amorficznej osnowie. Analiza tych obrazów oraz ich transformaty Fouriera dowodzą, że krystality nie wykazują uprzywilejowanej orientacji. Najbardziej intensywne punkty na transformacie Fouriera znajdowały się w odległości od 2,768 do 2,858 nm⁻¹ od jej środka, co w przeliczeniu na wartości rzeczywiste daje 3,50 do 3,61 Å. Odpowiada to odległości międzypłaszczyznowej fazy R $d_{110} = 3,6686 \text{ \AA}$ (ICDD-PDF4 01-076-7517). Rozbieżności w zaobserwowanych odległościach międzypłaszczyznowych wskazują na występowanie dużych naprężeń sieciowych w tych krystalitach. Jednakże należy mieć na uwadze fakt, że ze względu na nanometryczne wymiary krystalitów, bardzo prawdopodobnym jest, że krystality nachodziły na siebie, co może znacznie wpływać na błąd pomiaru.



Rys. 6-1 Mikrostruktura stopu NiTi o stopniu deformacji 35 % przedstawiająca obszar amorficzny zaobserwowany w TEM w jasnym (a) i ciemnym (b) polu widzenia wraz z obrazem dyfrakcyjnym (c) o charakterystycznych dla fazy amorficznej rozmytych pierścieniach. Obraz wysokorozdzielczy (d) wraz z wykonaną dla obrazu transformatą Fouriera przedstawiającą nanometryczne krystality zanurzone w amorficznej osnowie.

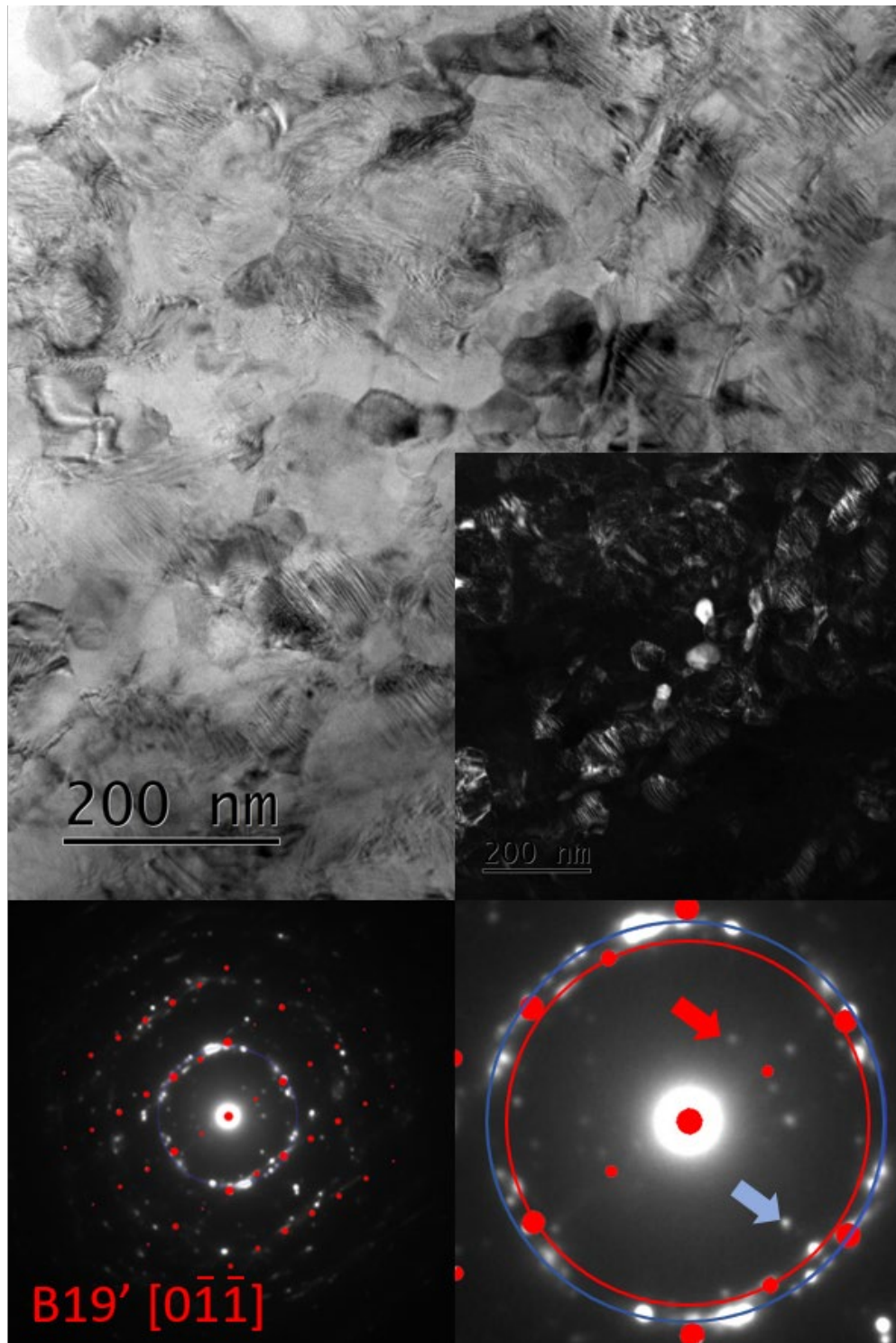
Drugi typ mikrostruktury wykazuje silnie zdeformowane obszary krystaliczne (Rys. 6-2). Widoczne komórki dyslokacyjne ułożone są wzdłuż jednego kierunku, co przypomina strukturę płytkową, przypominającą pierwotne płytki martenzytu. Na obrazach dyfrakcyjnych tych obszarów zaobserwowano kilka rodzajów refleksów ułożonych wzdłuż pierścieni oddalonych od wiązki pierwotnej o $4,1 - 4,9 \text{ nm}^{-1}$ ($2,04 - 2,44 \text{ \AA}$ dla sieci rzeczywistej). Jest to obszar występowania refleksów o najwyższej intensywności dla faz B2, B19' oraz R. Na niektórych z obrazów dyfrakcyjnych zaobserwowano także nisko kątowe refleksy o niskiej intensywności pochodzące od faz R oraz B19'. W obszarze refleksów o najwyższej intensywności zaobserwowano także rozmyty pierścień, co jednoznacznie wskazuje na obecność fazy amorficznej. Na obrazach wykonanych w trybie ciemnego pola, widać wyraźnie, że ta faza znajduje się głównie między „płytkami” oraz między komórkami dyslokacyjnymi jednej płytki. Jednakże faza amorficzna obecna pomiędzy komórkami dyslokacyjnymi jednej płytki występuje w znacznie mniejszym stopniu. Próbkę została poddana badaniom DSC jednak nie zaobserwowano, żadnego efektu cieplnego w zakresie temperatur $-100 - 100 \text{ }^\circ\text{C}$, co świadczy o braku przemian martenzytycznej i odwrotnej.



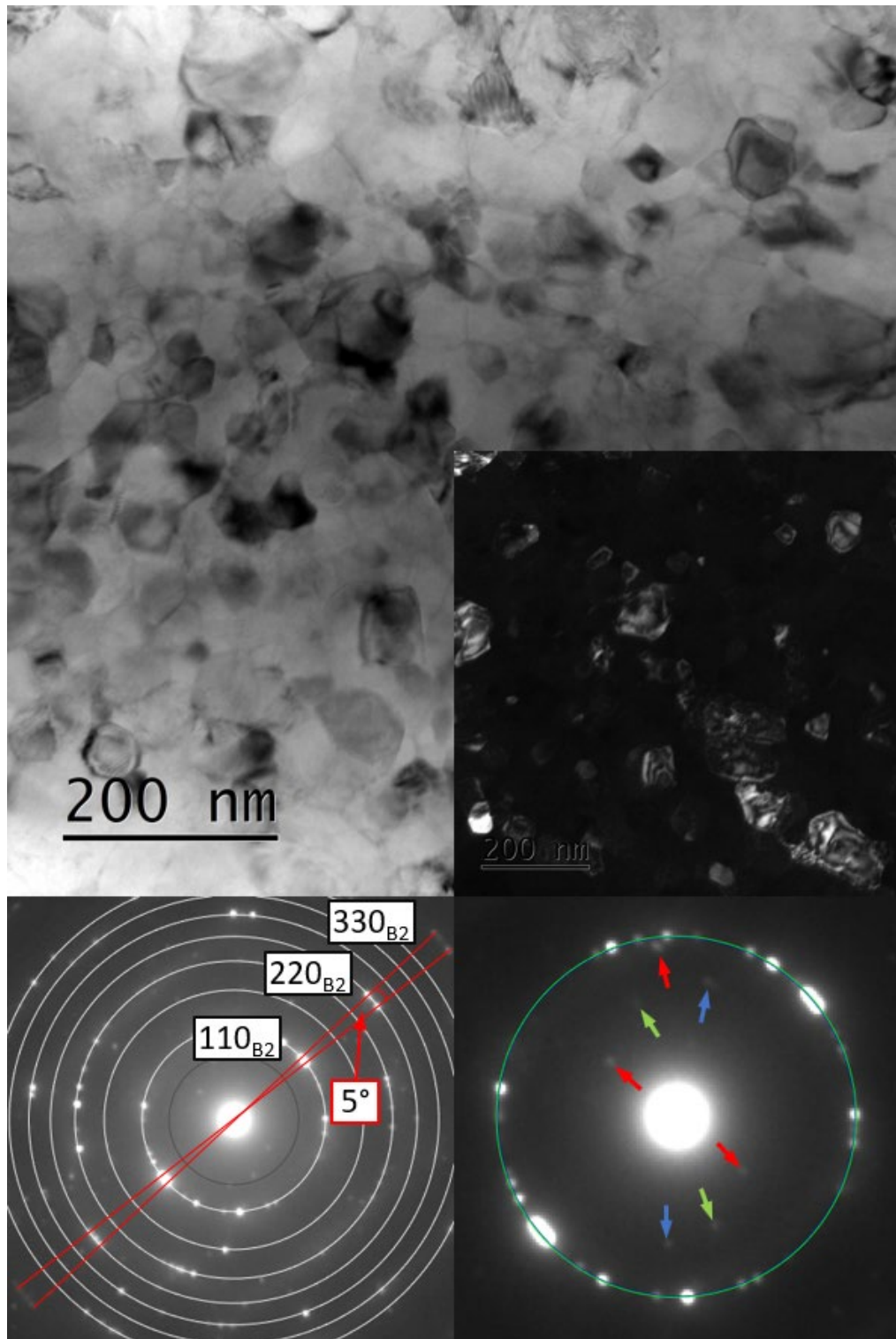
Rys. 6-2 Mikrostruktura stopu NiTi o stopniu deformacji 35 % przedstawiająca obszar krystaliczny zaobserwowany w TEM w jasnym (a) i ciemnym (b) polu widzenia wraz z obrazem dyfrakcyjnym (c).

Wszystkie próbki poddano obróbce cieplnej w 450 °C przez 15 minut. Temperatura obróbki cieplnej została dobrana na podstawie badań DSC prezentowanych w późniejszych rozdziałach rozprawy. Mikrostruktura materiałów o 17, 20 oraz 25 % gniocie po wyżarzaniu w większości charakteryzowała się zrekrytalizowanymi, równoosiowymi ziarnami. Wielkość ziaren dla wszystkich materiałów osiągnęła wymiary nanometryczne oraz malała wraz z ich stopniem deformacji.

Znacząca większość ziaren próbki o 17% gniocie, ułożona była wzdłuż wcześniej obserwowanych płytek oddzielonych od siebie niskokątowymi granicami ziaren (Rys. 6-3). We wszystkich tych obszarach dyfrakcja ujawniła uprzywilejowaną orientację krystalograficzną ziaren, co jest widoczne także na mikrografiach wykonanych w trybie ciemnego pola. Zauważyć można, że w tych obszarach ziarna o średnicy większej niż 60 nm złożone są z płytek martenzytu B19'. Obecność tej fazy potwierdzają nisko kątowe refleksy obecne na obrazie dyfrakcyjnym. Można zauważyć także, że część refleksów wzdłuż jednego kierunku jest rozmyta, a położone na nim intensywne refleksy dobrze korelują z dyfraktogramem teoretycznym fazy B19' o osi pasa [011]. Obecne na dyfraktogramie refleksy o najwyższej intensywności odpowiadają odległości międzypłaszczyznowej $d_{hkl} = 2,12 \text{ \AA}$, co jest charakterystyczne dla fazy B2. Faza ta została przypisana do ziaren o średnicy mniejszej niż 60 nm, ze względu na brak obecności w nich płytek martenzytu. Biorąc pod uwagę fakt, iż preparaty TEM zostały wykonane w temperaturze -20 °C można wnioskować, że w ziarnach o większej średnicy zaszła przemiana martenzytyczna, jednak podczas ogrzewania do temperatury pokojowej nie zaszła przemiana odwrotna. W próbce tej występują także obszary o znacznie zmienionym składzie fazowym (Rys. 6-4). Ziarna znajdujące się w tych obszarach są znacznie mniejsze w porównaniu do poprzednich i znajdują się głównie w fazie macierzystej B2, co stwierdzono przez analizę obrazów dyfrakcyjnych. Obrazy wykonane w trybie ciemnego pola oraz dyfrakcyjny wskazują na obecność uprzywilejowanej orientacji krystalograficznej niektórych z ziaren. Dyfraktogramy zawierają także niskokątowe refleksy o małej intensywności, których pozycja odpowiada odległościom międzypłaszczyznowym faz B19' oraz R. Wskazuje to na obecność małych ilości tych faz w analizowanym obszarze.



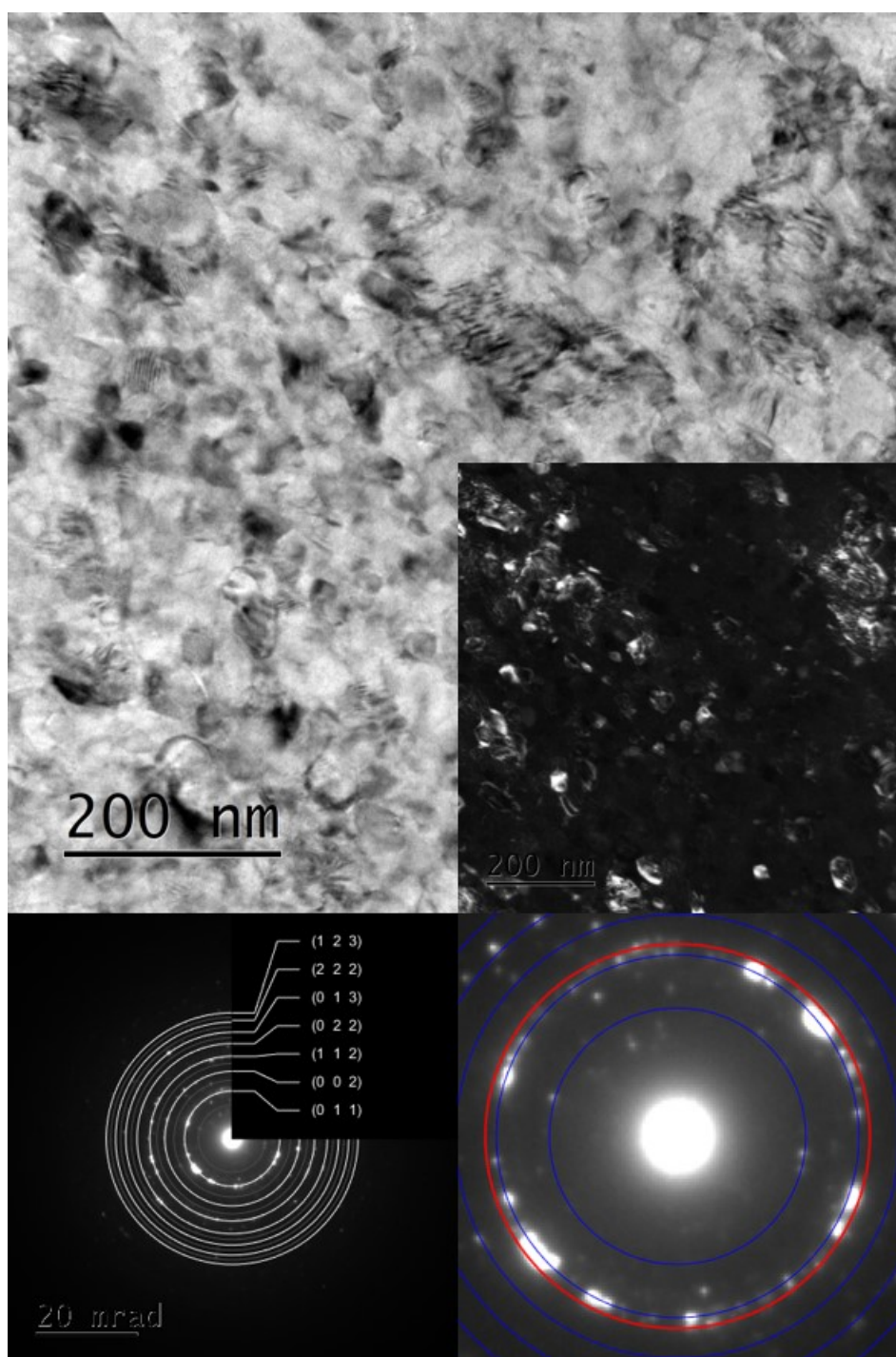
Rys. 6-3 Mikrografia TEM wykonana w jasnym i ciemnym polu widzenia, obrazująca sterowany obszar mikrostruktury próbki o 17 % stopniu deformacji wyżarzoną w 450 °C przez 15 min. wraz z obrazem dyfrakcyjnym.



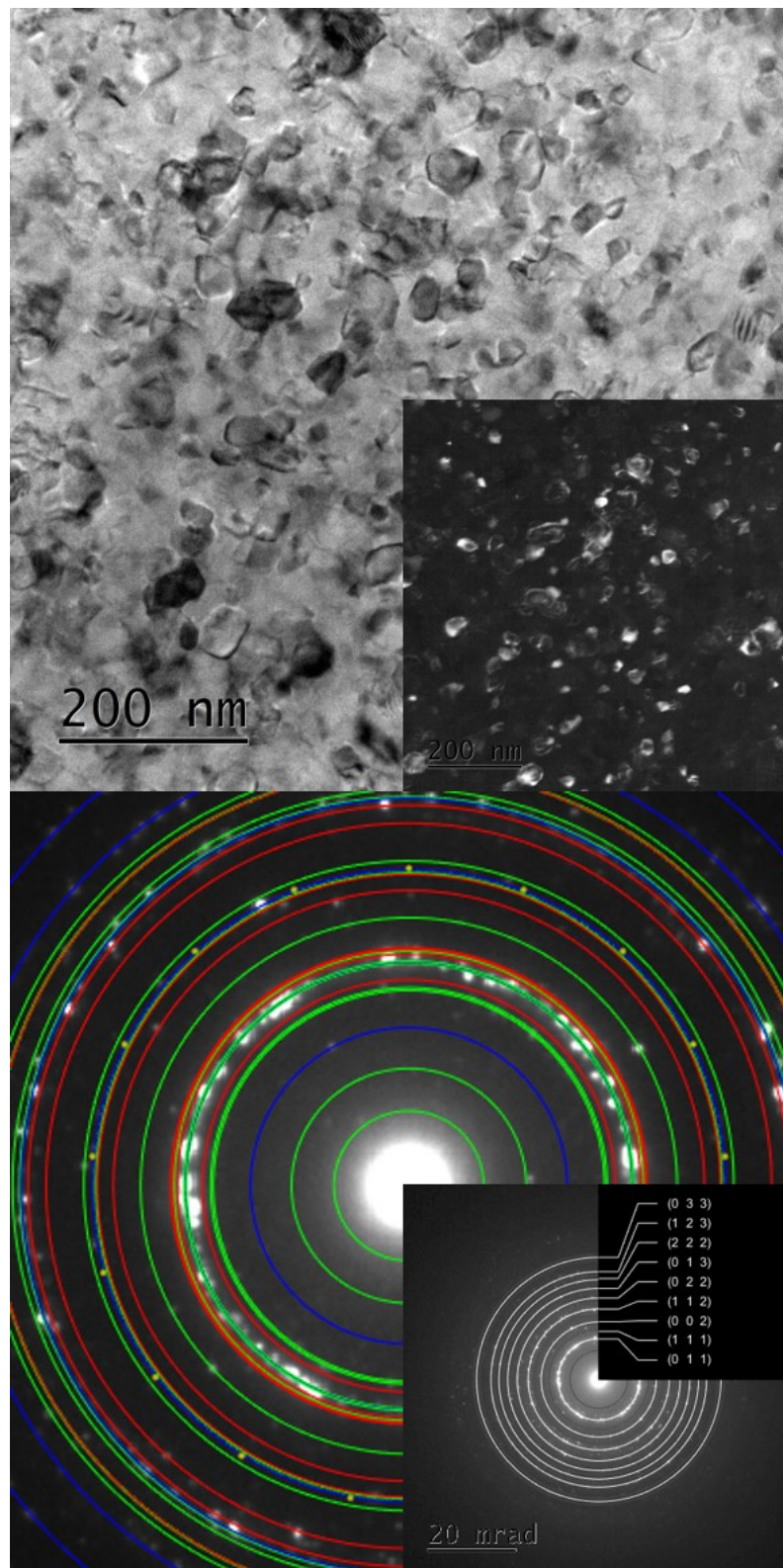
Rys. 6-4 Mikrografia TEM wykonana w jasnym i ciemnym polu widzenia, obrazująca zrekrystalizowany obszar mikrostruktury próbki o 17% stopniu deformacji wyżarzoną w 450 °C przez 15 min. wraz z obrazem dyfrakcyjnym.

Podobny typ mikrostruktury występował w próbkach o 20 % gnioście. Zaobserwowano aglomeraty o uprzywilejowanej orientacji krystalograficznej, jednakże ziarna w głównej mierze znajdują się w stanie macierzystej fazy B2 (Rys. 6-5). Obrazy dyfrakcyjne zawierają także refleksy o niskiej intensywności, które mogą zostać przypisane fazom R i B19'. Ze względu na zbliżone odległości międzypłaszczyznowe, analiza jakościowa tych faz jest utrudniona. Ich obecność w analizowanym obszarze może być stwierdzona za pomocą niskokątowych refleksów lub na podstawie niewielkich ilości dobrze odseparowanych refleksów o wyższych kątach odbłyśku. Na obrazie dyfrakcyjnym zaobserwowano refleksy o wektorze sieci odwrotnej $g_{hkl} = 0,272 \text{ \AA}^{-1}$ co odpowiada dobrze odległości międzypłaszczyznowej (110) fazy R. Z obliczonych dyfraktogramów teoretycznych wynika, że najbliższe położone refleksy innych faz to $(100)_{B19'}$ oraz $(110)_{B19'}$, których wektory sieci odwrotnej to odpowiednio $0,217 \text{ \AA}^{-1}$ oraz $0,326 \text{ \AA}^{-1}$. Dla fazy R przypisano dodatkowo refleksy o $g_{hkl} = 0,411 \text{ \AA}^{-1}$, które także są dobrze odseparowane od refleksów innych faz. Pozwala to stwierdzić, że analizowany obszar zawiera fazę romboedryczną R.

W tej próbce zaobserwowano także znacznie większą ilość obszarów o nanometrycznych ziarnach, których orientacja krystalograficzna nie wykazywała uprzywilejowanego kierunku. Poprzez różnice kontrastu na obrazach wykonanych w ciemnym polu zaobserwowano niewielką ilość ziaren oddzielonych granicami niskokątowymi. Większość ziaren jest oddzielona granicami o wysokim kącie dezorientacji (Rys. 6-6). Dyfraktogramy wykonane dla opisywanych obszarów charakteryzują się pierścieniami dyfrakcyjnymi, których wektory sieci odwrotnej odpowiadają wzorcowym wartościom wektorów dla fazy macierzystej B2. Nie wykazują one natomiast dużej ilości niskokątowych refleksów, a zarejestrowane w tym zakresie kątowym refleksy, charakteryzują się małą intensywnością. Jednakże w przedziale $0,45 - 0,5 \text{ \AA}^{-1}$ widoczne są refleksy o różnych długościach wektorów sieci odwrotnej. Struktura krystaliczna fazy macierzysta B2 wykazuje w tym obszarze jedynie refleksy $(110)_{B2}$, które na dyfraktogramie są widoczne i charakteryzują się najwyższą intensywnością. Widoczne są także refleksy o znacznie niższej intensywności, których pozycja odpowiada refleksom $(111)_{B19'}$, czy też $(\bar{1}11)_{B19'}$ fazy martenzytycznej. Zaobserwowano także refleksy o $g_{hkl} = 0,41 \text{ \AA}^{-1}$ oraz $g_{hkl} = 0,416 \text{ \AA}^{-1}$, co odpowiada odległościom międzypłaszczyznowym fazy romboedrycznej odpowiednio $(012)_R$ i $(120)_R$. Może to świadczyć o występowaniu małej ilości faz R oraz B19' w obserwowanym obszarze, co sugerują także obrazy jasnego i ciemnego pola, na których widoczne są głównie równoosiowe ziarna nieposiadające struktury płytkowej charakterystycznej dla tych faz.

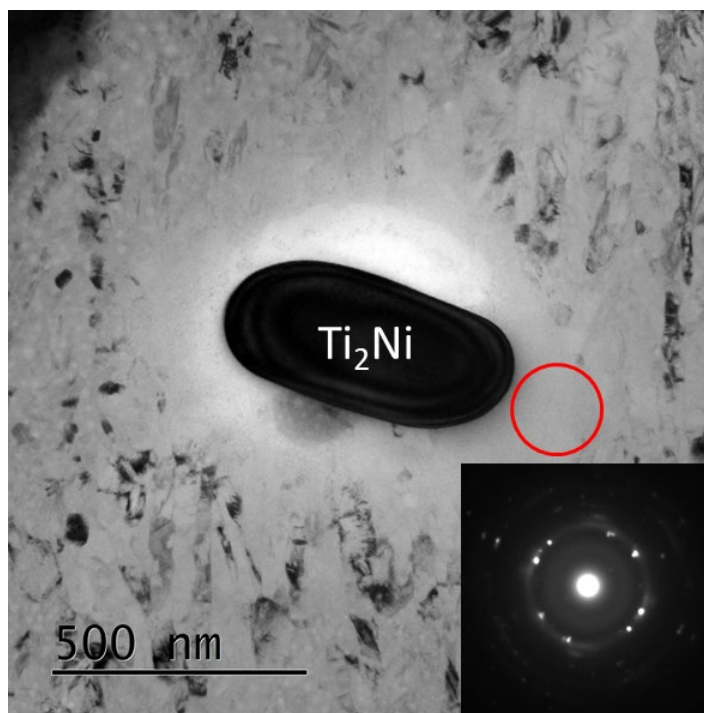


Rys. 6-5 Mikrografia TEM wykonana w jasnym i ciemnym polu widzenia, obrazująca stekstrowany obszar mikrostruktury próbki o 20 % stopniu deformacji wyżarzoną w 450 °C przez 15 min. wraz z obrazem dyfrakcyjnym.

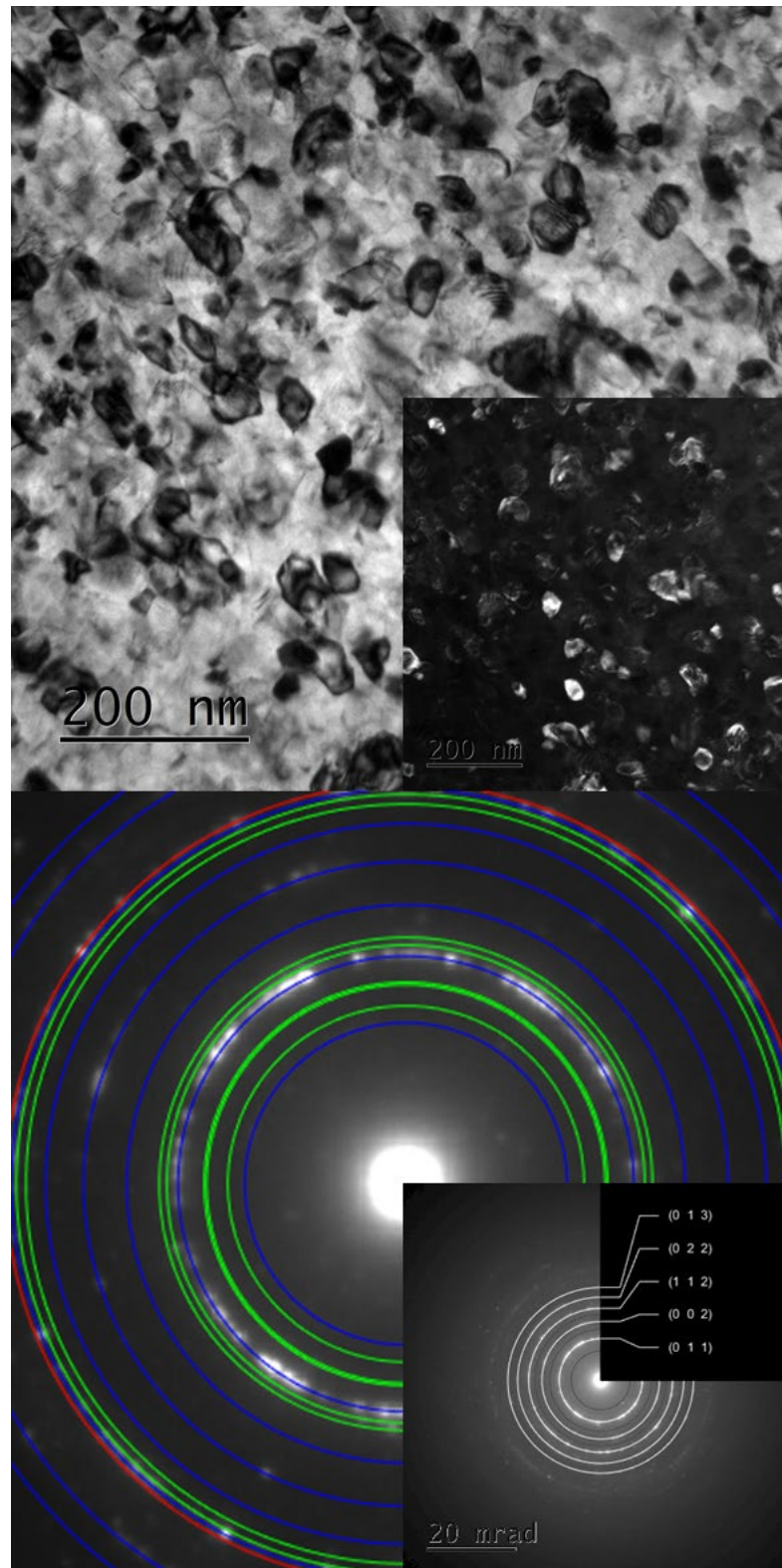


Rys. 6-6 Mikrografia TEM wykonana w jasnym i ciemnym polu widzenia, obrazująca zrekrystalizowany obszar mikrostruktury próbki o 20 % stopniu deformacji wyżarzoną w 450 °C przez 15 min. wraz z obrazem dyfrakcyjnym.

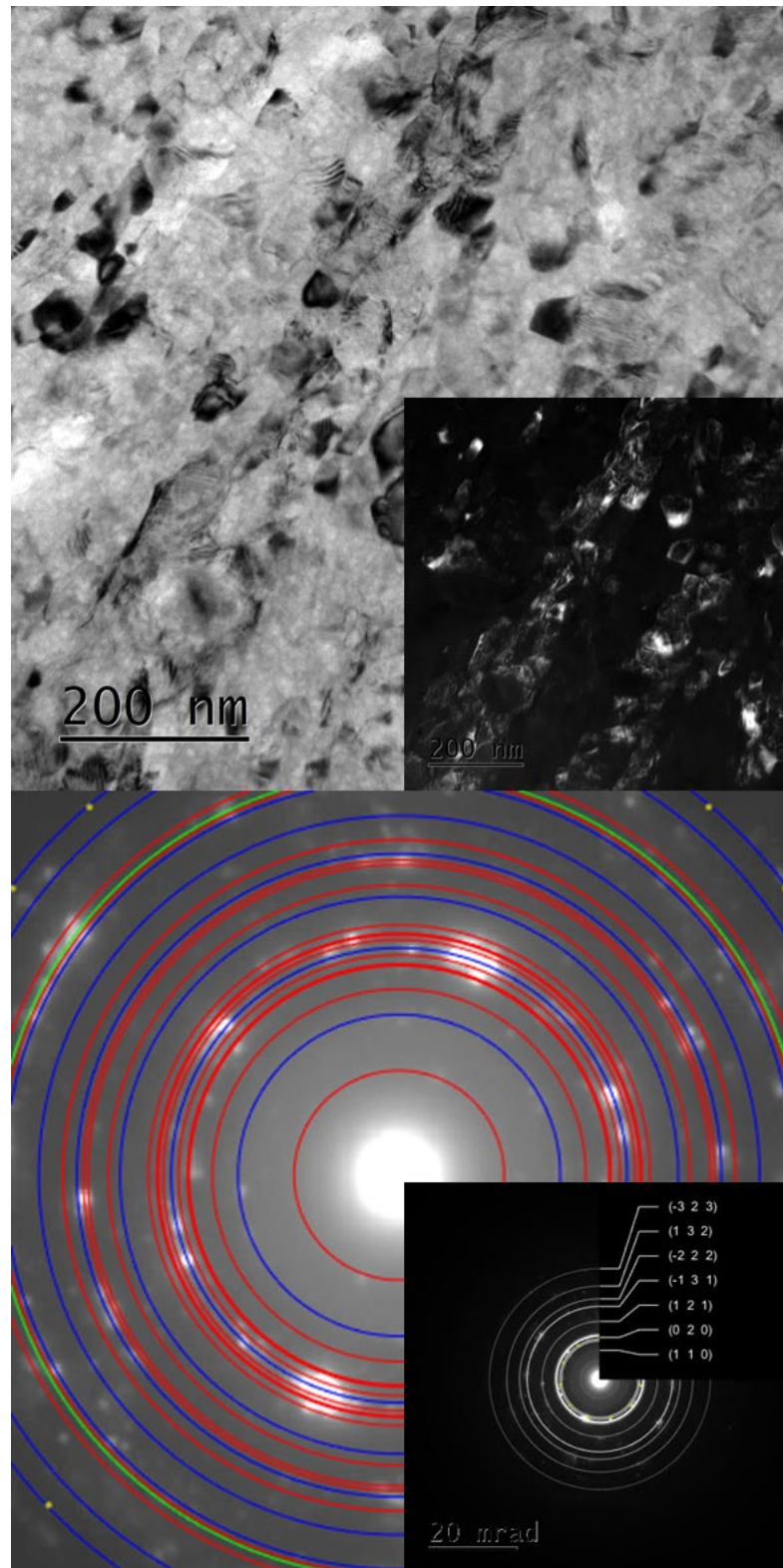
Wszystkie próbki walcowanego i wyżarzonego materiału wykazały obecność wydzieli pierwotnych fazy Ti_2Ni . W próbce o 25 % stopniu deformacji zauważono małe ilości fazy amorficznej zlokalizowane w bezpośrednim sąsiedztwie tych wydzieli, otoczonej przez zrekrystalizowane ziarna faz macierzystej B2 oraz martenzytycznej B19' (Rys. 6-7). Podczas dalszych obserwacji zarejestrowano obszary składające się z równoosiowych ziaren. Ziarna te nie wykazywały tekstury krystalograficznej, co stwierdzono po obrazach dyfrakcyjnych, przedstawiających pierścienie dyfrakcyjne na których refleksy rozmieszczone były równomiernie (Rys. 6-8). Przeprowadzona analiza fazowa tych dyfraktogramów wykazuje obecność dużej ilości fazy macierzystej. Zaobserwowano także refleksy o niskiej intensywności i równomiernym rozmieszczeniu, charakterystyczne dla fazy romboedrycznej odpowiadające płaszczyznom $(012)_R$ i $(120)_R$. Podobnie jak w poprzednich próbkach obserwuje się także obszary o strukturze płytkowej, jednakże występowały one zdecydowanie rzadziej, w porównaniu do poprzednich zgniotów (Rys. 3-9). Skład fazowy tych obszarów wykazuje obecność znacznej ilości fazy martenzytycznej B19'. Obrazy dyfrakcyjne tych obszarów sugerują występowanie lokalnej tekstury krystalograficznej.



Rys. 6-7 Mikrografia TEM wykonana w jasnym i ciemnym polu widzenia, obrazująca obszar amorficzny wokół cząstki fazy pierwotnej Ti_2Ni mikrostruktury próbki o 25 % stopniu deformacji wyżarzoną w 450 °C przez 15 min. wraz z obrazem dyfrakcyjnym.

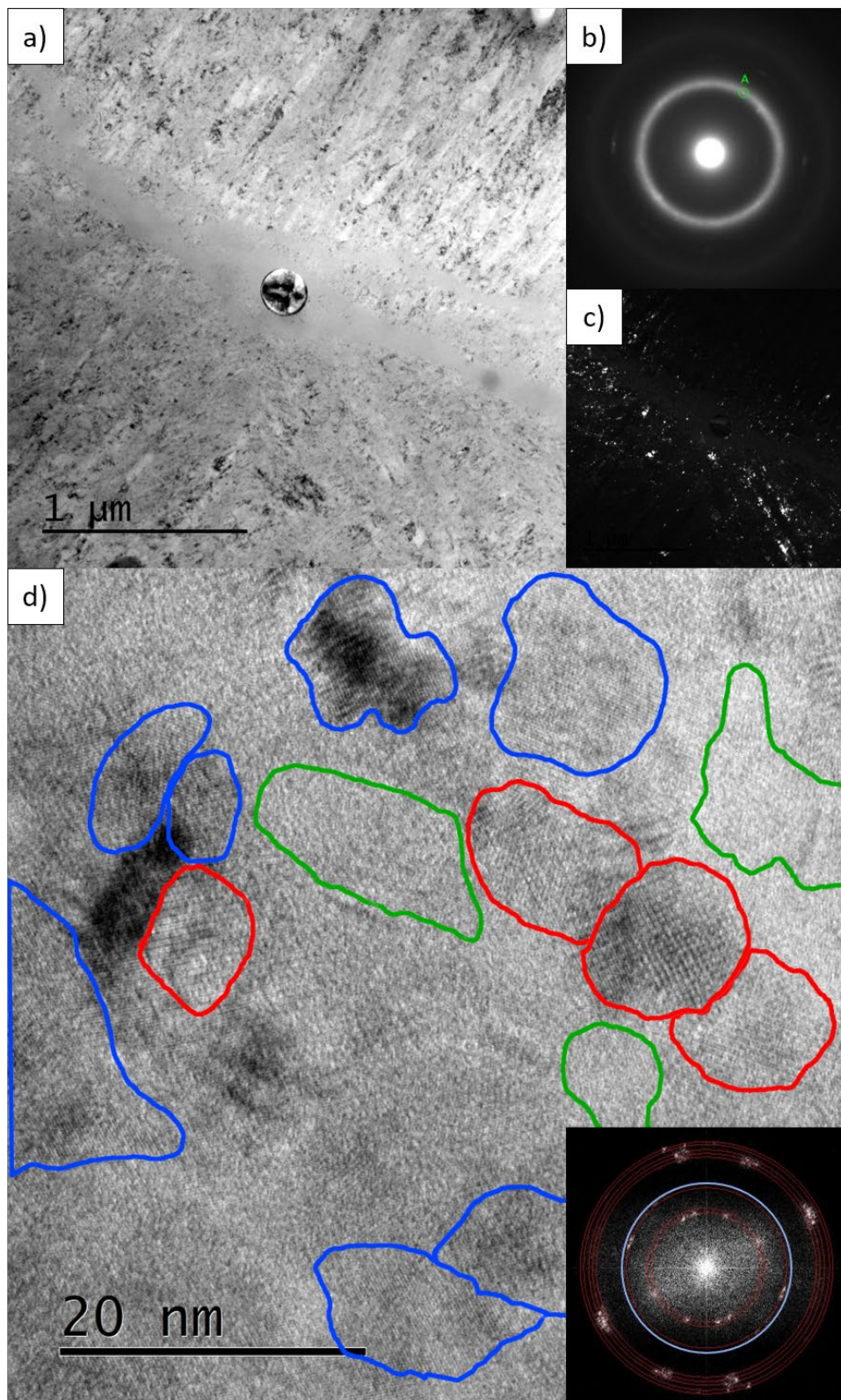


Rys. 6-8 Mikrografia TEM wykonana w jasnym i ciemnym polu widzenia, obrazująca zrekrystalizowany obszar mikrostruktury próbki o 25 % stopniu deformacji wyżarzoną w 450 °C przez 15 min. wraz z obrazem dyfrakcyjnym.

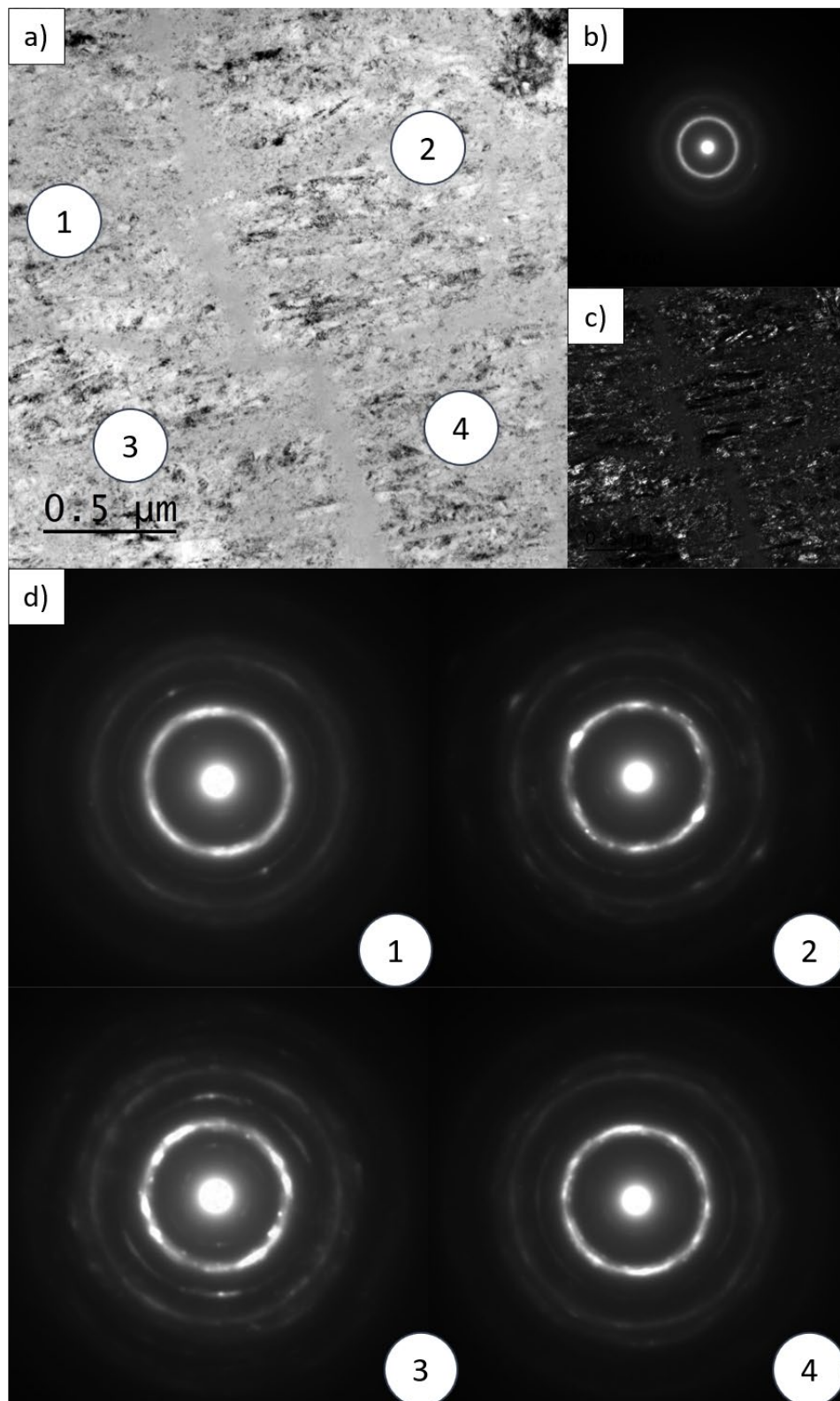


Rys. 6-9 Mikrografia TEM wykonana w jasnym i ciemnym polu widzenia, obrazująca stekstrowany obszar mikrostruktury próbki o 25 % stopniu deformacji wyżarzoną w 450 °C przez 15 min. wraz z obrazem dyfrakcyjnym.

Struktura próbki o 35 % gnioicie charakteryzowała się obszarami o dużej deformacji z wydłużonymi w różnych kierunkach ziarnami tworzącymi strukturę płytkową (Rys. 6-10). Zrekrytalizowane częściowo krystality mieściły się w zakresie 20 – 60 nm. Zaobserwowano znaczne ilości fazy amorficznej. Obszary amorficzne częściowo występowały pomiędzy równoległe ułożonymi do siebie płytkami, jednakże znacznie większe obszary formowały się w kanały prostopadłe do płytkowych elementów struktury. Kanały te formowały się na lub w bliskim sąsiedztwie wydzielen pierwotnych Ti_2Ni . Na obrazach ciemnego pola zaobserwowano występowanie krystalitów o wielkości nie przekraczającej 20 nm. Gęstość rozmieszczenia tych krystalitów gradientowo malała wraz z odległością od granic kanału. Obrazy wysokorozdzielcze wykazały istnienie nanokrystalitów o średniej wielkości 5 - 15 nm osadzone w amorficznej osnowie. Transformata Fouriera wykonana dla tego obszaru charakteryzowała się wektorami sieci odwrotnej w przedziale od 2,152 do 4,96 nm^{-1} . Pełna analiza fazowa tych obrazów nie jest możliwa ze względu na dużą dozę niepewności spowodowaną zarówno brakiem wiedzy o grubości materiału w obszarze obserwacji, jak i faktem istnienia silnych naprężeń sieci wywołanych poprzez obróbkę plastyczną. Jednakże na obrazie widoczne są dobrze odseparowane refleksy, o g_{hkl} kolejno 2,152, 2,352 oraz 3,137 nm^{-1} . Wartości te są mniejsze niż najmniejszy wektor sieci odwrotnej fazy B2 $g_{100} = 3,323 nm^{-1}$, co sugeruje obecność faz R oraz B19'. Dodatkowo porównując wartości z teoretycznymi wektorami sieci odwrotnej dla tych faz można je przyporządkować kolejno do płaszczyzn $(010)_{B19'}$, $(011)_R$, $(200)_R$. Dlatego też stwierdzono, iż analizowany obszar zawiera mieszaninę faz R oraz B19'. Nie można wykluczyć możliwości współistnienia także fazy B2, jednakże jedyny refleks odpowiadający d_{110} znajduje się w bliskim otoczeniu innych refleksów, co uniemożliwia jednoznaczne stwierdzenie obecności i absencji tejże fazy. Przy użyciu filtrów FFT wykonanych dla refleksów o g_{hkl} niższym oraz wyższym niż g_{100} fazy B2 odseparowano kształty obraz rozmiary krystalitów, które oznaczono kolejno kolorami czerwonym i niebieskim. Kolorem zielonym oznaczono obszary które zawierają tylko fazę amorficzną, którym nie odpowiadają żadne refleksy na obrazach FFT.

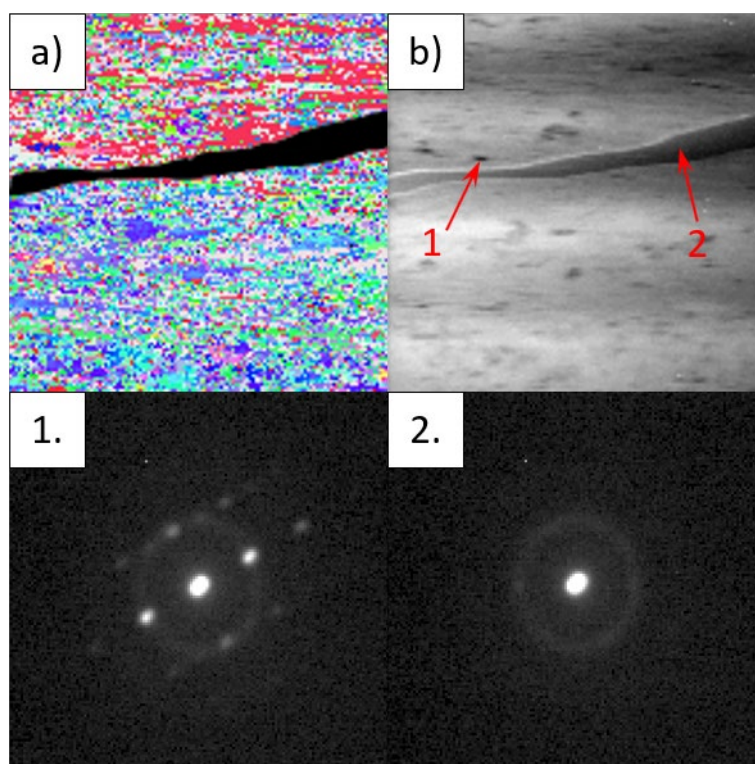


Rys. 6-10 Mikrografia TEM wykonana w a) jasnym i c) ciemnym polu widzenia obrazująca obszar amorficzny w formie kanałów wraz z b) obrazem dyfrakcyjnym tego obszaru oraz obrazem d) wysokorozdzielczym obrazującym nanokrystalicity zawarte w amorficznej osnowie w próbce.



Rys. 6-11 Mikrografia TEM w a) jasnym i b) ciemnym polu widzenia obrazująca sieć amorficznych obszarów wraz obrazami dyfrakcyjnymi b) tych kanałów oraz d) obszarów krystalicznym bezpośrednio z nimi sąsiadujących.

Dalsze obserwacje pozwoliły zauważyć krzyżowanie się kanałów amorficznych, które się ze sobą formując sieć (Rys. 6-11). Obszary krystaliczne otaczające te kanały wykazywały różną orientację struktury płytkowej. Obrazy dyfrakcyjne wykonane dla tych obszarów posiadały niejednorodną intensywność pierścieni dyfrakcyjnych, co jest wynikiem występowania lokalnej tekstury. Jednakże tekstury przedstawiany przez te obrazy dyfrakcyjne są odmienne po różnych stronach kanału. Aby scharakteryzować orientację krystaliczną obszarów znajdujących się w bezpośrednim sąsiedztwie obszarów amorficznych wykonano mapy orientacji w skali nanometrycznej przy użyciu metody precesji wiązki elektronowej (Rys. 6-12). Mapy te pokazują drobnokrystaliczną strukturę martenzytyczną o jednoosiowych ziarnach wydłużonych w jednym kierunku. Dodatkowo zaobserwować można występowanie zróżnicowanej uprzywilejowanej orientacji krystalicznej po różnych stronach kanału.



Rys. 6-12 Mapa rozkładu orientacji krystalograficznej (a) wykonanej metodą PED dla obszaru zawierającego amorficzny kanał wraz z wygenerowanym wirtualnym obrazem w jasnym polu widzenia (b) oraz obrazami dyfrakcyjnymi zarejestrowanymi dla zaznaczonych obszarów (1.) krystalicznego oraz (2.) amorficznego.

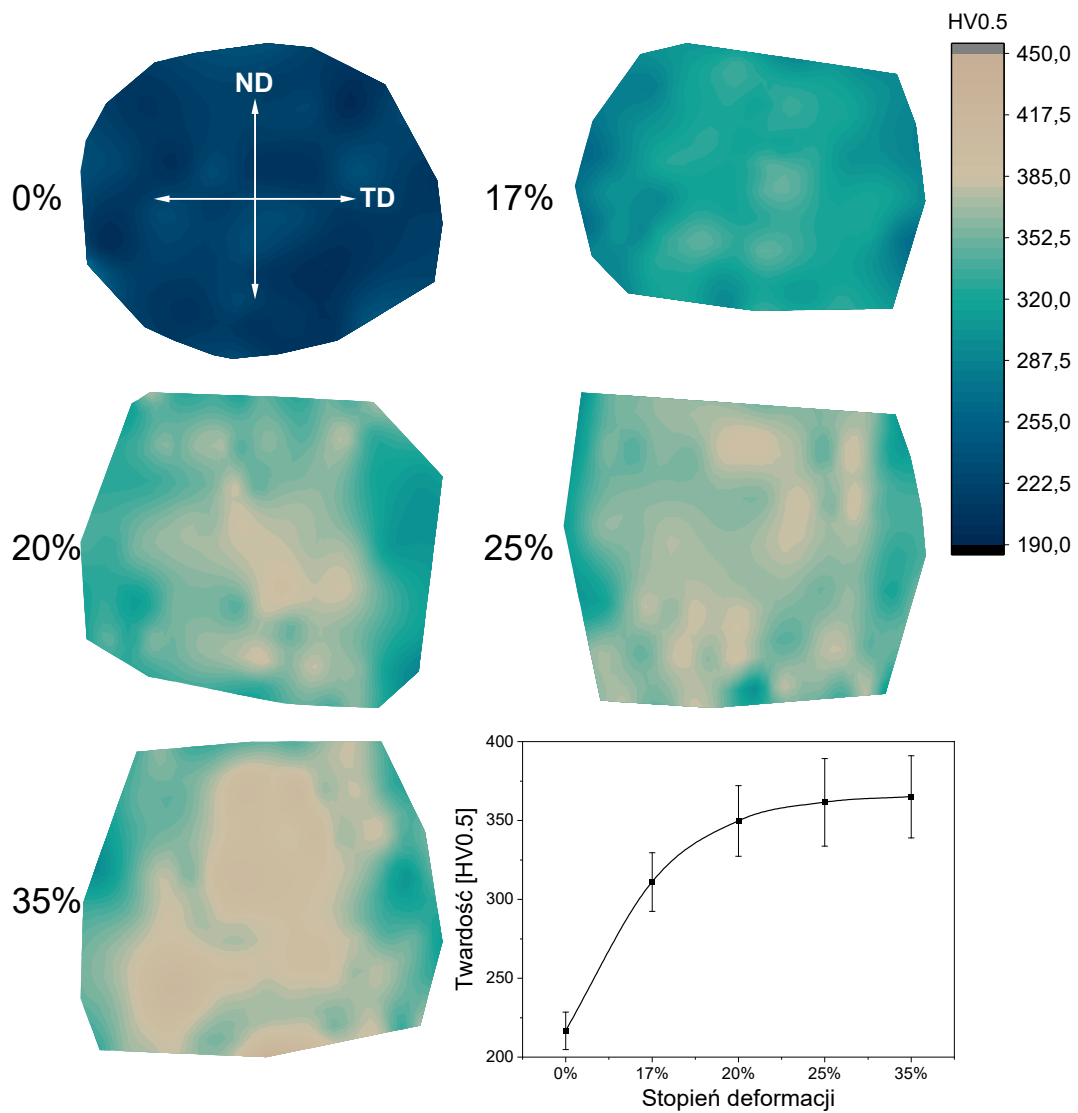
6.2. Badania mikrotwardości

W celu zbadania właściwości mechanicznych stopu po walcowaniu oraz wyżarzaniu, wykonano badania twardości metodą Vickersa. Wykonano je poprzez wykonanie odcisków na całym przekroju poprzecznym badanego materiału, przy użyciu siły 0,5 kG, w odstępach 200 µm. Następnie przy pomocy mikroskopu optycznego zobrazowano całą powierzchnię zglądu, dzięki czemu zanalizowano relatywną pozycję każdego odcisku oraz obliczono twardość korzystając ze wzoru:

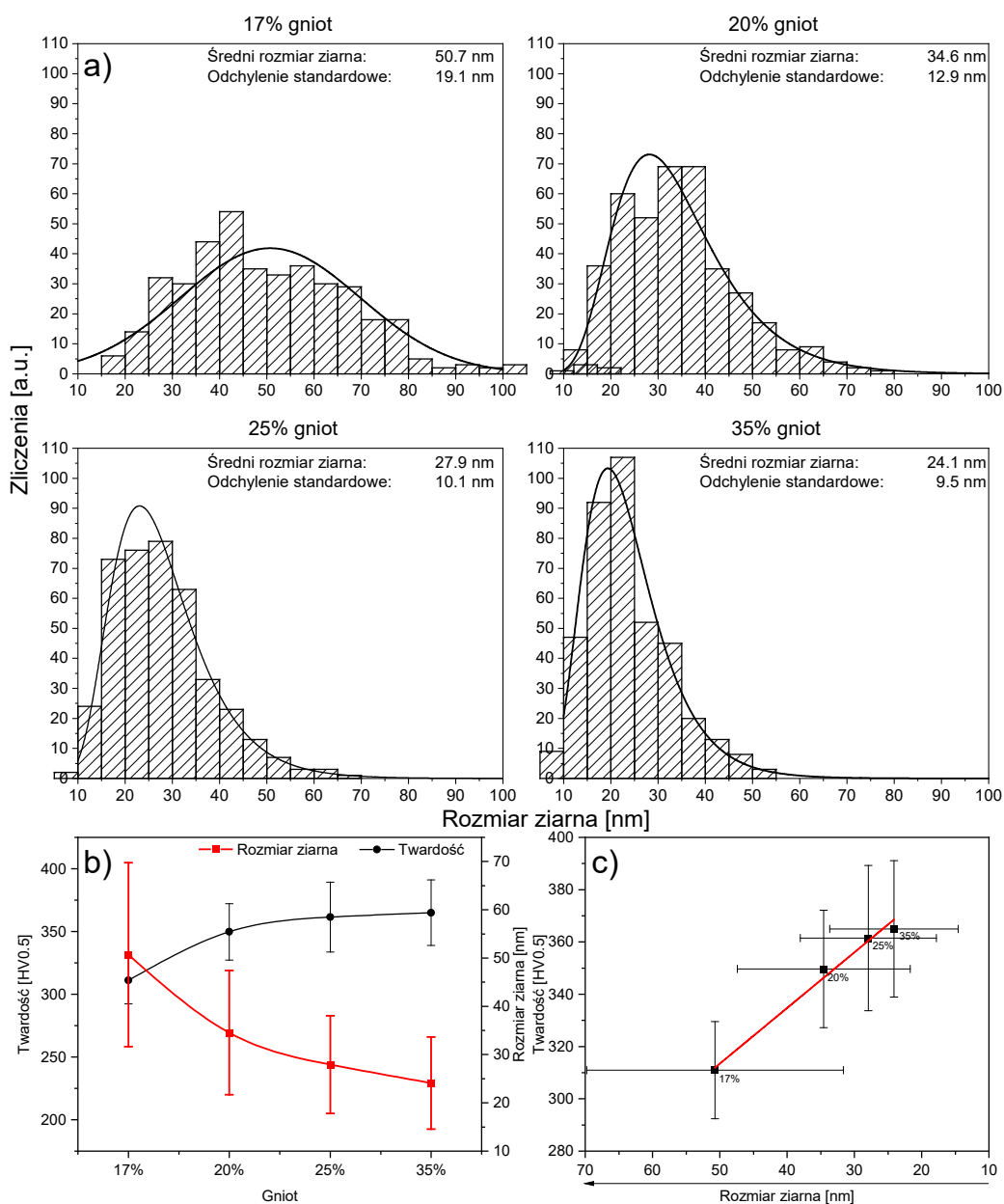
$$HV = 0,102 \frac{2F \sin \frac{136^\circ}{2}}{d^2} \quad (2)$$

w którym F oznacza siłę obciążenia (4,9 N), a d oznacza średnią arytmetyczną z wartości długości przekątnych odcisku wyrażoną w milimetrach. Tak uzyskane dane przedstawiono na rysunku 6-13 w postaci mapy twardości.

Mapy te ukazują wzrost twardości wraz z rosnącym zgniotem. Dodatkowo można zauważyć znacznie większy wzrost twardości w kierunku normalnym ND w porównaniu do kierunku poprzecznego TD. Wyróżnić można dwa rejony: centralny o wysokiej twardości oraz brzegowy charakteryzujący się twardością średnio 15% niższą. Wraz ze zwiększeniem redukcji przekroju poprzecznego materiału poprzez walcowanie widać, że rejon centralny rośnie kosztem rejonów brzegowych. Analiza uśrednionych danych dla każdego zgniotu pokazała znaczny, 68 % wzrost twardości próbki o 35 % redukcji przekroju poprzecznego i wyżarzonej w porównaniu do próbki nieodkształconej (Rys. 6-14). Twardość wzrastała gwałtownie do 20 % stopnia deformacji, po czym jej przyrost został wyhamowany dla wyższych zgniotów. Po porównaniu twardości z uśrednioną wielkością ziarna wyznaczoną w obserwacjach mikroskopowych zauważyć można liniową korelację, co jest zgodne z regułą Halla-Petcha. Należy mieć jednak na uwadze fakt, iż badany stop wykazuje efekty pamięci kształtu i/lub nadsprężystości. Efekty te mogą znacznie wpływać na wymiary odcisków ze względu na niskie stopnie odkształcenia oraz relatywnie małe naprężenie nakładane na powierzchnię materiału, a same wyniki należy traktować porównawczo w odniesieniu do materiału nieodkształconego.



Rys. 6-13 Mapy rozkładu mikrotwardości mierzonej metodą Vickersa wraz z wykresem uśrednionej mikrotwardości dla próbek o różnym stopniu zgniotu uzupełnioną interpolacją wielomianową.



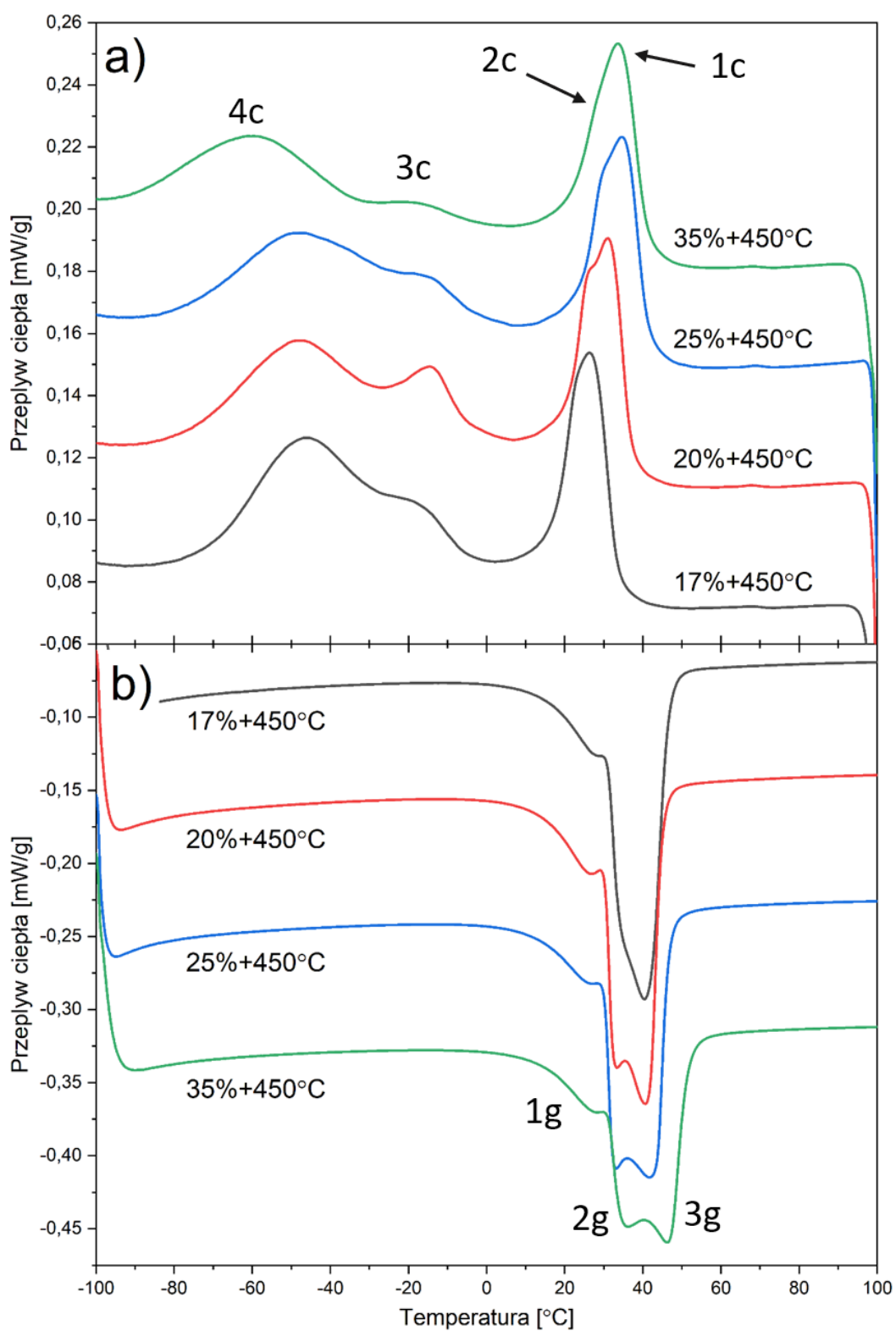
Rys. 6-14 Histogramy wielkości ziarna mierzonej metodą Ferreta (a) wraz korelacjami twardości do stopnia deformacji próbek (b) oraz twardości do rozmiaru ziarna (c).

6.3. Przemiana martenzytyczna

Walcowanie na zimno, podobnie jak każdy rodzaj odkształcenia plastycznego ma duży wpływ na przemianę martenzytyczną zachodzącą w stopach NiTi z pamięcią kształtu [95,96]. Dodatkowo przeprowadzanie procesu walcowania w warunkach kriogenicznych znacznie wpływa na stopień deformacji mikrostruktury, nawet przy niewielkich redukcjach przekroju poprzecznego. Odpowiednie dobranie warunków wyżarzania rekrytalizującego pozwala na uzyskanie materiału o zadanej wielkości ziarna, a co za tym idzie umocnionego przez rozdrobnienie struktury. Zmniejszenie wielkości ziarna powoduje zwiększenie ilości granic ziaren a co za tym idzie powstanie naprężeń/odkształceń sieci wywołanych przez te defekty, co może wpływać na przemianę martenzytyczną. Było to motywacją wykonania analizy przemiany martenzytycznej występującej w materiale badań.

W celu określenia charakteru przemiany martenzytycznej wykonano badania DSC w przedziale temperaturowym $-100\text{ }^{\circ}\text{C} - 100\text{ }^{\circ}\text{C}$ z prędkością grzania $10\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ (Rys. 6-15).

Przemiana w próbkach po odkształceniu plastycznym i wyżarzaniu przedstawia wielostopniowy charakter. Podczas chłodzenia widoczne są trzy piki, z czego dwa nisko- oraz średniotemperaturowy są wyraźnie rozmyte (kolejno Pik 3c oraz 4c), posiadają niższą entalpię niż pik wysokotemperaturowy oraz nakładają się na siebie. Dodatkowo zauważyć można, że wysokotemperaturowy pik posiada znacznie wyższą entalpię oraz składa się z dwóch efektów cieplnych, co przejawia się podwyższeniem się linii zbrocza tego piku (Pik 1c oraz 2c). Porównując krzywe dla poszczególnych próbek, widoczne jest przesuwanie się pików niskotemperaturowego 4c w kierunku niższych oraz wysokotemperaturowego 1c w kierunku wyższych temperatur wraz z rosnącym zgniotem. Średniotemperaturowy pik 3c prawie w ogóle nie zmienia swojego położenia oraz posiada tendencję do zanikania wraz ze zwiększającym się zgniotem. Pik ten może być związany z jednym efektem cieplnym 2c tworzącym pik wysokotemperaturowy. Stwierdzono to po analizie krzywej dla próbki o 20 % gniocie, na którym efekty te wyróżniają się na tle innych próbek przez zdecydowanie zwiększoną entalpię przemiany.



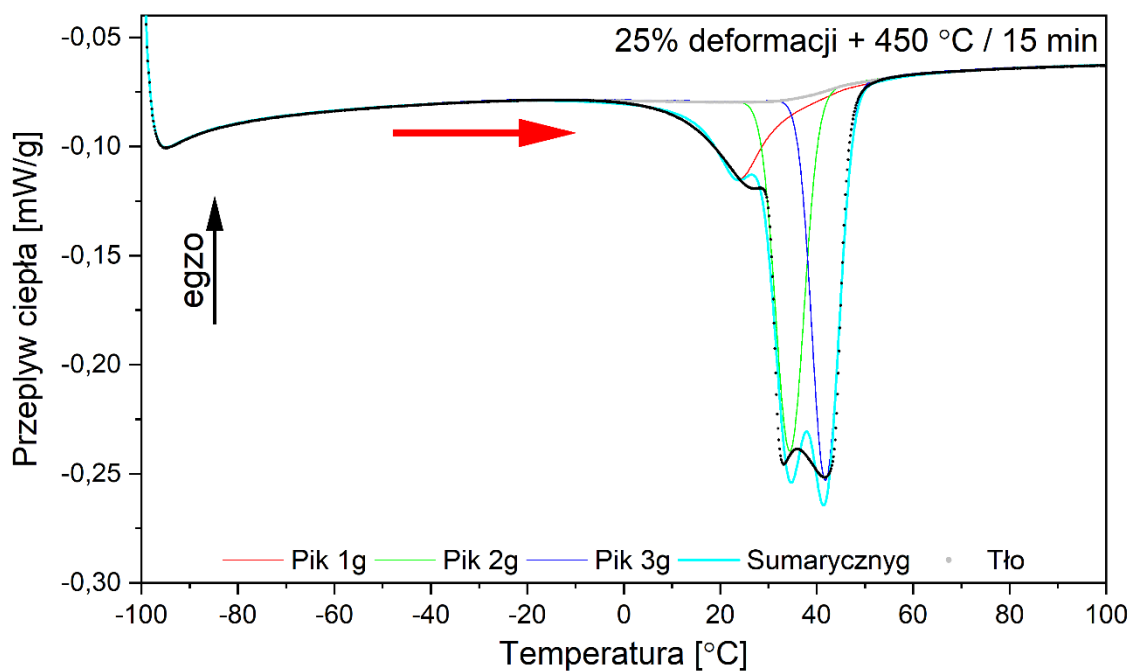
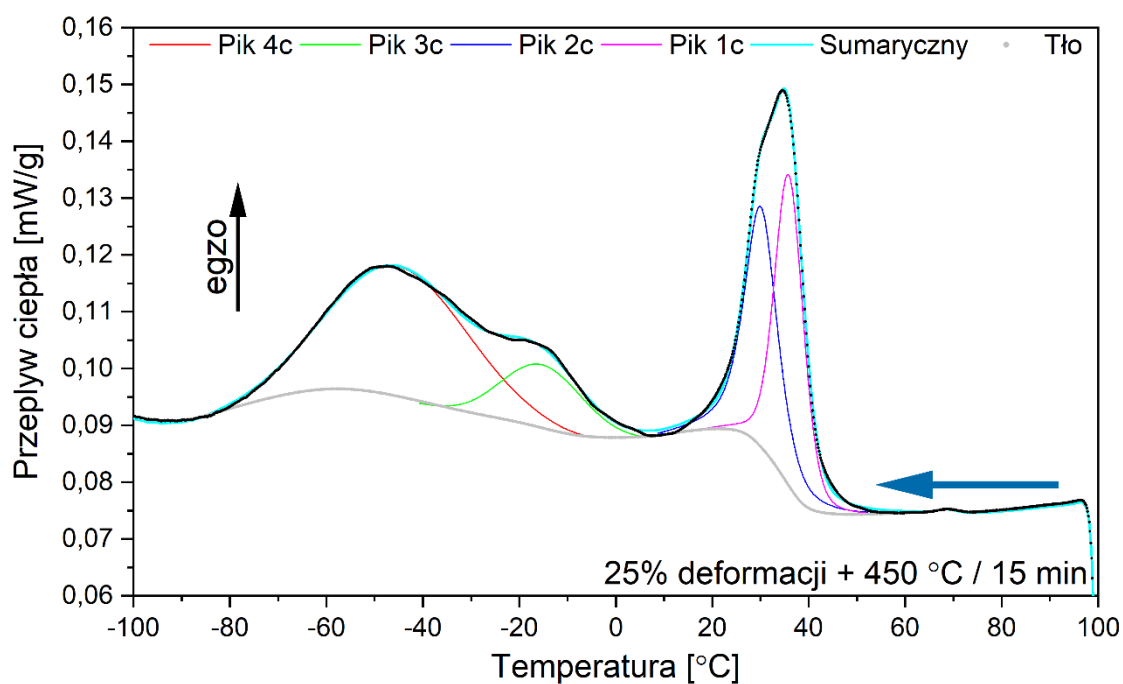
Rys. 6-15 Termogramy badanych próbek mierzone metodą DSC w zakresie temperatur -100 °C – 100 °C.

Podczas grzania próbki poddane walcowaniu i wyżarzaniu również przejawiają wieloetapowy charakter przemiany. Widoczne są trzy efekty cieplne 1g, 2g oraz 3g. Zauważalnym jest, że wraz ze zwiększającym się zgniotem, wysokotemperaturowy efekt cieplny 3g znacznie przemieszcza się w kierunku wyższych temperatur osiągając 46 °C dla próbki o 35 % gniocie.

W celu oszacowania entalpi oraz jej zmian dla poszczególnych przemian strukturalnych dokonano separacji pików widocznych na termogramach (Rys. 6-17). W tym celu dla każdej z próbek oszacowano wartości punktów linii bazowej metodą van der Plaatsa. W tej metodzie zakłada się, że tło przed oraz po zajściu przemiany można opisać funkcjami zarówno liniowymi jak i wielomianowymi. Punkty linii bazowej dla obszarów temperaturowych odpowiednich dla efektu cieplnego φ_{wt} wyznacza się poprzez interpolację dwóch wcześniej wyznaczonych funkcji φ_{przed} oraz φ_{po} poprzez oszacowany stopień kompletności przemiany $\alpha(t)$. Może zostać to przedstawione za pomocą następującego wzoru:

$$\varphi_{wt}(t) = [1 - \alpha(t)] \cdot \varphi_{przed}(t) + \alpha(t) \cdot \varphi_{po}(t) \quad (3)$$

Ze względu na nakładanie się pików termicznych, dane eksperymentalne podzielono na zestawy pików (zestaw pierwszy 1c+2c, zestaw drugi 3c+4c, zestaw trzeci 1g+2g+3g). Takiego doboru zestawów dokonano ze względu na podobne wartości temperatur charakterystycznych jak i podobny wpływ na zmiany linii bazowej co widoczne jest na termogramach. Dla wszystkich próbek przyjęto liniowy charakter linii bazowych φ_{przed} oraz φ_{po} , oraz że φ_{po} zestawu pierwszego jest taka sama jak φ_{przed} zestawu drugiego. Po oszacowaniu wartości punktów linii bazowej, na jej podstawie do danych eksperymentalnych dopasowano piki używając funkcji Pseudo-Voigt. Podczas obliczeń, ze względu na ułatwienie procesu dopasowania, założono symetryczność pików nakładających się na siebie dla wszystkich zestawów. Temperatury charakterystyczne oraz entalpia poszczególnych efektów cieplnych oszacowanych na podstawie dopasowanych pików jak i dla całości zestawów poprzez analizę krzywych DSC zostały przedstawione w tabeli 6-1.



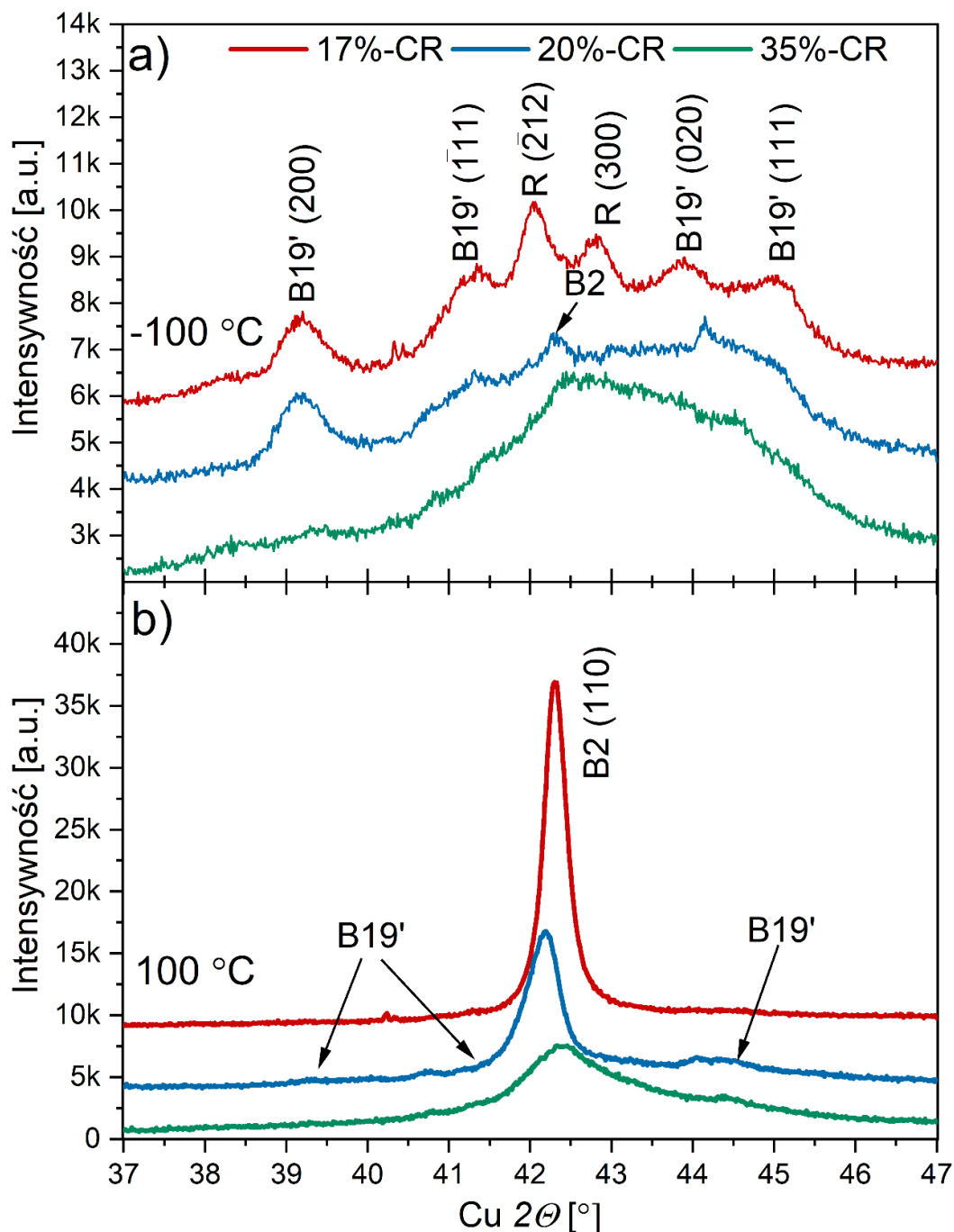
Rys. 6-16 Termogram próbki o 25 % stopniu wyżarzanej w 450 °C przez 15 minut, z wyznaczonym tłem metodą van der Plaatsa oraz dopasowanymi pikami funkcją Pseudo-Voigt.

Tabela 6-1 Temperatury charakterystyczne [°C] oraz entalpia H [J/g] efektów cieplnych oszacowana dla próbek o 17, 20, 25 oraz 35 % gniocie wyżarzonych w 450 °C przez 15 minut.

		Zestaw I			Zestaw II			Zestaw III			
		Całość	1c	2c	Całość	3c	4c	Całość	1g	2g	3g
17%	T _s	34,0	34,2	30,8	-4,4	-4,3	-20,2	14,4	15,3	29,8	35,2
	T _k	17,0	21,6	14,5	-70,2	-33,6	-72,1	46,5	37,7	40,3	47,1
	H	5,32	2,53	3,70	9,06	1,63	7,26	-19,01	-5,13	-5,53	-8,95
20%	T _s	37,5	37,6	32,5	-13,2	-1,1	-18,1	12,0	13,8	29,0	35,1
	T _k	31,5	26,0	19,4	-76,4	-29,2	-76,0	44,9	36,8	39,1	45,7
	H	4,94	2,77	3,11	11,04	2,22	6,89	-18,77	-5,85	-6,32	-8,22
25%	T _s	41,8	42,2	37,5	-4,2	1,5	-16,2	11,6	13,3	28,3	35,9
	T _k	24,1	29,4	22,7	-77,6	-32,1	-74,5	46,6	34,4	40,6	47,8
	H	4,55	2,87	2,90	9,27	1,50	5,12	-18,04	-3,89	-7,15	-7,59
35%	T _s	41,6	41,9	39,1	-4,5	-4,2	-30,8	11,2	14,3	28,3	39,6
	T _k	34,0	28,4	20,1	-87,2	-29,3	-87,1	51,49	35,5	46,1	52,7
	H	5,60	2,41	3,18	4,59	0,43	3,77	-16,95	-3,74	-7,44	-5,86

W celu powiązania wyznaczonych efektów cieplnych ze zmianami strukturalnymi zachodzącymi w próbce podczas przemian wykonano badania XRD z chłodzeniem oraz grzaniem *in-situ* w zakresie temperaturowym -120 °C ÷ 100 °C. Podczas pomiaru dyfraktogramy rejestrowano co 10°C w zakresie kątowym 2θ 37 ° ÷ 47° (Rys. 6-17). Przeprowadzono analizę fazową dyfraktogramów wszystkich próbek, wykonaną w temperaturach -100 °C oraz 100 °C. Na dyfraktogramach wykonanych w temperaturze -100°C zaobserwowano obecność przeważającej ilości fazy martenzytycznej B19', ale także refleksy fazy R oraz B2. Ze względu na ten fakt stwierdzono, że przemiana martenzytyczna nie zachodzi w pełni w całej objętości materiału. Na dyfraktogramach wykonanych w temperaturze -100 °C próbek o 17 % i 20 % gniocie widoczny jest dobrze odseparowany refleks (200)_{B19'} o dużej szerokości połówkowej, co świadczy o znacznym rozdrobnieniu krystalitów i/lub obecności znacznej ilości naprężeń sieci krystalicznej w tej rodzinie płaszczyzn krystalograficznych. Warto zauważyć, iż szerokość połówkowa tego refleksu nie zmienia się wraz ze stopniem deformacji. Analiza dyfraktogramów wykonanych w temperaturze 100 °C pozwoliła na zidentyfikowanie fazy B2 która stanowiła znaczną większość składu fazowego próbek w tej temperaturze. Zidentyfikowano także niewielkie ilości martenzytu szczątkowego,

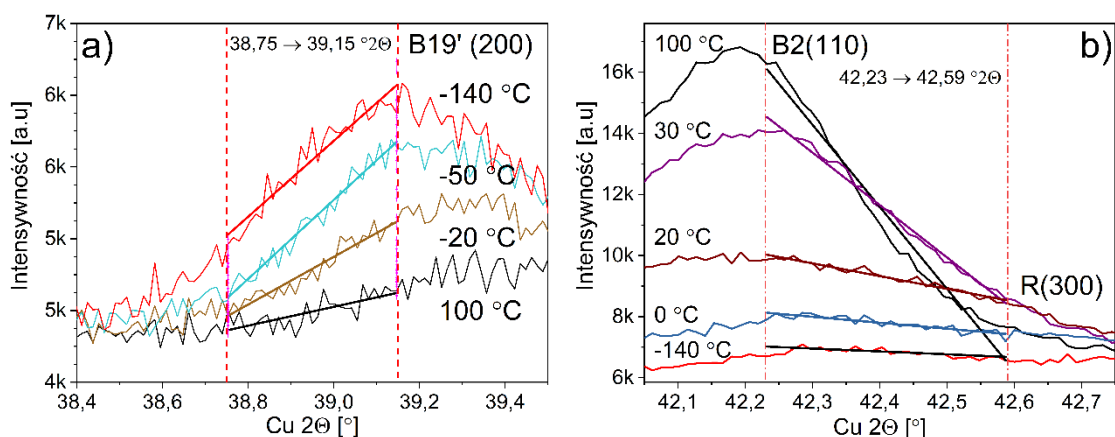
którego ilość wzrastała wraz z zgniotem. Szerokość połówkowa refleksu $(110)_{B2}$ na dyfraktogramach próbki 35 %, jest znacznie większa w porównaniu z dyfraktogramami próbek pozostałych zgniotów. Jego częściowa asymetria związana jest z współistnieniem zdeformowanej i rozdrobnionej fazy B19'.



Rys. 6-17 Dyfraktogramy wykonane w temperaturach otoczenia a) -100 °C oraz b) 100 °C dla próbek o 17, 20 i 35 % stopniu deformacji wyżarzonych w 450 °C przez 15 minut.

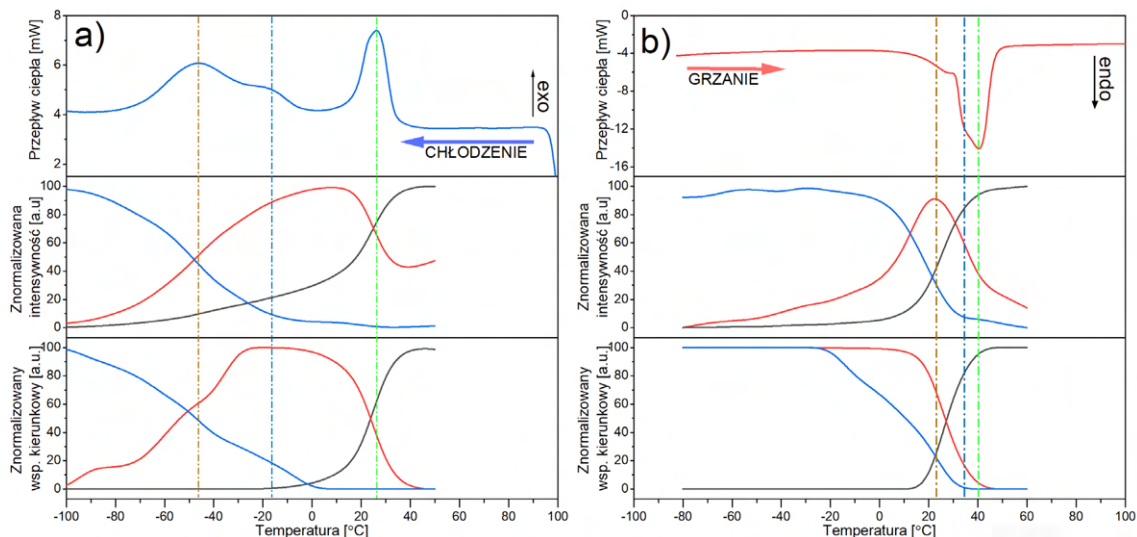
Refleksy tej fazy znajdują się w wyższych pozycjach kątowych w porównaniu z wcześniej wspomnianym refleksem fazy B2. Zarówno dla dyfraktogramów nisko jak i wysokotemperaturowych zauważono podniesienie tła, szczególnie dla próbki o 35 % procentowym gnioście. Jest to wynik obecności fazy amorficznej w obszarze badania.

Aby zbadać zależność temperaturową pomiędzy tymi fazami oraz skorelować wyniki DSC z rentgenowską analizą strukturalną należy przeprowadzić analizę ilościową. Standardowa analiza ilościowa (za pomocą metody Rietvelde) przemiany martenzytycznej w badanym stopie NiTi jest niepewna ze względu na współistnienie 3 głównych faz, których refleksy dyfrakcyjne leżą bardzo blisko siebie, istnienie frakcji amorficznych, jak również duże poszerzenie refleksu spowodowane naprężeniami wewnętrznymi występującymi w materiale w głównej mierze spowodowane wysoką gęstością granic ziaren. Jednakże w celu określenia sekwencji przemian strukturalnych w badanym materiale, nie jest potrzebne określenie procentowej zawartości faz, a jedynie określenie ich relatywnych zawartości względem siebie. Można to wykonać porównując intensywności wybranych refleksów będących przedmiotem analizy. W przypadku fazy martenzytycznej B19' w obszarze analizy widoczny jest dobrze odseparowany refleks (200), którego intensywność pozwala dokonać takiej analizy. Jednakże w przypadku faz B2 oraz R, nie jest możliwe wybranie refleksów o dużej intensywności odseparowanych w stopniu pozwalającym na analizę ich intensywności. Z tego powodu dopasowano funkcję liniową do linii dyfraktogramu pomiędzy punktami odpowiadającymi pozycji refleksów $(110)_{B2}$ oraz $(300)_R$ (Rys. 6-18). Podczas analizy parametrów tak uzyskanych funkcji liniowych można zauważyć, że podczas zwiększania się ilości jednej z faz kosztem drugiej, jak to ma miejsce podczas przemiany $B2 \leftrightarrow R$ zmieniać się będzie ich znormalizowany współczynnik kierunkowy. Podczas przemiany $R \leftrightarrow B19'$ współczynnik kierunkowy tych funkcji powinien pozostawać niezmienny, natomiast zmieniać będzie ich wyraz wolny. Ten sposób analizy zmian ilości faz wraz z analizą intensywności punktów odpowiadających refleksom pozwala na korelację wyników analizy strukturalnej z danymi kalorymetrycznymi.



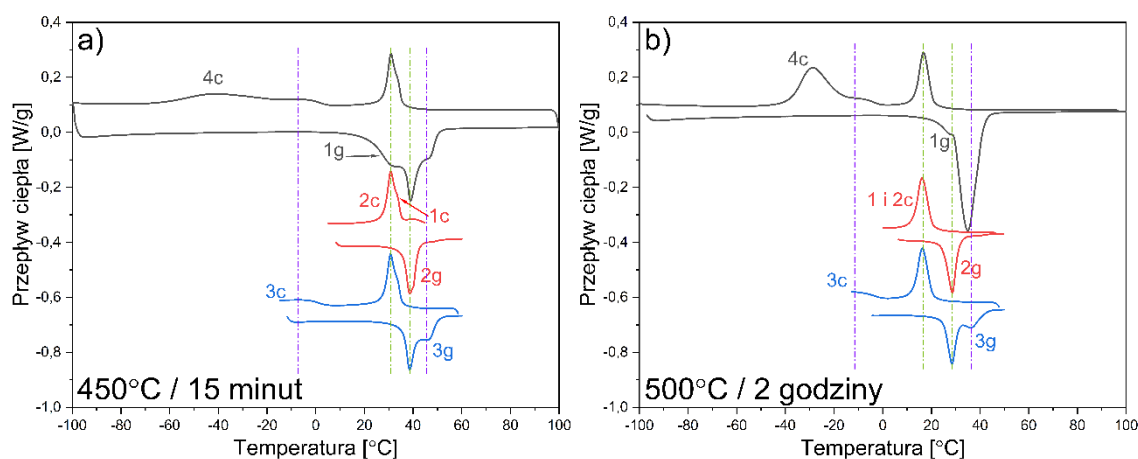
Rys. 6-18 Wykresy przedstawiające przyjętą metodę analizy przemiany martenzytycznej dla faz (a) B19' oraz (b) B2 i R.

Wykorzystując tę metodę wykonano analizę próbki o gniocie 20%. Na jej podstawie można stwierdzić, że w zakresie temperatur odpowiadającym pierwszemu zestawowi efektów cieplnych DSC podczas schładzania, zawartość fazy B2 maleje na rzecz fazy R (Rys. 6-19). Podczas schładzania w zakresie temperatur drugiego zestawu, przemiana fazowa zachodzi poprzez fazę R do martenzytu fazy B19'. Intensywność refleksu (110)_{B2} nadal maleje w zakresie temperatur drugiego zestawu efektów cieplnych, podczas gdy współczynnik kierunkowy funkcji liniowej fazy B19' zaczyna rosnąć. Należy także zauważyć, że intensywność refleksu B2 w zakresie efektu cieplnego 3c nadal spada, podczas gdy intensywność refleksu fazy R raczej się nie zmienia. Podczas cyklu ogrzewania, intensywność refleksu fazy R wzrasta kosztem spadku fazy B19', aż do osiągnięcia temperatury T_{peak} efektu cieplnego 1g.



Rys. 6-19 Analiza porównawcza danych DSC z analizą intensywności refleksów oraz współczynników kierunkowych funkcji liniowej dopasowanej do dyfraktogramów in-situ dla próbki o 20% gniocie wyżarzanej w 450 °C przez 15 minut.

Aby dodatkowo potwierdzić wyniki wykonanej analizy zarejestrowano częściowe krzywe DSC (Rys. 6-20). Przygotowano nową próbkę o 35 % gniocie wyżarzoną w 450 °C przez 15 minut po czym wykonano pomiar w zakresie temperatur -100 – 100 °C. Zarejestrowana krzywa ukazuje bardzo podobny charakter zmian strukturalnych, których efekty cieplne podobnie jak w poprzednich próbkach można podzielić na 3 zestawy. Następnie wykonano pomiar kalorymetryczny rejestrując krzywą od temperatury 60°C do temperatury bezpośrednio przed T_s efektu cieplnego 3c tj. 5°C, aby spowodować zajście tylko przemian z pierwszego zestawu. Wykonano także pomiar podczas grzania w zakresie 5 – 60°C. Wykonano także pomiary w zakresie -15 – 60°C czyli bezpośrednio po T_k efektu cieplnego 3c. Pomiar wykonano przy użyciu prędkości zmian temperatury 10 °C/min (Rys. 3-20a).



Rys. 6-20 Częściowe krzywe DSC zarejestrowane dla materiału o gniocie 35% wyżarżonym w a) 450°C przez 15 minut oraz b) 500°C przez 2 godziny.

Krzywe DSC wykonane w ten sposób pokazują zależność i połączenie efektów cieplnych w cyklach grzanie-chłodzenie. Widać na nich iż przemiana strukturalna reprezentowana przez efekty cieplne 1c oraz 2c ($T_{peak} = 30,8^{\circ}C$) jest skorelowana z przemianą odwrotną 2g ($T_{peak} = 38,7^{\circ}C$). Dodatkowo zauważyć można, że entalpia tych efektów jest zbliżona do siebie, a ich histereza jest wąska i wynosi 7,9°C. Analiza krzywej wykonanej w zakresie -15 – 60°C ujawnia zależność efektów cieplnych 3c ($T_{peak} = -5,7^{\circ}C$) oraz 3g ($T_{peak} = 45,3^{\circ}C$), których przemiana charakteryzuje się histerezą 51°C. Warty odnotowania, jest fakt, iż efekt cieplny 3g mimo tej korelacji zachodzi w temperaturach wyższych od przemiany odwrotnej 2g. Ostatnie z efektów cieplnych 4c oraz 1g muszą zatem być związane z 3 typem przemiany.

Aby zaobserwować zmiany charakteru przemiany martenzytycznej w materiale o wyższym stopniu rekrytalizacji oraz większym rozmiarze ziarna, wyżarżono materiał o 32% gniocie w temperaturze 500°C przez 2 godziny. Taką temperaturę wyżarzania wybrano, aby

nie spowodować zaburzeń składu chemicznego spowodowanego utlenianiem się materiału w wysokich temperaturach oraz procesami wydzieleniowymi. Tak przygotowany materiał poddano badaniu DSC w zakresie temperatur $-100 - 100^{\circ}\text{C}$, na podstawie którego wyznaczono zakresy kolejnych krzywych częściowych w zakresach $0 - 50^{\circ}\text{C}$ oraz $-13 - 50^{\circ}\text{C}$ (Rys. 6-20b). Analizując uzyskane dane zauważyć można, zmianę T_{peak} wszystkich efektów cieplnych, jednakże ich wzajemna korelacja zostaje niezmienna jak w przypadku materiału wyżarzonego w 450°C . Widoczne jest połączenie się efektów 1c oraz 2c ($T_{\text{peak}} = 16,2^{\circ}\text{C}$), jednakże ich sumaryczna entalpia, jak i entalpia efektu 2g ($T_{\text{peak}} = 28,7^{\circ}\text{C}$) jest porównywalna do poprzedniego eksperymentu. Histereza przemiany związanej z tymi efektami się poszerzyła i wynosi $12,5^{\circ}\text{C}$. Natomiast przemiana związana z efektami 3c ($T_{\text{peak}} = -9,8^{\circ}\text{C}$) oraz 3g ($T_{\text{peak}} = 36,3^{\circ}\text{C}$) natomiast zmniejszyła swoją histerezę do $46,1^{\circ}\text{C}$, jednakże ich entalpia podobnie jak para efektów cieplnych 1 i 2c, prawie w ogóle się nie zmieniła w porównaniu z poprzednim eksperymentem. Widoczną zmianą jest jednak duży wzrost entalpi efektów 4c oraz 1g oraz zmniejszenie się ich zakresu temperaturowego. Pełne dane analizowanych efektów cieplnych zamieszczone są w tabeli 6-2.

Tabela 6-2 Temperatury charakterystyczne oraz entalpia H [J/g] efektów cieplnych oszacowana dla próbek o 35% gnioście wyżarzonych w temperaturach 450°C przez 15 minut oraz 500°C przez 240 minut.

		1c	2c	3c	4c	1g	2g	3g
450°C/15 min	T_s	35,3	33,9	5,39	-10,5	19,7	35,31	39,9
	T_{peak}	33,6	30,8	-5,7	-36,7	32,37	38,7	45,3
	T_k	31,9	27,7	-16,5	-64,8	45,0	42,0	50,9
	H	0,56	4,65	2,01	8,81	9,53	5,01	1,09
500°C/240 min	T_s	20,2		-1,1	-17,9	NIE OKREŚLONO	24,5	29,8
	T_{peak}	16,2		-9,8	-28,6		28,7	36,3
	T_k	12,0		-19,6	-39,5		31,3	42,6
	H	5,37		3,10	11,70		5,12	1,61

7. Wpływ parametrów obróbki na mikrostrukturę

7.1. Wpływ temperatury walcowania na deformację struktury

Wiele prac pokazuje, że kriogeniczna temperatura walcowania znacznie zwiększa deformację struktury, a materiał poddany wyżarzaniu po obróbce plastycznej charakteryzuje się znacznie większym rozdrobnieniem struktury oraz lepszymi właściwościami mechanicznymi od ich odpowiedników walcowanych na zimno [83,97]. Dlatego też ważnym jest określenie wpływu temperatury procesu walcowania na mikrostrukturę badanego stopu.

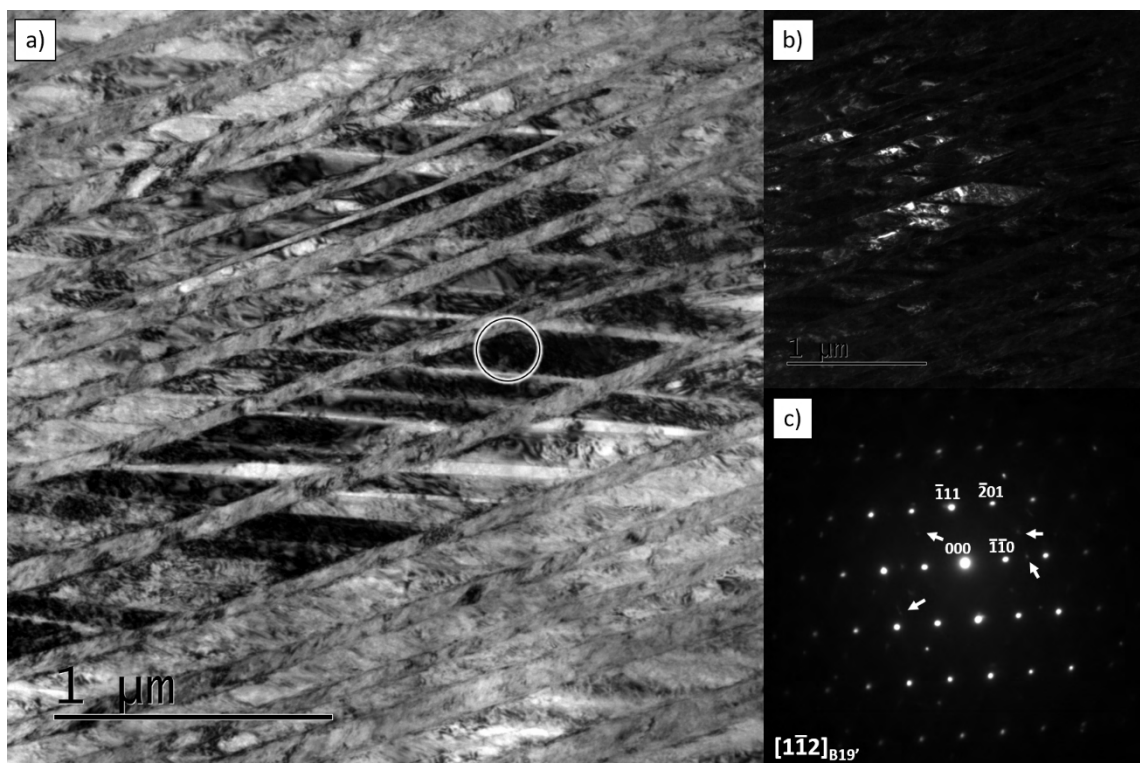
Do porównania mikrostruktur po walcowaniu wykorzystano ten sam stop, co w badaniach wstępnych (o składzie chemicznym 50,7 % at. Ni i 49,3 % at. Ti w formie drutu o średnicy \varnothing 3,5 mm). Materiał podzielono na dwie części, a następnie poddano przesycaniu w 850 °C przez 30 minut w atmosferze argonu oraz następnemu schłodzeniu w wodzie z lodem. Jedną z próbek walcowano w temperaturze kriogenicznej w sposób opisany w poprzednim rozdziale. Po uzyskaniu pożądanego stopnia deformacji odcinano próbkę przy pomocy ręcznych nożyc gilotynowych. Uzyskano 15, 25, 35 oraz 40% stopień deformacji (w dalszej części rozdziału nazywane będą one odpowiednio 15WK, 25WK, 35WK oraz 40WK). Dalsza obróbka plastyczna nie była możliwa ze względu na znaczną kruchość oraz pęknięcia materiału. Dodatkowo, po uzyskaniu 25% zgniotu, zaobserwowano pęknięcia na bocznych częściach walcowanego stopu, jednakże nie propagowały one w głąb materiału aż do osiągnięcia stopnia deformacji powyżej 35%.

Drugą z próbek poddano walcowaniu w temperaturze pokojowej uzyskując porównywalne zgnioty (w dalszej części rozdziału nazywane będą one odpowiednio 15WTP, 25WTP, 35WTP oraz 40WTP). Podobnie jak w próbce walcowanej w temperaturze kriogenicznej zauważono pęknięcia na powierzchni materiału po uzyskaniu 30% zgniotu. Nie zaobserwowano propagacji pęknięć w głąb materiału.

Tak przygotowane próbki poddano obserwacjom TEM. Cienkie folie przygotowano ze środkowej części materiału poprzez obustronne ścienianie na papierze ściernym o gradacji P600, wycinaniu preparatów przy użyciu sztancy oraz finalnym ścienianiu metodą elektrochemicznego polerowania.

7.1.1. Analiza próbek o 15% stopniu deformacji

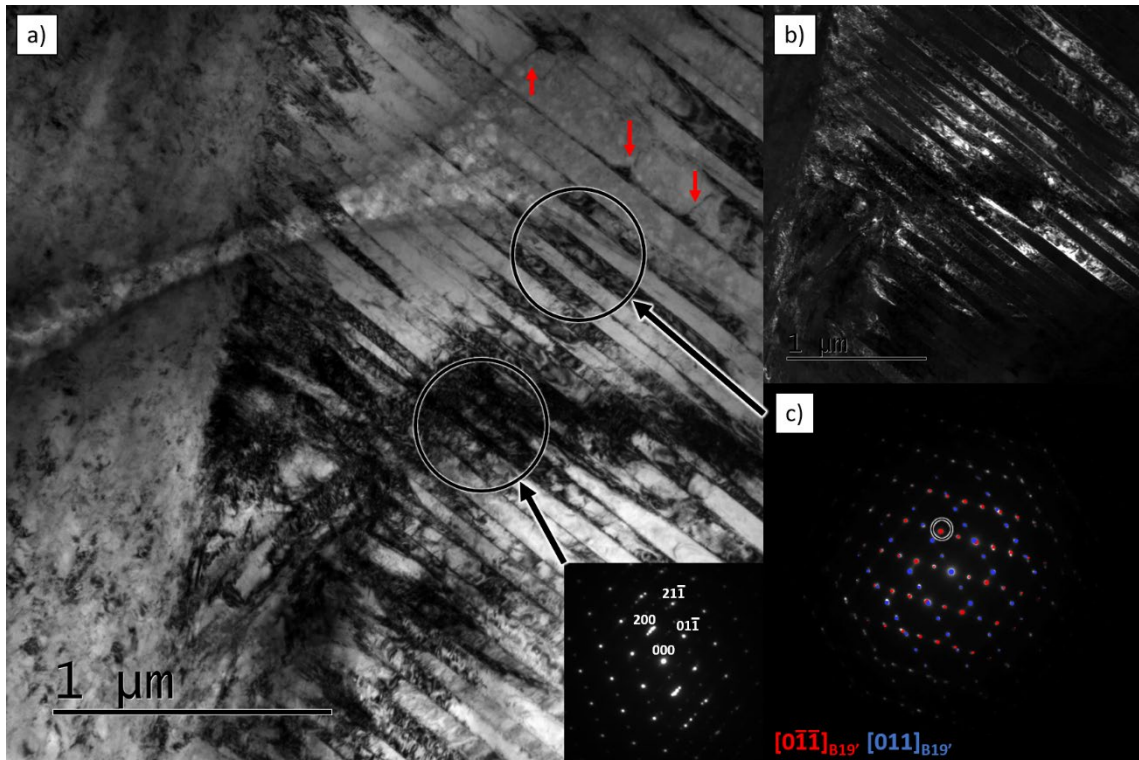
Mikrostruktura próbki 15WTP jest typowa dla zdeformowanego martenzytu, gdzie widać obecność bliźniaków pierwotnych fazy B19' oraz bliźniaków deformacyjnych o orientacji $[1\bar{1}2]_{B19'}$. Widoczne są także silnie zdefektowane pasma deformacyjne pomiędzy bliźniakami a także skupiska dyslokacji umieszczone wzdłuż bliźniaków deformacyjnych powodujących naprężenia. Zauważyć można pojawiające się komórki dyslokacyjne widoczne na obrazie w ciemnym polu widzenia (Rys. 7-1b). Na obrazie dyfrakcyjnym silnie widoczna jest faza martenzytyczna B19'. Jednak, poza refleksami od tej struktury, można dostrzec niewielkie ilości fazy R w mikrostrukturze (Rys. 7-1c).



Rys. 7-1 Mikrostruktura próbki 15WTP w polu jasnym (a) oraz ciemnym (b). Zamieszczony jest także obraz dyfrakcyjny (c) uzyskany dla obszaru zaznaczonego okręgiem przedstawiający refleksy fazy B19' oraz refleksy fazy R o niewielkiej intensywności zaznaczone strzałkami.

Okazjonalnie można zauważyć obszary, w których deformacja struktury jest znacznie większa i występują w nich nanometryczne komórki dyslokacyjne. Te obszary są zlokalizowane w sąsiedztwie ziaren, które są znacznie mniej zdeformowane. Przykład takiego obszaru przedstawiono na rysunku 7-2, gdzie widać dwa ziarna. Jedno z nich, umieszczone po prawej stronie, ma strukturę płytkową i znajduje się w fazie martenzytycznej B19'. Widoczne jest, że ziarno uległo deformacji poprzez poślizg dyslokacji, a nie poprzez bliźniakowanie, jak na

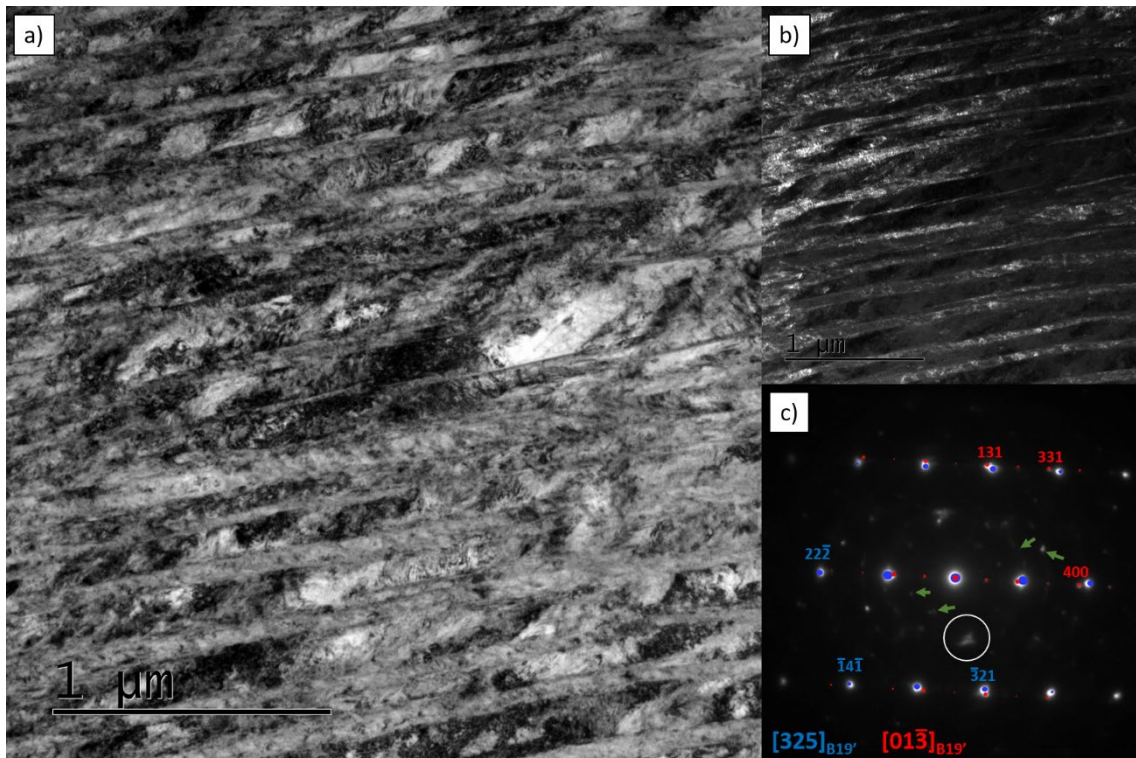
poprzedniej mikrografii. Poślizg dyslokacji odbywa się wzdłuż płytek martenzytu, a same dyslokacje są blokowane przez granice bliźniacze, co powoduje widoczne pola naprężeń między płytkami martenzytu, zaznaczone czerwonymi strzałkami. Obraz dyfrakcyjny obszaru silnie naprężonego w porównaniu z resztą ziarna pokazuje zaburzenia i rozszczepienie refleksu (200). Na granicy ziaren widoczny jest znacznie większy stopień deformacji struktury, co wynika z nakładania się dyslokacji w tym obszarze.



Rys. 7-2 Obraz jasnego pola (a) próbki 15WTP obrazująca obszar w pobliżu pierwotnej granicy ziarna wraz z obrazem w ciemnym polu (b) wykoanym dla refleksu zaznaczonym na obrazie dyfrakcyjnym (c).

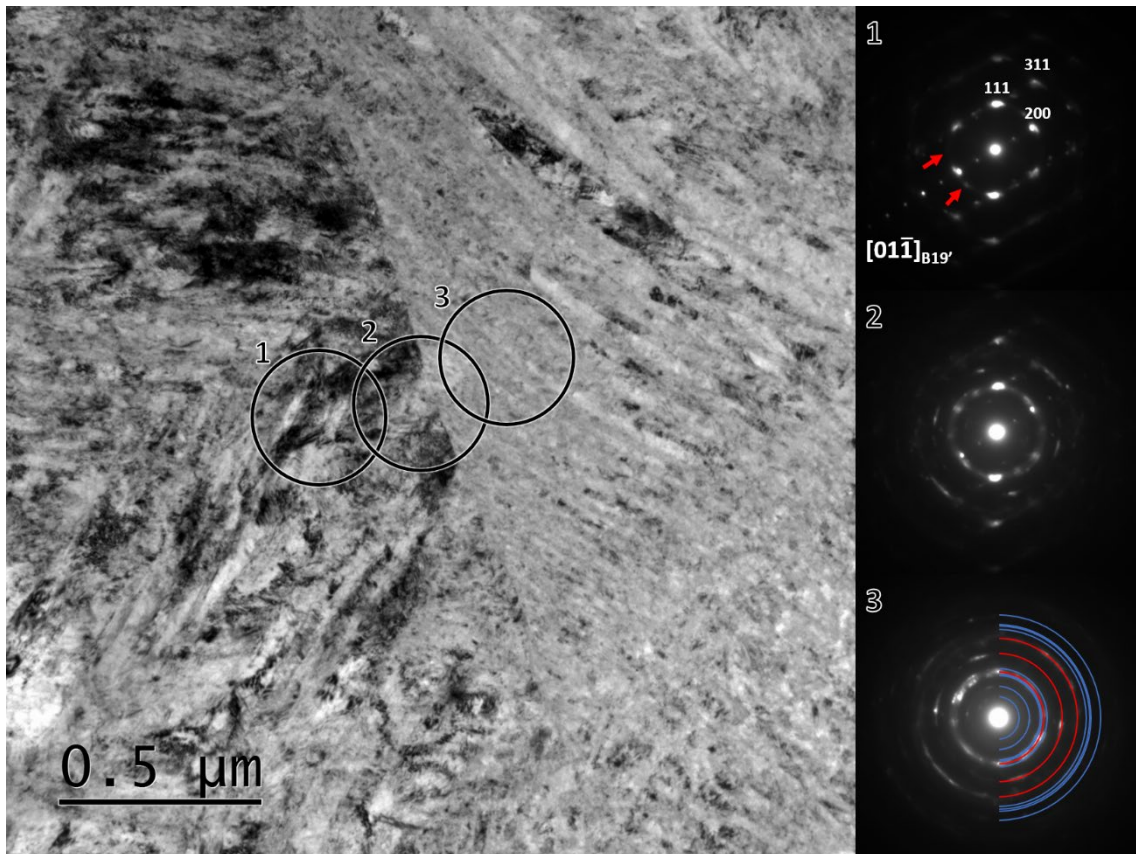
Mikrostruktura próbki 15WK jest znacznie bardziej zdeformowana niż próbki walcowanej w temperaturze pokojowej - 15WTP (Rys. 7-3a). Widoczne jest, że mechanizm odkształcenia plastycznego zachodził najpierw poprzez bliźniakowanie deformacyjne, a następnie poślizg dyslokacji. Cały analizowany obszar wykazuje strukturę płytkową, w której co druga płytka nie posiada bliźniaków odkształceniowych, a mimo tego jest silnie zdeformowana. Obraz dyfrakcyjny wskazuje, że większość obszaru znajduje się w fazie martenzytycznej B19', jednakże zauważyć także można refleksy fazy R (Rys. 7-3c). Obraz w ciemnym polu wykonany dla grupy refleksów fazy R pokazuje, że większość obszarów, które dają wkład w tę wiązkę ugiętą, znajduje się w węższych,

silnie zdeformowanych płytach, zawierających komórki dyslokacyjne o rozmiarze nanometrycznym (Rys. 7-3b).



Rys. 7-3 Mikrostruktura próbki 15WK obrazująca silnie zdeformowaną strukturę martenzytyczną (a) wraz z obrazem w ciemnym polu widzenia obrazującym obszary występowania fazy R, wraz z obrazem dyfrakcyjnym wykonanym dla obu tych obszarów (c).

Obszary zlokalizowane w pobliżu pierwotnych granic ziaren także posiadają znacznie odmienną mikrostrukturę od próbki 15WTP (Rys. 7-4). Mimo, iż w ziarnie przejawiającym wyższy stopień krystaliczności widać obszary wyraźnie amorficzne, a także nanometryczne komórki dyslokacyjne o strukturze austenitu B2. Obecność tej fazy można zauważyć na elektronogramie z obszaru 1 w postaci rozmytych kółeczek refleksów zaznaczonych czerwoną strzałką. Sąsiednie ziarno charakteryzuje się mieszaniną części amorficznej stanowiącą większość oraz krystalicznej w formie komórek dyslokacyjnych oraz kilku silnie zdeformowanych płytek pierwotnego martenzytu zawierającego bliźniaki odkształceniowe. Część krystaliczna składa się z fazy martenzytycznej B19' (niebieskie półpłaszczyzny) oraz macierzystej B2 (czerwone półpłaszczyzny). Warto zauważyć, że po obu stronach granicy ziarna komórki dyslokacyjne miały równoosiowy kształt i były jednorodnie rozmieszczone w osnowach amorficznej oraz silnie zdeformowanej krystalicznej.

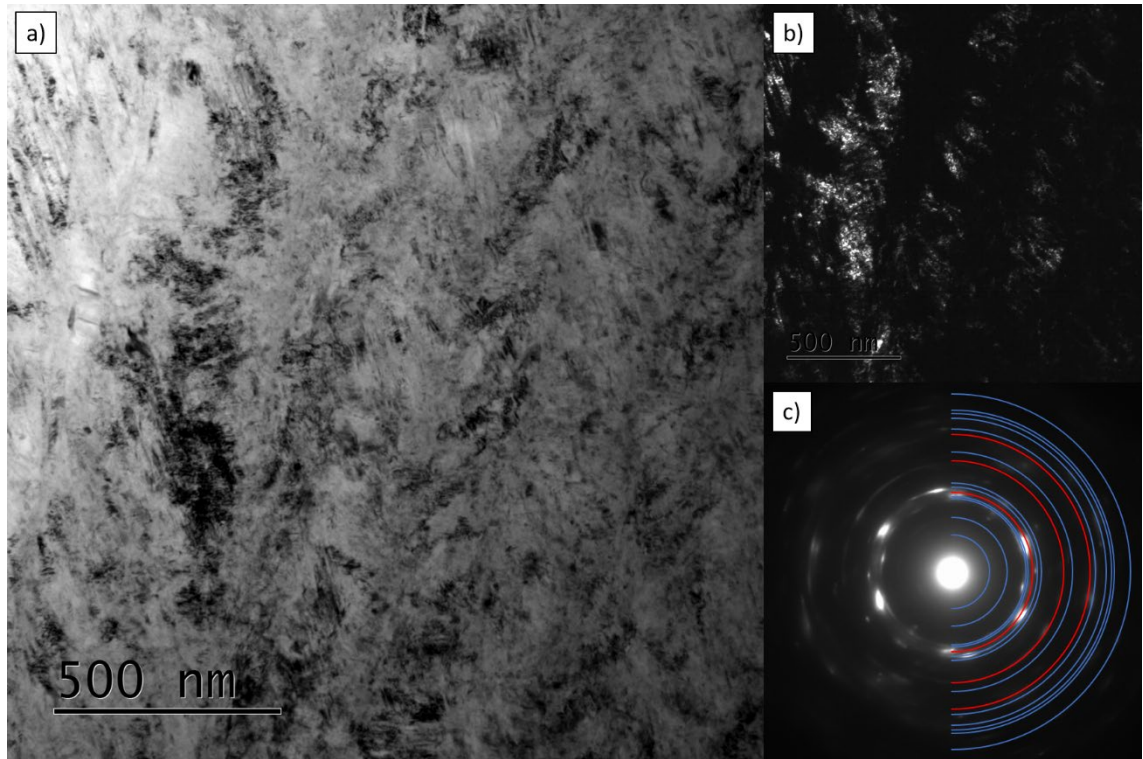


Rys. 7-4 Mikrostruktura próbki 15WK zlokalizowana w pobliżu granicy pierwotnych ziaren wraz z obrazami dyfrakcyjnymi wykonanymi dla obszarów zaznaczonych na mikrografii jasnego pola.

7.1.2. Analiza próbek o 25% stopniu deformacji

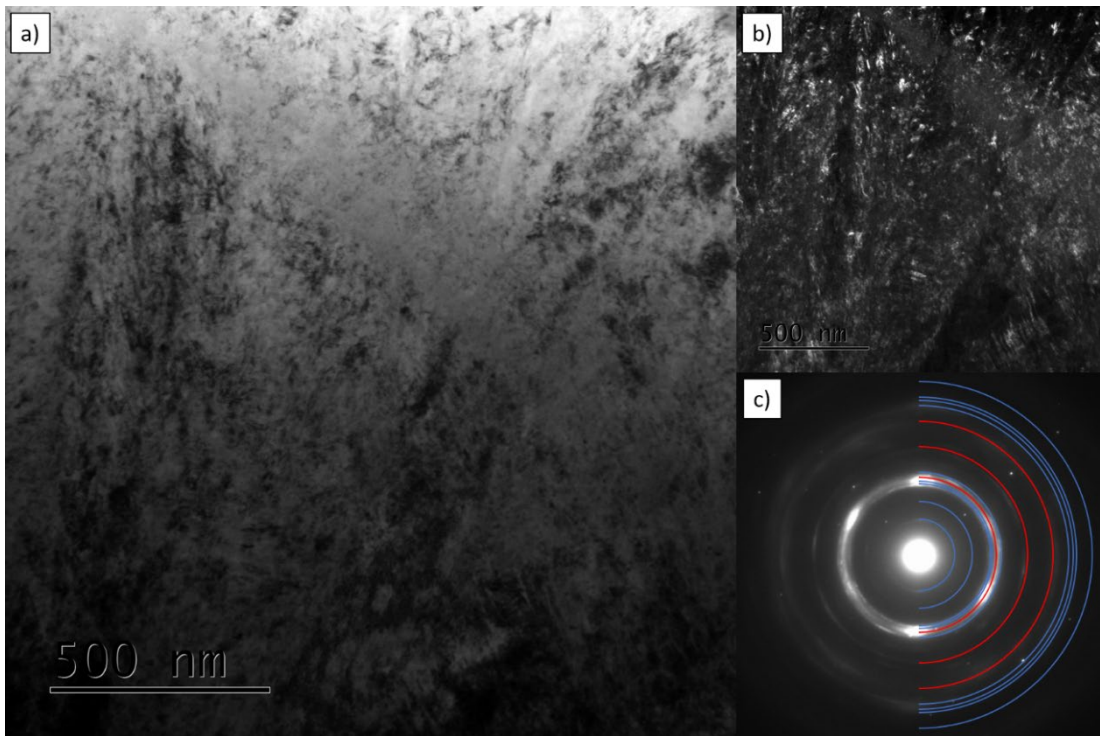
Po dalszym zredukowaniu przekroju poprzecznego w temperaturze pokojowej (25WTP) struktura materiału jest znacznie silniej zdefektowana, niewspółmiernie do poprzednio analizowanego zgniotu (Rys. 7-5a). Świadczy to o zajściu silnego umacniania się materiału w przedziale 15 – 25% deformacji. Zaobserwowano występowanie dużych ilości krystalitów ułożonych w pasma przypominające bliźniaki martenzytu oddzielone od siebie pasmami amorficznymi. Pasma te nie były oddzielone wyraźnymi granicami. Zauważyć można cienkie płytki, które zakwalifikowano jako bliźniaki odkształcenia, zawierające zarówno nanometryczne krystality, jak i skupiska dyslokacji (Rys. 7-5b). Nie zauważono jednak wyraźnych granic bliźniaczych. Struktura badanego materiału przedstawiała silnie stekstrowany polikrystaliczny charakter i była mieszaniną faz martenzytycznej B19' oraz macierzystej B2 (Rys. 7-5c). Warto

zauważyć, iż refleksy o najwyższej intensywności są odpowiadają refleksom leżącym na obrazach dyfrakcyjnych o osi pasa $[01\bar{1}]_{B19'}$ oraz $[111]_{B2}$.

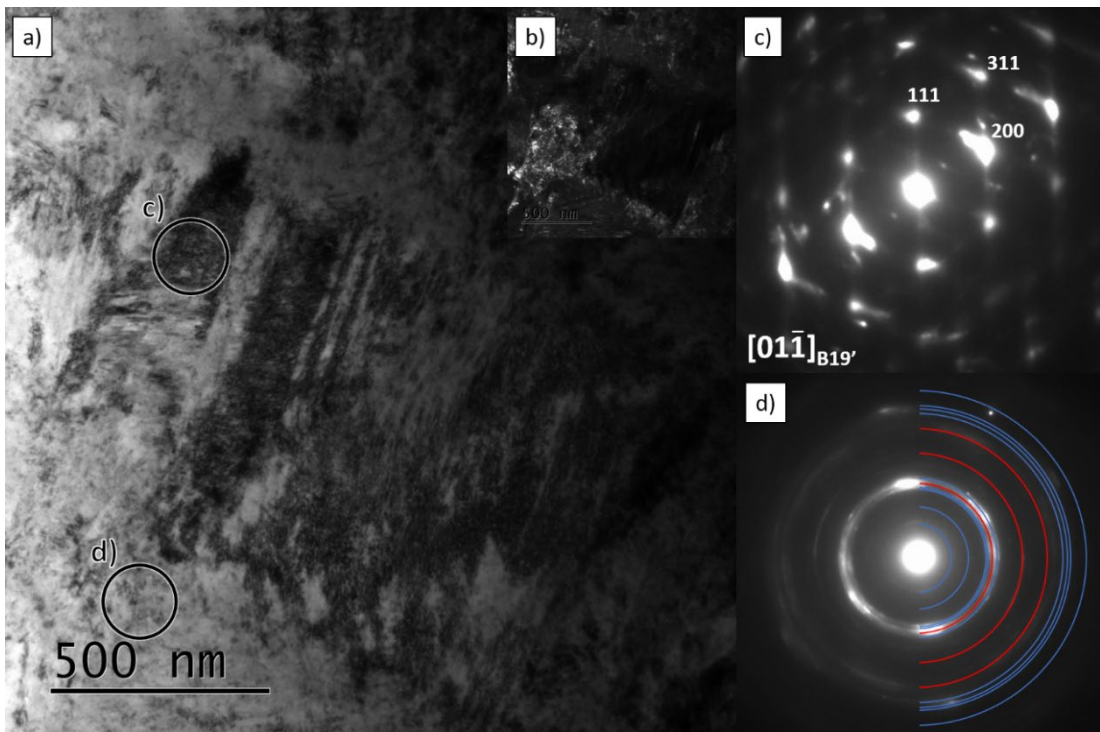


Rys. 7-5 Obraz w polu jasnym (a) mikrostruktury próbki 25WTP charakteryzująca się znacznym zdefektowaniem, zawierająca zarówno nanometryczne krystality jak i obszary o dużej gęstości dyslokacji widoczne w polu ciemnym (b) wraz z obrazem dyfrakcyjnym (c).

Zaobserwowano także obecność kanałów amorficznych otoczonych dużą ilością nanometrycznych krystalitów, przy czym ich wielkość zmieniała się wraz z odległością od tych obszarów (Rys. 7-6). Krystaliczne części otaczające strefy amorficzne różniły się w zależności od obserwowanych rejonów próbki. Część z nich charakteryzowała silnie polikrystaliczną strukturą, z dużą ilością stekstrowanych nanokrystalitów oraz fazy amorficznej ułożonych w pasma. Zauważyć można także silnie naprężone obszary krystaliczne, w pobliżu których krystality były znacznie większe. Widoczne są jednak także spore obszary, w których te strefy amorficzne otoczone są bezpośrednio przez płytki martenzytu (oś pasa $[01\bar{1}]_{B19'}$), o wysokiej gęstości dyslokacji (Rys. 7-7). Płytki te jednak otoczone były strefami będącymi mieszaniną amorficznego materiału oraz nanokrystalitami których uprzywilejowana orientacja nie była tak silna, jak we wcześniej opisywanych rejonach. W obydwóch miejscach skład fazowy przedstawiał zarówno obecność fazy martenzytycznej B19', jak i macierzystej B2.

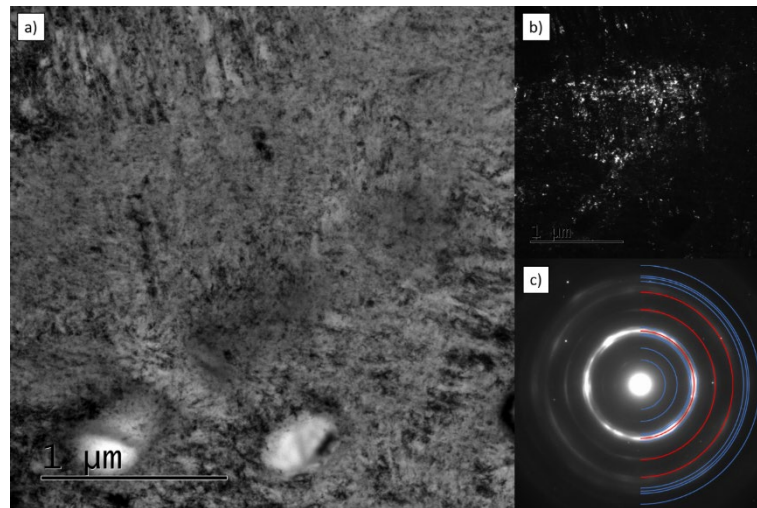


Rys. 7-6 Obraz w jasnym (a) oraz ciemnym (b) polu wraz z obrazem dyfrakcyjnym (c) przedstawiający obecność kanałów amorficznych w próbce 25WTP otoczonych przez silnie zdefektowane obszary będące mieszaniną nanokrystalitów oraz amorficznego materiału.

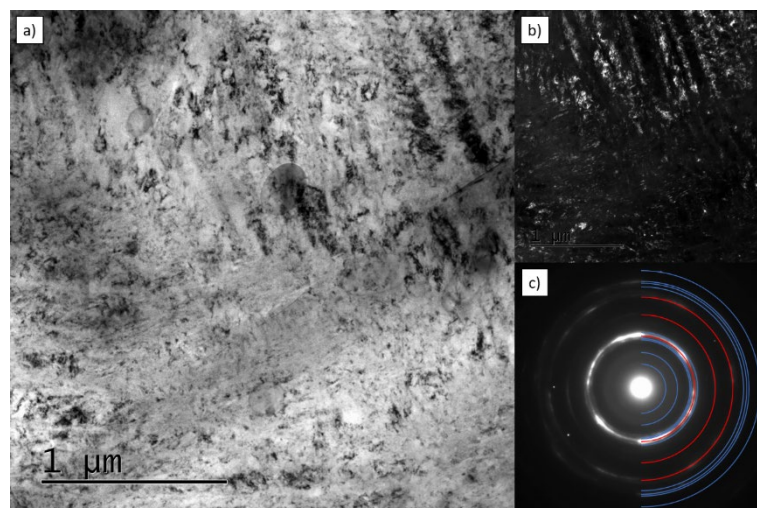


Rys. 7-7 Obraz w jasnym (a) oraz ciemnym (b) polu wraz z obrazem dyfrakcyjnym (c) przedstawiający obecność kanałów amorficznych w próbce 25WTP otoczonych przez krystaliczne obszary o dużej gęstości dyslokacji.

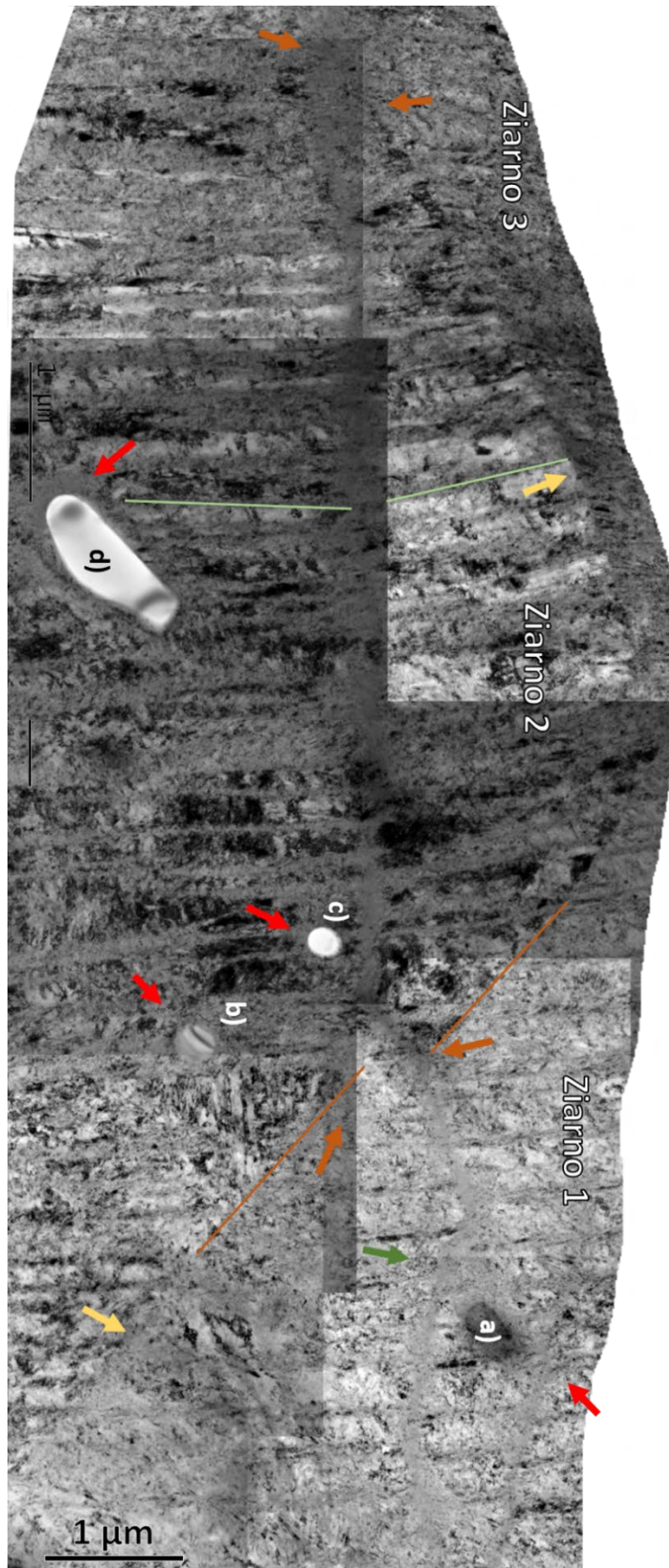
W porównaniu z 25WTP próbka 25WK charakteryzuje się znacznie większą ilością jednorodnie rozmieszczonych amorficznych części materiału. Krystality występujące w amorficznej osnowie były rozmieszczone w niej w sposób bardziej równomierny (Rys. 7-8). Zauważono także że ich uprzywilejowana orientacja jest zdecydowanie mniej zauważalna (Rys. 7-8c). Rejony o znacznie wyższym stopniu amorficzności występowały w pobliżu wydzielen pierwotnych Ti_2Ni . W mikrostrukturze widoczne są także duże ilości obszarów krystalicznych. Strefy krystaliczne charakteryzowały się dużą gęstością dyslokacji i podobnie jak w próbce 25WTP ułożone były na kształt pasów przypominających pierwotne bliźniaki martenzytyczne wraz z bliźniakami odkształcenia, które występują w formie mniejszych komórek otoczonych przez silnie zdefektowaną osnowę (Rys. 7-9).



Rys. 7-8 Obszar próbki 25WK o wysokiej amorficzności zobrazowany w polu jasnym (a) i ciemnym (b) wraz z obrazem dyfrakcyjnym (c).



Rys. 7-9 Obrazy pola jasnego (a) i ciemnego (b) obszaru próbki 25WK zawierający zarówno strefy amorficzne jak i krystaliczne wraz z obrazem dyfrakcyjnym (c).



Rys. 7-10 Zestawienie mikrografii pola jasnego, przedstawiający propagację kanału amorficznego w pobliżu granicy ziarna próbki 25WK.

W próbce 25WK zaobserwowano występowanie amorficznych kanałów. Aby dobrze zanalizować powstawanie tego elementu mikrostruktury wykonano serię obrazów w jasnym polu widzenia zawierającym obszary zlokalizowane w pobliżu obszaru amorficznego, a następnie wykonano zestawienie poprzez nałożenie sąsiednich mikrografii na siebie (Rys. 7-10).

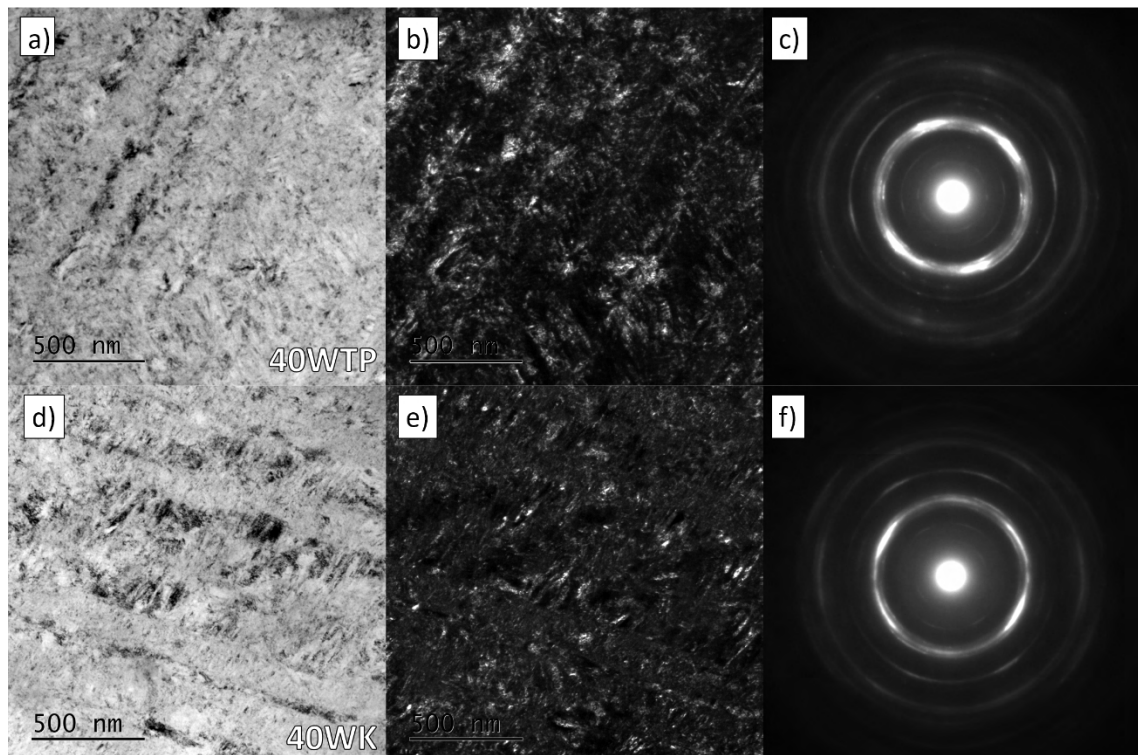
Kanał amorficzny przebiegał w pobliżu punktu łączącego trzy sąsiadujące ze sobą ziarna pierwotne oznaczone jako 1, 2 oraz 3. Na mikrografii widoczne są także 4 wydzielienia pierwotne Ti_2Ni otoczone amorficznymi strefami materiału oznaczonymi czerwonymi strzałkami. Strefy otaczające wydzielenie a) znajdujące się w ziarnie 1 na znacznie odmienny wygląd w porównaniu do stref otaczających inne wydzielienia. Jest to najprawdopodobniej spowodowane poślizgiem dyslokacji odbywającym się w tym ziarnie co doprowadziło do ich nakładania się, aż do osiągnięcia gęstości krytycznej powodującą częściową amorfizację. Powodowało to poszerzanie się pola naprężeń co skutkowało rozprzestrzenianiem się kanału w stronę sąsiadującego ziarna (zielona strzałka).

Dalszy poślizg powodował zwiększanie się naprężeń w obszarze granicy co finalnie skutkowało transmisją dyslokacji do ziarna 2. Poślizg w ziarnie 2 odbywał się od jego części centralnej, co wydedukowano po kształcie stref amorficznych otaczających wydzielienia d) oraz c). Jednakże, ze względu na to, że wydzielienia c) oraz b) stanowią barierę dla poślizgu dyslokacji z centralnej części ziarna 2, propagacja amorficznego kanału odbywała się przez transmisję dyslokacji poprzez granicę ziarna, a finalne jej przebicie (załamanie tej granicy zaznaczone pomarańczowymi liniami) oraz poślizg w obszarze ziarna 2 znajdującym się nad kanałem amorficznym.

W dalszych częściach ziarna 2 kanał nieznacznie się poszerza co świadczy o tym, że poślizg dyslokacji pochodzący od centralnej części brał wkład w jego dalszej propagacji w poprzek ziarna 2. Kanał amorficzny dociera do granicy pomiędzy ziarnem 2, a 3 powodując wzrost pola naprężeń w ziarnie 3, co skutkuje większym stopniem deformacji w tym rejonie. Nie mniej propagacja kanału zostaje zatrzymana. Warto zauważyć, że naprężenia występujące podczas rozprzestrzeniania się kanału są na tyle wysokie, że prowadzą niejako do rozdarcia ziarna, powodując że jego górna część krystaliczna jest obrócona względem części centralnej (jasnozielone linie). Do nakładania się dyslokacji dochodziło także na granicy ziaren 2 z 3 oraz 2 z 1 powodując częściową amorfizację materiału w tych obszarach, co zaznaczone jest jasnożółtymi strzałkami.

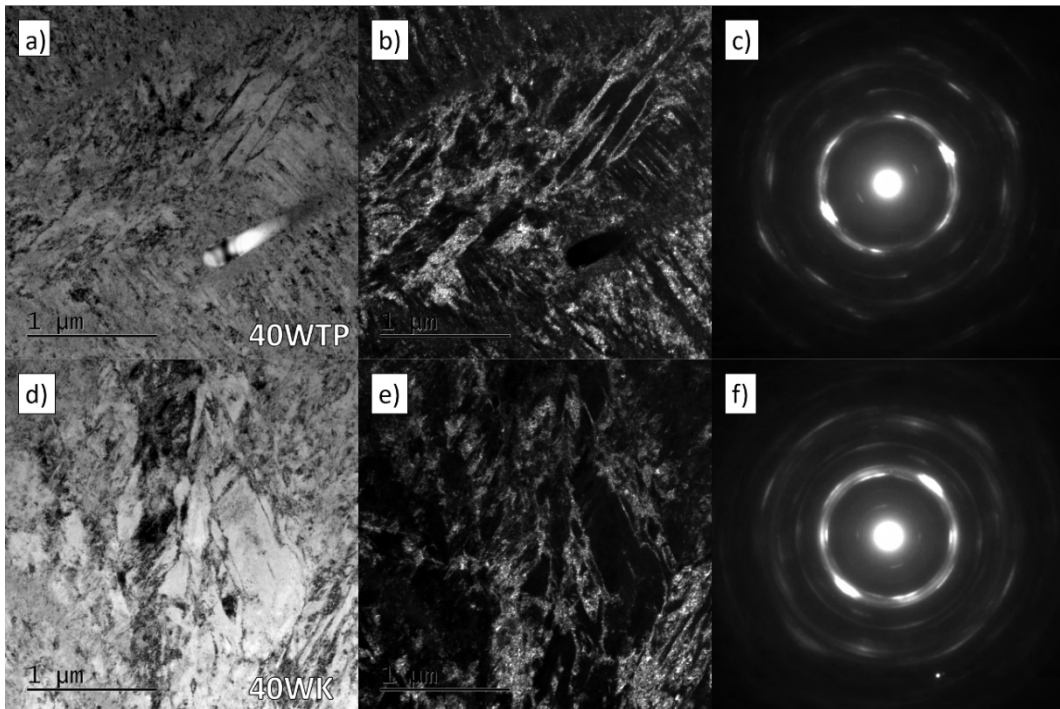
7.1.3. Analiza próbek o 35% i 40% stopniu deformacji

Przy dalszym zmniejszaniu przekroju poprzecznego próbki, nie zaobserwowano znaczących zmian w mikrostrukturze w porównaniu z wcześniejszymi zgniotami. Z tego powodu w analizie pominięto próbki 35WTP oraz 35WK, ponieważ obraz próbek o 40% zgniotu bardzo dobrze odwzorowuje dalsze deformacje struktury. Materiał nadal umacniał się poprzez poślizg i nakładanie się dyslokacji. Zaobserwowano zwiększanie się obszarów amorficznych oraz rozdrobnienie nanokrystalitów w nich zawartych. Te zmiany były nieco bardziej widoczne w próbce walcowanej w temperaturze kriogenicznej. Na mikrografii w polu jasnym próbki 40WK (Rys. 7-11b) można zauważyć większe skupienie rejonów amorficznych wokół bliźniaków odkształcenia niż w przypadku próbek walcowanych w temperaturze pokojowej (Rys. 7-11a). W obu próbkach obszary te składały się z martenzytu B19' oraz austenitu B2, jednak skład fazowy próbki 40WK był zdominowany przez fazę macierzystą, podczas gdy w próbce 40WTP zawartość poszczególnych faz była zbliżona do równej (Rys. 7-11cf). Zauważono także występowanie tekstury krystalograficznej w obu próbkach, ale była ona znacznie mniejsza w przypadku próbki 40WK.

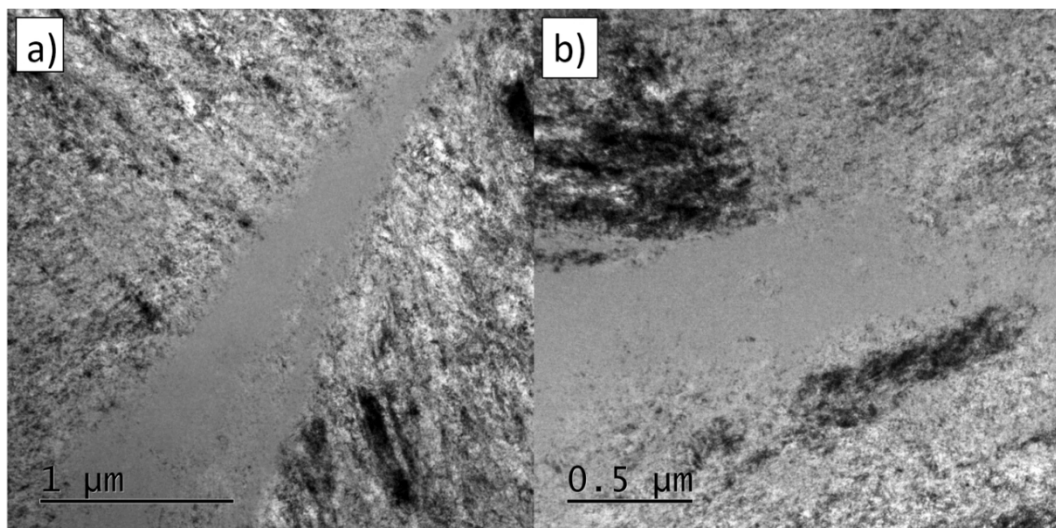


Rys. 7-11 Mikrostruktury próbek 40WTP oraz 40WK zobrazowanych w polu jasnym (a, d) oraz ciemnym (b, e) wraz z obrazami dyfrakcyjnymi tych obszarów (c, f).

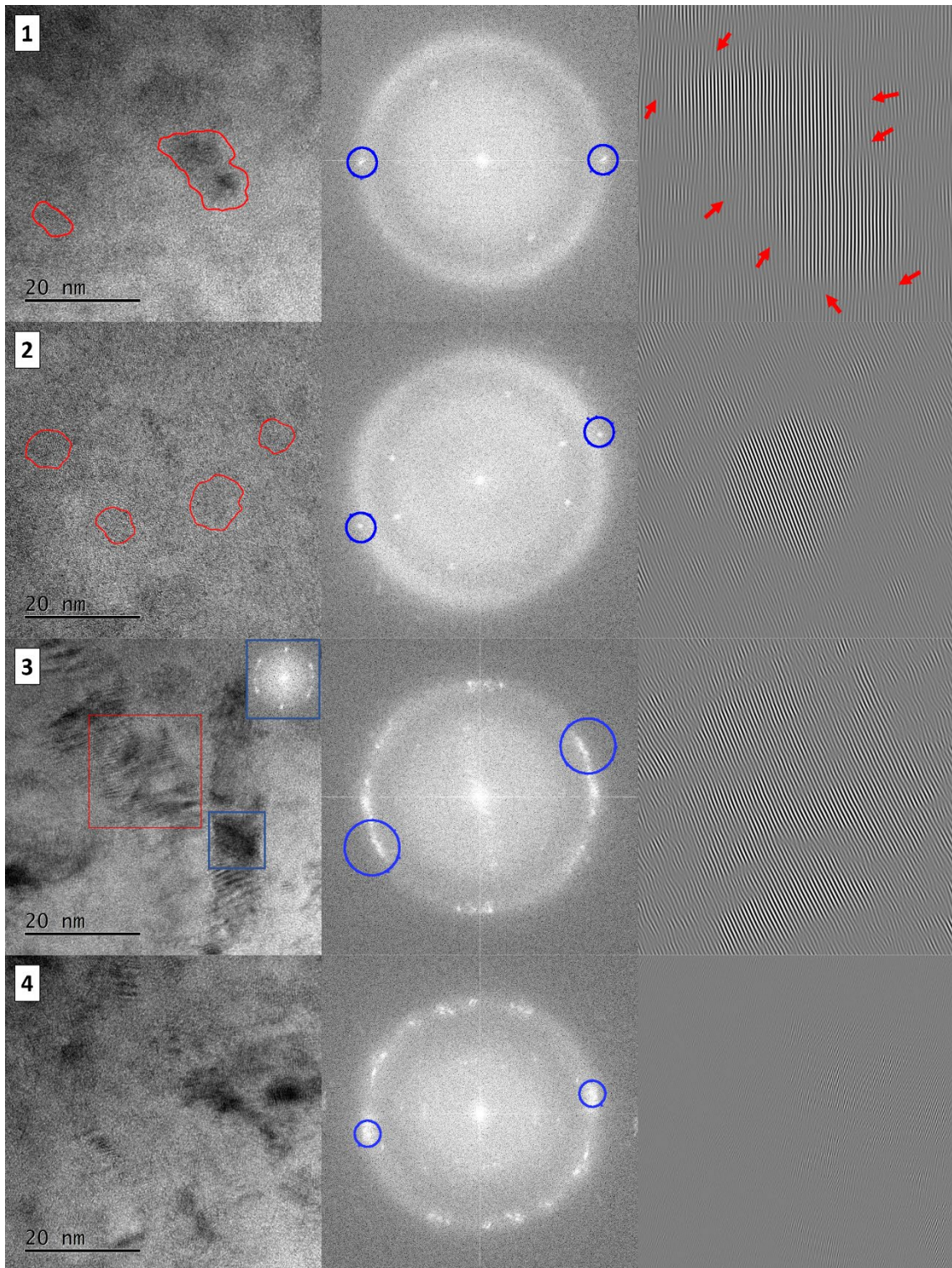
Sporadycznie w obu próbkach można było zaobserwować obszary o znacznie mniejszym stopniu deformacji (Rys. 7-12). W tych obszarach widoczne były płytki martenzytu, w których widoczne były komórki dyslokacyjne o podłużnych kształtach różnej wielkości, osiągające w niektórych przypadkach wymiary mikrometryczne. Obszary te były otoczone wąskimi sferami amorficznymi.



Rys. 7-12 Obszary o relatywnie niskim stopniu deformacji w próbkach 40WTP oraz 40WK zobrazone w polu jasnym (a, d) oraz ciemnym (b, e) wraz z obrazami dyfrakcyjnymi (c, f).



Rys. 7-13 Mikrografie w jasnym polu obszarów zawierających kanały amorficzne próbek 40WTP (a) oraz 40WK (b).



Rys. 7-14 Obrazy wysokorozdzielcze kanału amorficznego próbki 40WK wykonanych w obszarach od jego środkowej części (1) aż do części krystalicznych (4), wraz z transformacjami Fouriera tych obszarów z zaznaczonymi obszarami maski, które posłużyły do wygenerowania obrazów odwróconej transformaty Fouriera.

W obydwóch próbkach zaobserwowano amorficzne kanały, które otoczone były silnie zdefektowanymi strefami charakteryzującymi się mieszaniną silnie zdefektowanej części krystalicznej oraz częściowo amorficznej zawierającej nanokrystalicy (Rys. 7-13). Obszary zlokalizowane po obu stronach kanału charakteryzowały się odmienną teksturą zarówno w preparatach materiału walcowanego w temperaturze pokojowej jak i kriogenicznej.

Aby dobrze scharakteryzować strukturę kanałów amorficznej wykonano serię obrazów wysokorozdzielczych dla próbki 40WK (Rys. 7-14) kierując się od centralnej części kanału do silnie zdefektowanych, krystalicznych obrzeży. Na mikrografiach centralnych części (oznaczonych 1 oraz 2) widoczne są nanokrystalicy zanurzone w amorficznej osnowie, których wielkości wahają się od 5 do 15 nm. Ich ilość zwiększała się w kierunku obrzeży kanału. Na transformacie Fouriera obrazu 1 widać dwa refleksy których wektory sieci odwrotnej odpowiadają odległości międzypłaszczyznowej $(001)_{B19'}$ oraz $(110)_{B2}$. Przy użyciu maskowania wybrano obserwowane refleksy $(110)_{B2}$ i wykonano odwrotną transformatę Fouriera. Widać na niej, iż krystalit umieszczony jest w centralnej części, natomiast otoczony jest dużą ilością dyslokacji oraz błędów ułożenia oznaczonych czerwonymi strzałkami. Nie zaobserwowano żadnych dyslokacji zlokalizowanych w środkowej części krystalitu. W strefie zamieszczonej na obrazie 2 występują 4 krystality, których odległości międzypłaszczyznowe odpowiadają odległościom międzypłaszczyznowym $(001)_{B19'}$ oraz $(210)_{B19'}$.

W strefach zbliżonych do krystalicznych obrzeży zamieszczonych na obrazach 3 oraz 4, nie widać autonomicznych krystalitów, a jedynie silnie zdefektowaną strukturę martenzytu. Długości wektorów przestrzeni odwrotnej odczytane z transformat Fouriera dla tych obrazów wynoszą odpowiedni 3,192, 4,608 oraz 6,325 nm^{-1} i sugerują, że można je odpowiednio przyporządkować do odległości międzypłaszczyznowych $(110)_{B19'}$, $(111)_{B19'}$ oraz $(211)_{B19'}$. Należy jednak wziąć pod uwagę, że nie można stwierdzić tych orientacji krystalitów w analizowanym obszarze, ze względu na widoczne prążki mory wynikające z nakładających się sieci krystalicznych sąsiadujących krystalitów. Na podstawie odwrotnej transformaty Fouriera stwierdzono, że obszary krystaliczne były znacznie większe w tych obszarach niż ich odpowiednich w pobliżu centralnych części kanału. Dodatkowo widać także, że dyslokacje umieszczone są nie tylko dookoła tych obszarów ale także w ich środku.

7.2. Kinetyka krystalizacji materiału krzywocowanego.

Do wytworzenia stopu o strukturze nanokrystalicznej wymagany jest zastosowanie odpowiedniej obróbki cieplnej, podczas której dochodzi do rekrytalizacji i krystalizacji materiału walcowanego oraz wzrostu ziaren. Aby móc kontrolować rozmiar ziarna wyżarzonego materiału wymagany jest poznanie kinetyki krystalizacji zachodzącej w materiale, co pozwoli na dobór odpowiednich parametrów obróbki cieplnej. Najczęściej używaną metodą analizy kinetyki krystalizacji, pozwalającym na określenie stopnia krystalizacji x w warunkach izotermicznych jest analiza Johnsona-Mehla-Avramiego-Kolmogorova [98], której matematyczna forma wyrażona może być równaniem:

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

gdzie t – czas, n – wykładnik Avramiego dotyczący mechanizmu krystalizacji, natomiast k – szybkość reakcji wyrażona równaniem Arrheniusa:

$$k = k_0 \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \quad (5)$$

w którym E_a to energia aktywacji procesu, T – temperatura, R – stała gazowa, natomiast k_0 to współczynnik przed wykładniczy.

W celu wyznaczenia parametrów krystalizacji badania przeprowadzono kalorymetryczne metodą DSC w zakresie 20 - 550 °C z prędkościami grzania 10, 15, 20, 30 oraz 40 °C/min. Do badań zostało pobranych 10 próbek z możliwie sąsiadujących ze sobą obszarów oraz posiadały masę kolejno 104,48, 109,52, 94,30, 106,58, 94,12 mg. Na krzywych DSC zauważyć można efekt relaksacji strukturalnej objawiającej się podniesieniem tła mające swój początek w temperaturze z zakresu 120 – 140 °C w zależności od prędkości grzania (Rys. 7-15a). Widocznym są także efekty cieplne pochodzące od procesu krystalizacji materiału. Aby przeprowadzić analizę temperatur charakterystycznych oraz entalpi efektów cieplnych krystalizacji, odcięto tło metodą van der Plaatsa (równanie 3). Otrzymane funkcje tła zaznaczono przerywanymi liniami na rysunku Rys. 7-15a. Wyznaczone temperatury wraz z entalpią zostały umieszczone w tabeli 7-1.

Tabela 7-1 Temperatury charakterystyczne oraz entalpia krystalizacji wyznaczone na podstawie krzywych DSC wykonanych przy różnej prędkości grzania.

Prędkość grzania	Masa próbki	Temperatura początku grzania	Temperatura piku	Temperatura końcowa	Entalpia	
					[J/g]	[kJ/mol]
[°C/min]	[mg]	[°C]	[°C]	[°C]		
10	104,48	280,2	337,3	371,2	3,30	0,35
15	109,52	283,0	340,8	377,5	3,75	0,40
20	94,30	272,0	343,7	379,9	4,60	0,49
30	106,58	288,8	350,0	385,3	3,77	0,40
40	94,12	294,2	355,3	392,7	3,80	0,41

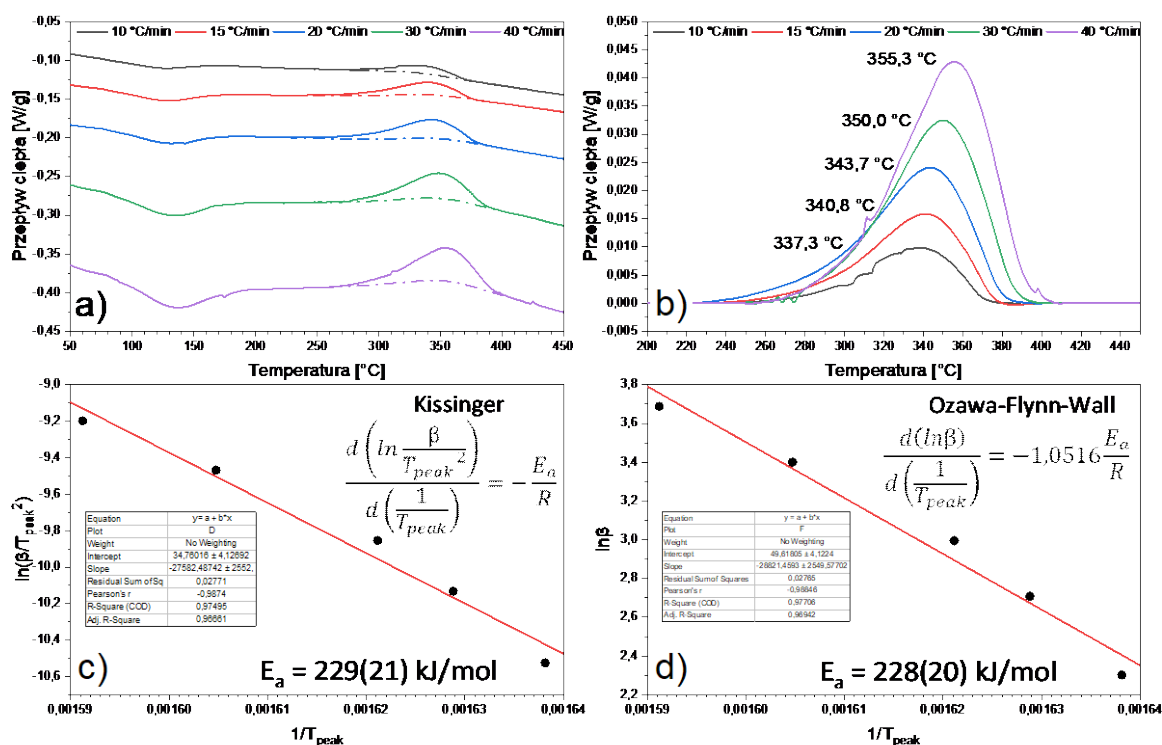
W celu wyznaczenia energii aktywacji krystalizacji wykorzystano metodę Kissingera [99]. Metoda ta wykorzystuje temperaturę piku efektów cieplnych T_{peak} określonych dla krzywych uzyskanych dla próbek tego samego materiału, przy użyciu różnych prędkości grzania β . Równanie Kissingera, które wyprowadzone zostało na podstawie równania i założeń Arrheniusa, dla przemian pierwszego rodzaju ma postać równania funkcji liniowej:

$$\ln \left[\frac{\beta}{T_{peak}^2} \right] = -\frac{E_a}{RT_{peak}} + \ln \left[\frac{k_0 R}{E} \right] \quad (6)$$

Gdzie E_a/R pełni rolę współczynnika kierunkowego. Po przeprowadzeniu regresji liniowej dla punktów eksperymentalnych wyznaczono, że $E_a = 229(21)$ kJ/mol, co zostało zaprezentowane na rysunku 4-15. Aby potwierdzić uzyskane wyniki E_a wyznaczono także na podstawie metody Ozawy-Flynn-Walla [100,101], opierającego się na równaniu funkcji liniowej:

$$\ln(\beta) = -1,0516 \frac{E_a}{RT} + C \quad (7)$$

w którym liczba -1,0516 wynika z przybliżenia Doyle'a [102], E_a także pełni rolę współczynnika kierunkowego, natomiast C jest wyrazem wolnym, który nie był brany pod uwagę podczas analizy. Wyznaczone tą metodą $E_a = 228(20)$ kJ/mol ma prawie identyczną od wartość jak wyznaczona metodą Kissingera.



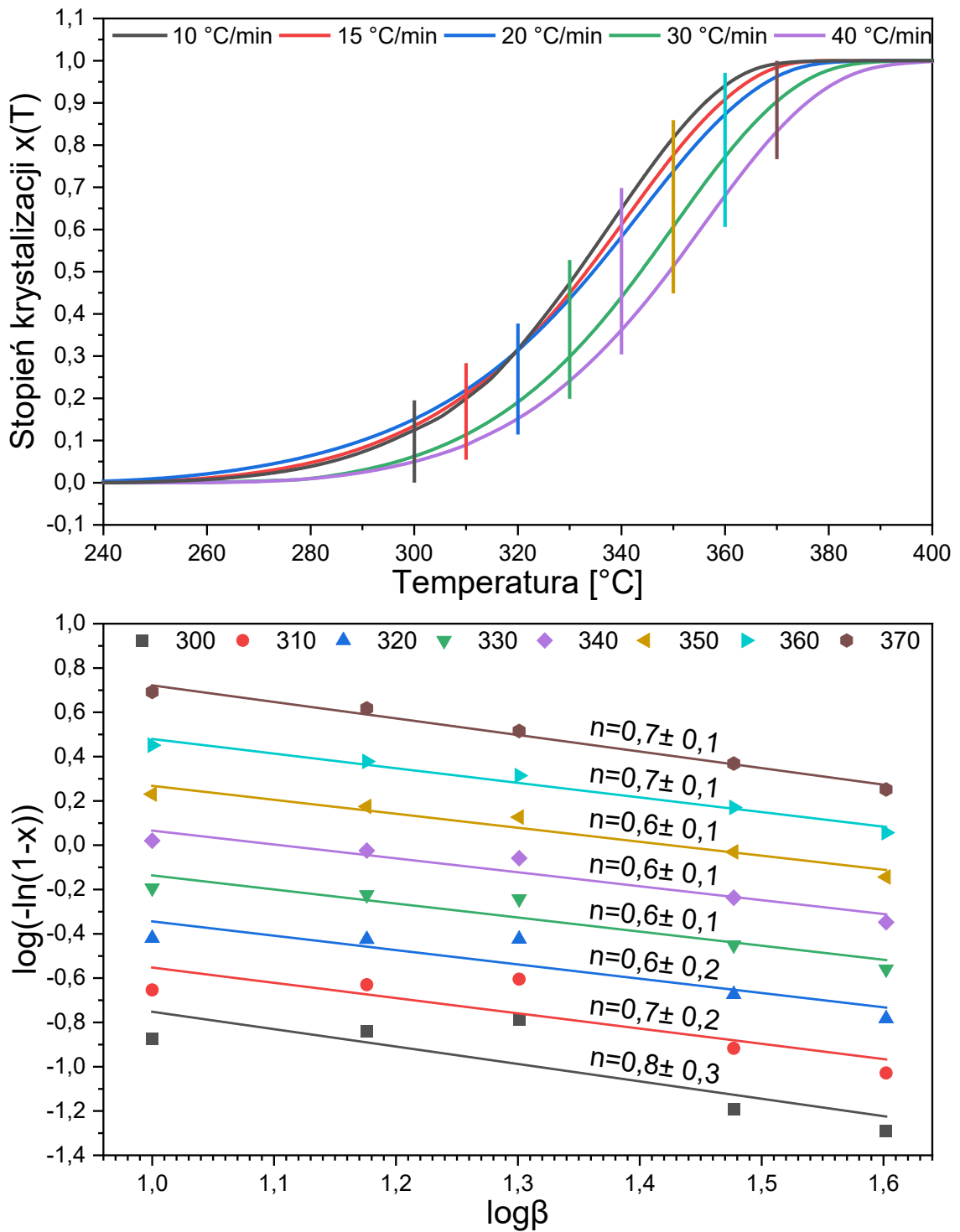
Rys. 7-15 Krzywe DSC zarejestrowane używając różnych prędkości grzania z zaznaczonym przerywaną linią tłem wyznaczonym metodą van der Paltsa (a) oraz krzywe DSC z zakresu zawierającego efekt cieplny krystalizacji z odjętym tłem i zaznaczonymi temperaturami pików T_{peak} (b). Wykresy c oraz d obrazują odpowiednio analizę danych metodami Kissingera oraz Ozawy-Flynn-Walla.

Zgodnie z pracą Ozawy możliwym jest wyznaczenie wykładnika Avramiego n poprzez analizę nieizotermicznych krzywych DSC. Zakładając, że stopień krystalizacji jest określony emisją ciepła, stopień krystalizacji w funkcji temperatury może zostać określony następującym wzorem [103,104]:

$$x(T) = \frac{\int_{T_0}^T \left(\frac{dH_c}{dT}\right) dT}{\int_{T_0}^{T_k} \left(\frac{dH_c}{dT}\right) dT} = \frac{A_T}{A} \quad (8)$$

gdzie T_0 oraz T_k oznaczają odpowiednio temperaturę początku i końca procesu krystalizacji, dH_c/dT – pojemność cieplną, natomiast A pole pod krzywą DSC od T_0 do T_k oraz A_T pole pod krzywą pomiędzy T_0 a kolejnymi temperaturami w zakresie krystalizacji T . Po uzyskaniu krzywych krystalizacji dla temperatur odczytano stopień krystalizacji z uzyskanych wykresów dla temperatur w przedziale 300 – 370 °C oraz wykreślono zgodnie ze wzorem (Rys. 7-16):

$$\log[-\ln(1-x)] = -n \log \beta + C \quad (9)$$



Rys. 7-16 Wykres stopnia procesu krystalizacji w funkcji temperatury z zaznaczonymi zakresami danych które użyto do analizy wykładnika Avramiego.

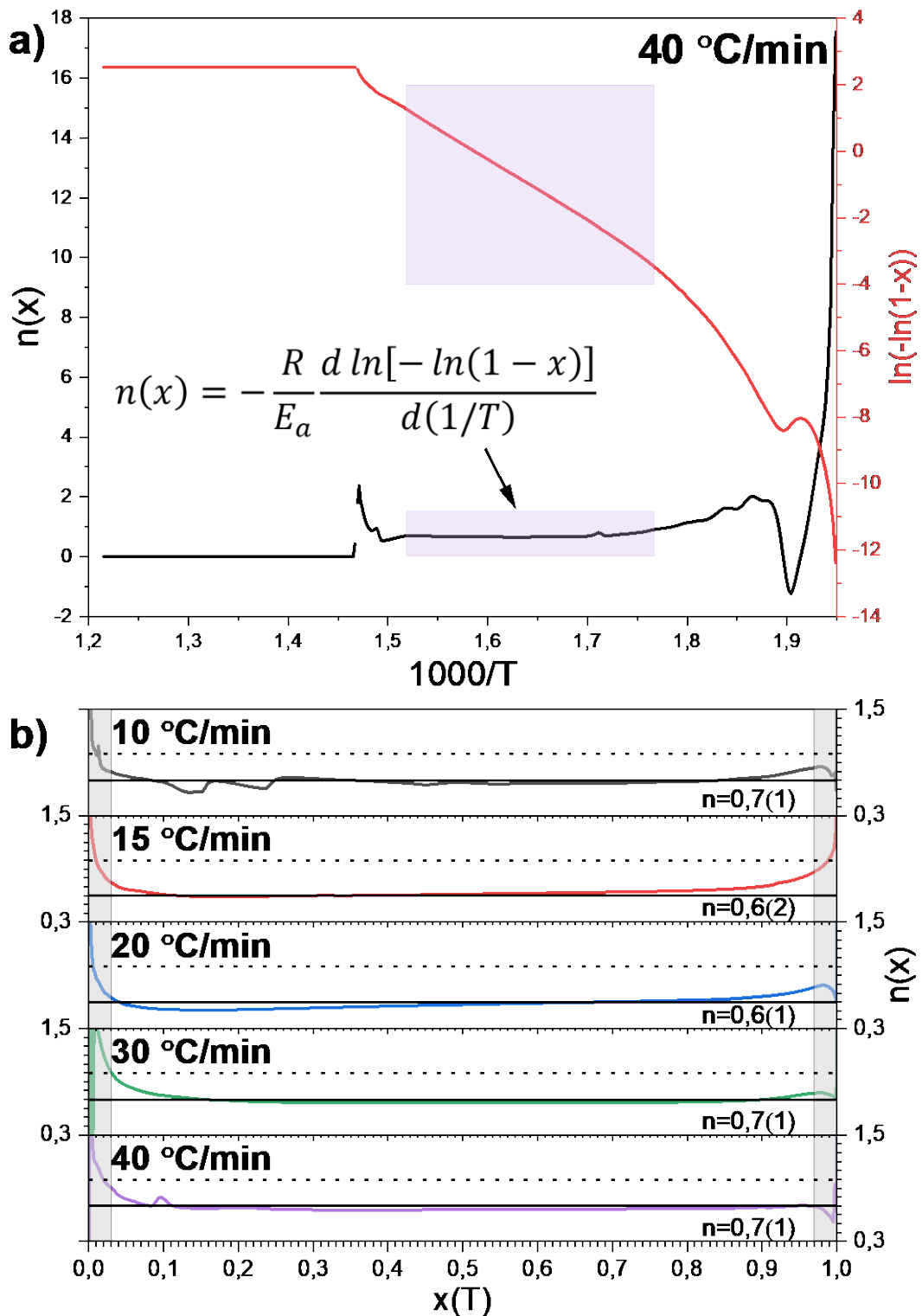
Uzyskane wartości wykładnika Avramiego oscylowały w przedziale od 0,6 do 0,8. Aby sprawdzić ewentualny wpływ prędkości grzania na temperaturowo lokalne zmiany wartości wykładnika Avramiego w trakcie krystalizacji, przeprowadzono analizę wynikającą bezpośrednio z równań Avramiego, która jest stosowana w przypadku analizy zmian mechanizmu krystalizacji szkielek metalicznych (Rys. 7-17a) [105–108]:

$$n(x) = -\frac{R}{E_a} \frac{d \ln[-\ln(1-x)]}{d(1/T)} \quad (10)$$

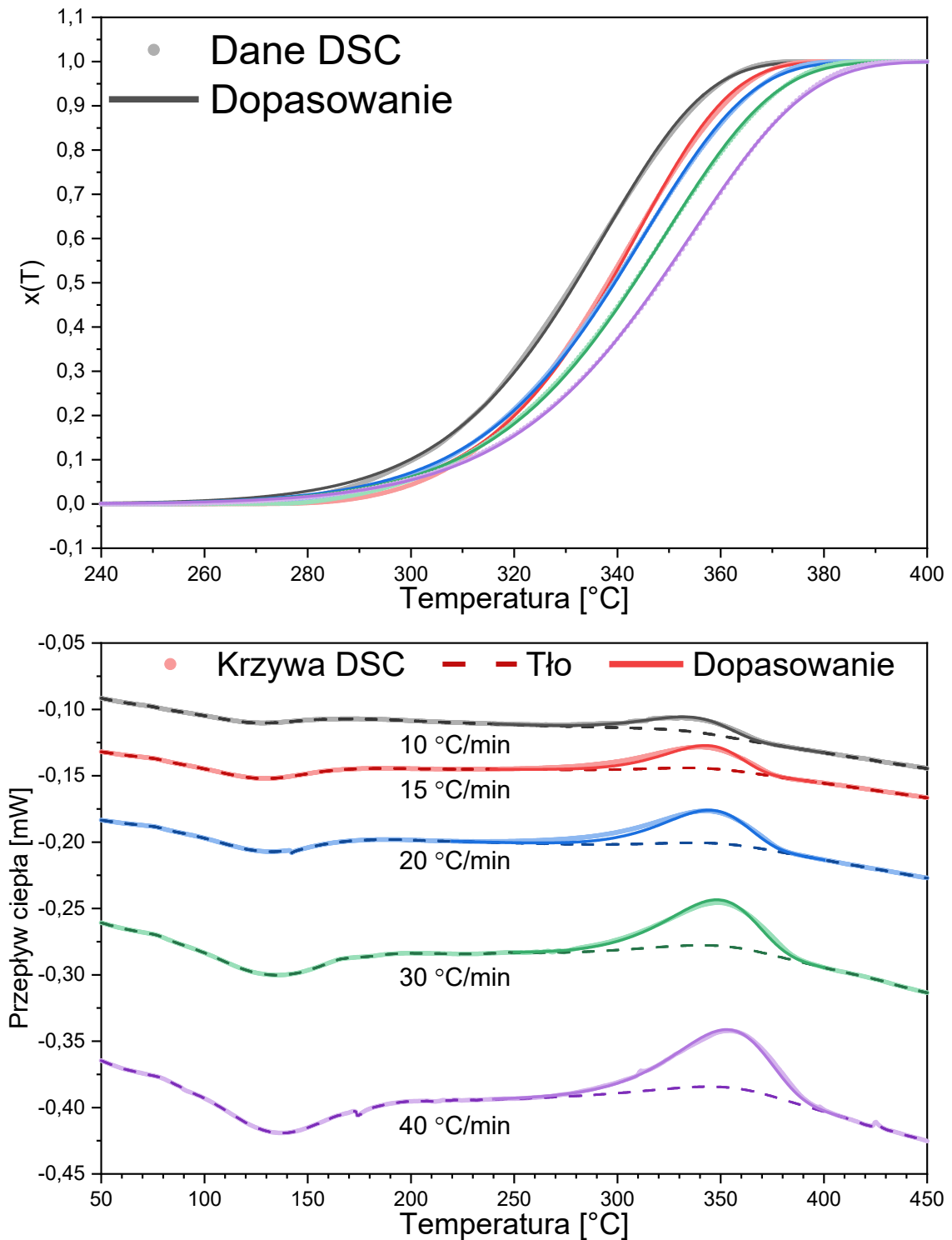
Wyniki analizy zostały zamieszczone na rysunek 7-17b. Ze względu na niepewności spowodowane odcięciem linii bazowej krzywych DSC podczas analizy wzięto pod uwagę jedynie obszar w przedziale $0,03 < x(T) < 0,97$. Dla wszystkich prędkości grzania zauważono, że wartość wykładnika Avramiego spadała na początku procesu krystalizacji, aż do jej ustabilizowania na poziomie 0,5 – 0,7 (w zależności od prędkości grzania). Podczas dalszego procesu krystalizacji dla prędkości grzania 10, 15 oraz 20 °C/min widoczny jest powolny, liniowy wzrost wartości wykładnika, czego nie obserwuje się dla analizy krzywych uzyskanych przy prędkościach grzania 30 oraz 40 °C/min w których jego wartość nie zmienia się po osiągnięciu $x(T) = 0,3$, aż do końcowych etapów procesu. Dla wszystkich prędkości grzania zauważyć można wzrost wartości n , których średnia wynosi 0,8 dla $x(T) = 0,97$.

Aby udokładnić oraz sprawdzić poprawność wyznaczonych wartości wykonano na ich podstawie dopasowanie równania Avramiego w funkcji temperatury do zmian stopnia krystaliczności $x(T)$, zakładając, że liniowa zmiana temperatury względem czasu jest sytuacją przybliżoną do serii krótkich wyzrażeń izotermicznych [109–111]. Podczas dopasowywania w pierwszym etapie udokładniono tylko parametry n oraz k_0 , natomiast w drugim do udokładniania dodano także parametr E_a . Pierwsza pochodna dopasowanej funkcji, przemnożona przez zmiany entalpi w czasie pozwala na odwzorowanie kształtu oraz intensywności symulowanego efektu cieplnego [112]. Wyniki tej symulacji zostały zaprezentowane na rysunku 7-18 i zapisane w tabeli 7-2.

Należy wspomnieć, że wykonane symulacje zakładają niezmiennosc parametrów w trakcie trwania procesu krystalizacji, dlatego też należy traktować je jako wartości uśrednione dla całego procesu. Dodatkowo, wyznaczony współczynnik przed wykładniczy k_0 został wyznaczony w warunkach nie-izotermicznych, dlatego nie ma zastosowania przy analizowaniu krystalizacji w warunkach izotermicznych.



Rys. 7-17 Sposób wyznaczenia krzywej zmian wykładnika Avramiego n (a) oraz wykresy obrazujące zależność $n(x)$ wraz ze średnią wartością \bar{n} w obszarze analizy (b). Obszary wykluczone z analizy zostały zaznaczone szarym kolorem.



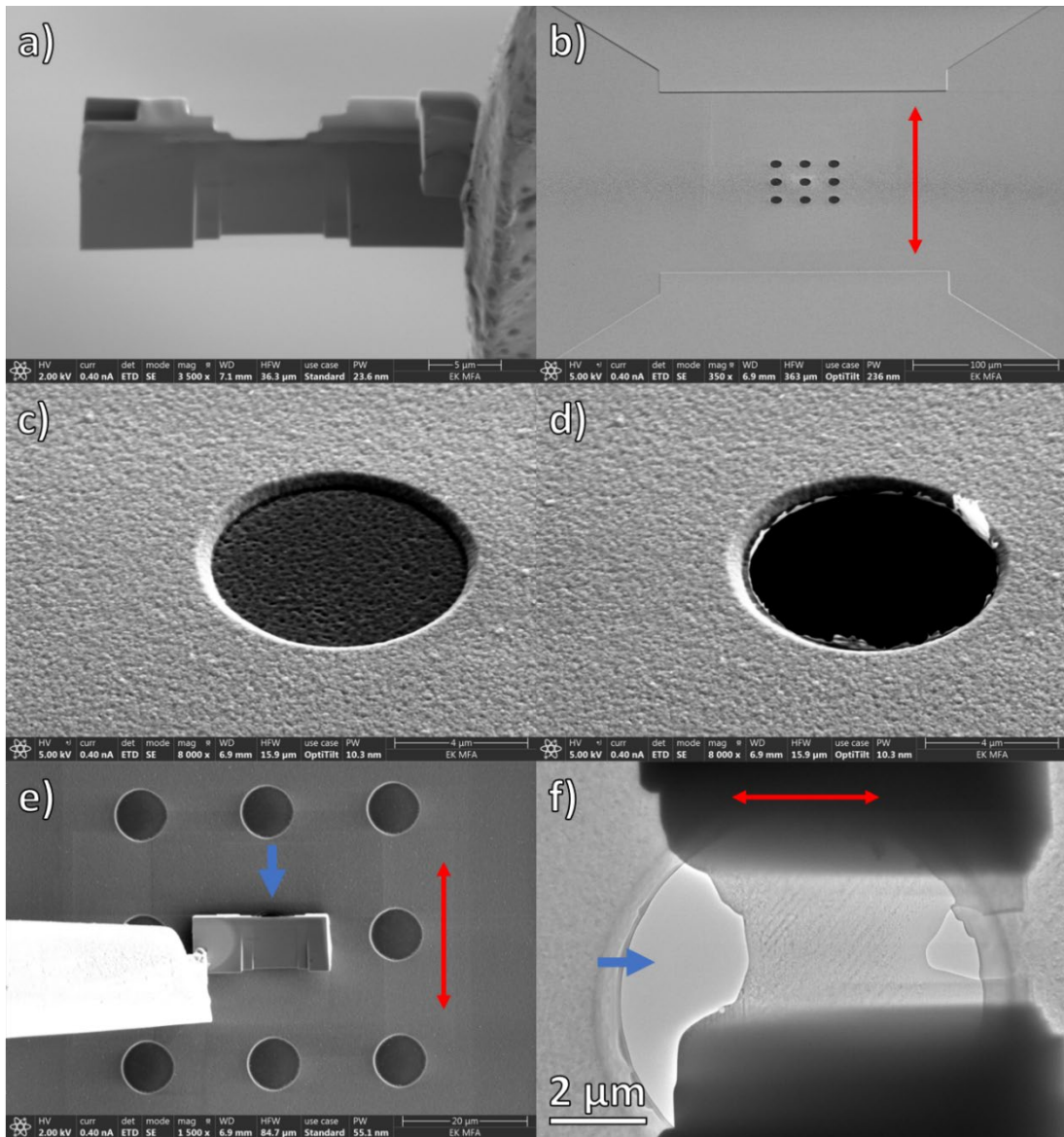
Rys. 7-18 Zestawienie dopasowania równania Avramiego do krzywych stopnia krystalizacji uzyskanych dla różnych prędkości grzania (a), wraz z zestawieniem pochodnej symulowanej funkcji do danych eksperymentalnej.

Tabela 7-2 Parametry procesu krystalizacji, uzyskane podczas dopasowania równania Avramiego do danych eksperymentalnych wraz z parametrem dopasowania χ^2 .

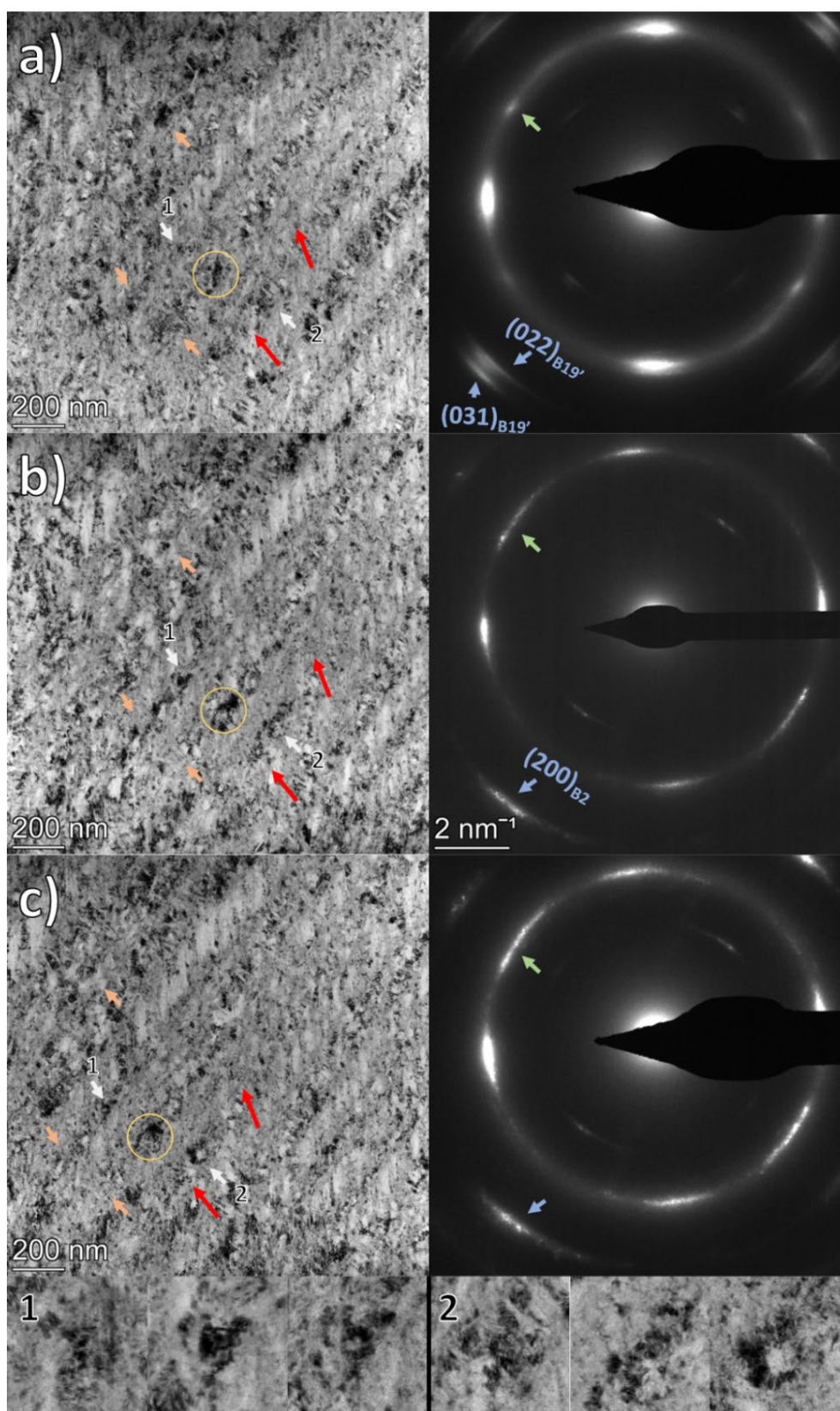
Prędkość grzania	n	k_0	E_a	χ^2
[°C/min]	[a.u.]	[s ⁻¹ · 10 ¹⁹]	[kJ/mol]	[a.u.]
10	0,741(2)	2,9(2)	227,9(4)	4,75 · 10 ⁻⁵
15	0,809(3)	1,8(2)	227,9(5)	7,65 · 10 ⁻⁵
20	0,728(2)	1,6(1)	227,9(3)	1,80 · 10 ⁻⁵
30	0,712(3)	1,2(2)	227,9(6)	4,49 · 10 ⁻⁵
40	0,682(1)	0,8(6)	227,9(4)	0,99 · 10 ⁻⁵

7.3. Obserwacje TEM procesu krystalizacji podczas grzania *in-situ*

Aby dobrze poznać mechanizmy krystalizacji badanego materiału, należy przeprowadzić bezpośrednie obserwacje struktury w trakcie trwania procesu. W tym celu wykonano obserwacje TEM próbki 40WK podczas grzania *in-situ*. Do grzania użyto przystawki Protochips Fusion, która wymaga preparatyki próbek metodą skupionej wiązki jonów (ang. *focused ion beam* FIB). W tym celu wykonano zgląd metalograficzny próbki 40WK od strony powierzchni walcowanej oraz wycięto lamelę. Lamela będąca na manipulatorze, została poddana wstępnemu ścienianiu tylko w jej centralnej części, aby uzyskać kształt „stołu” (Rys. 7-19). Następnie w chipie będącym wymiennym elementem przystawki, wycięto warstwę węglową ze środkowego otworu obserwacyjnego, po czym umieszczono próbkę w tym obszarze oraz zabezpieczono poprzez naparowanie platyny pomiędzy próbką a chipem oraz odcięto manipulator. Lamela została ustawiona w taki sposób, aby następne procedury ścieniania nie naruszyły układu elektrycznego chipu. W kolejnym kroku ścieniono finalnie próbkę, co było możliwe dzięki wyprofilowanemu wcześniej kształtowi „stołu”. Chip został następnie zamontowany na uchwycie oraz zamontowany w TEM.



Rys. 7-19 Preparatyka próbki 40WK metodą FIB: a) formowanie kształtu stołu oraz wstępne ścienienie próbki na manipulatorze, b) obraz chipu przed umieszczeniem próbki wraz z zaznaczonym czerwonym strzałką układem grzewczym chipu, c) oraz d) wycięcie warstwy węglowej okna obserwacyjnego, e) umiejscowienie próbki na chipie wraz z zaznaczonym niebieską strzałką kierunkiem natarcia wiązki jonów, f) obraz poglądowy TEM lameli przygotowanej do obserwacji.

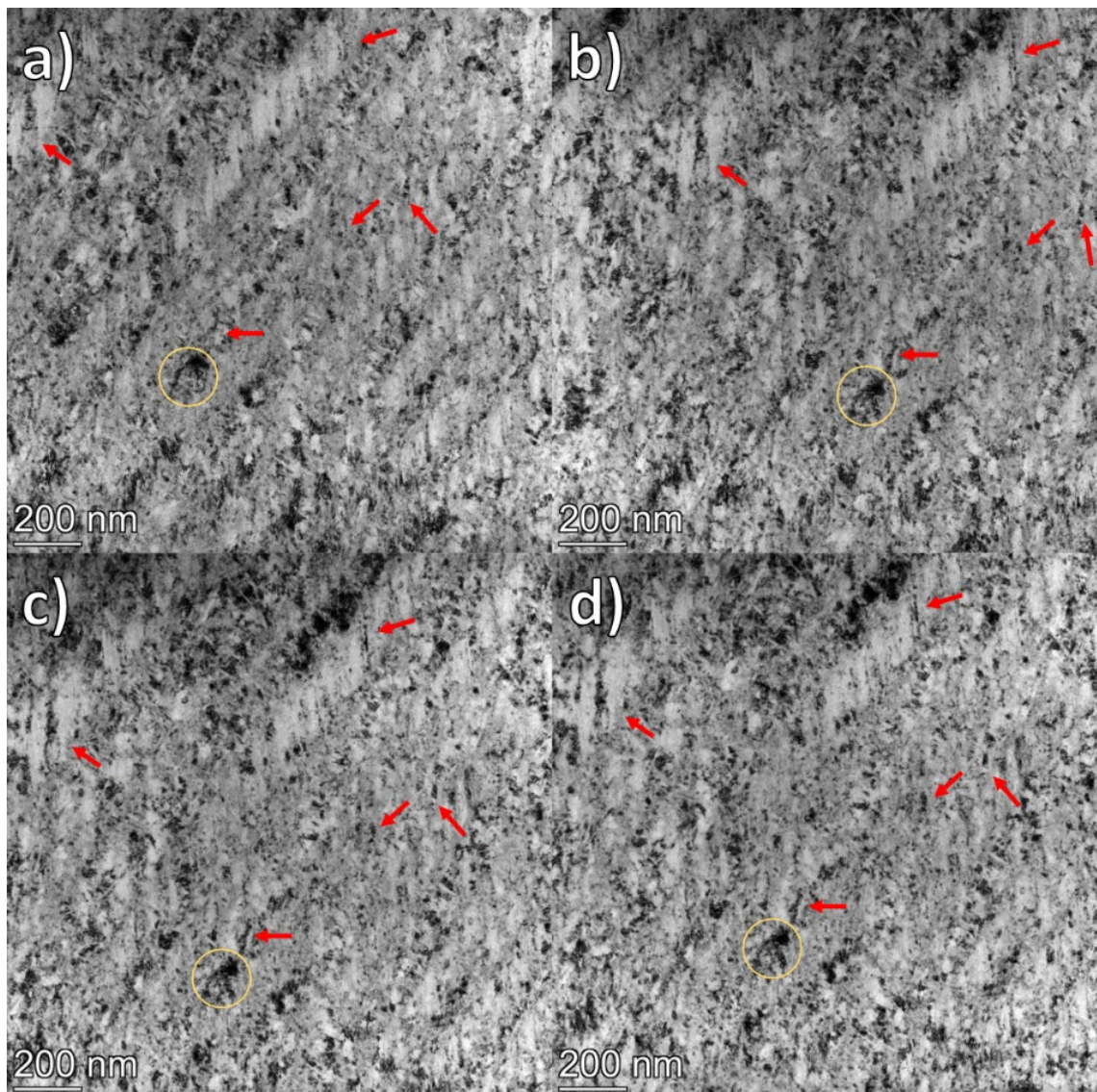


Rys. 7-20 Zmiany struktury próbki 40WK w trakcie procesu relaksacji po a) 0, b) 5, c) 20 minutach wyżarzania w 250 °C. Obszar zaznaczony żółtym okręgiem pokazuje punkt odniesienia.

Wstępne obserwacje próbki 40WK wykazały, że preparatyka nie wpłynęła znacząco na strukturę. Na podstawie obserwacji struktury deformacyjnej zaprezentowanej w podrozdziale 7.1.3 wywnioskowano, że obszar obserwacji pochodził z obszaru śródziarnowego materiału pierwotnego. Widoczne są silnie zdefektowane bliźniaki odkształcenia otoczone przez obszary amorficzne. Zaobserwowano również nanokrystaliny zawarte w amorficznej osnowie. Obrazy dyfrakcyjne analizowanego obszaru wykazały obecność faz B2 oraz B19'.

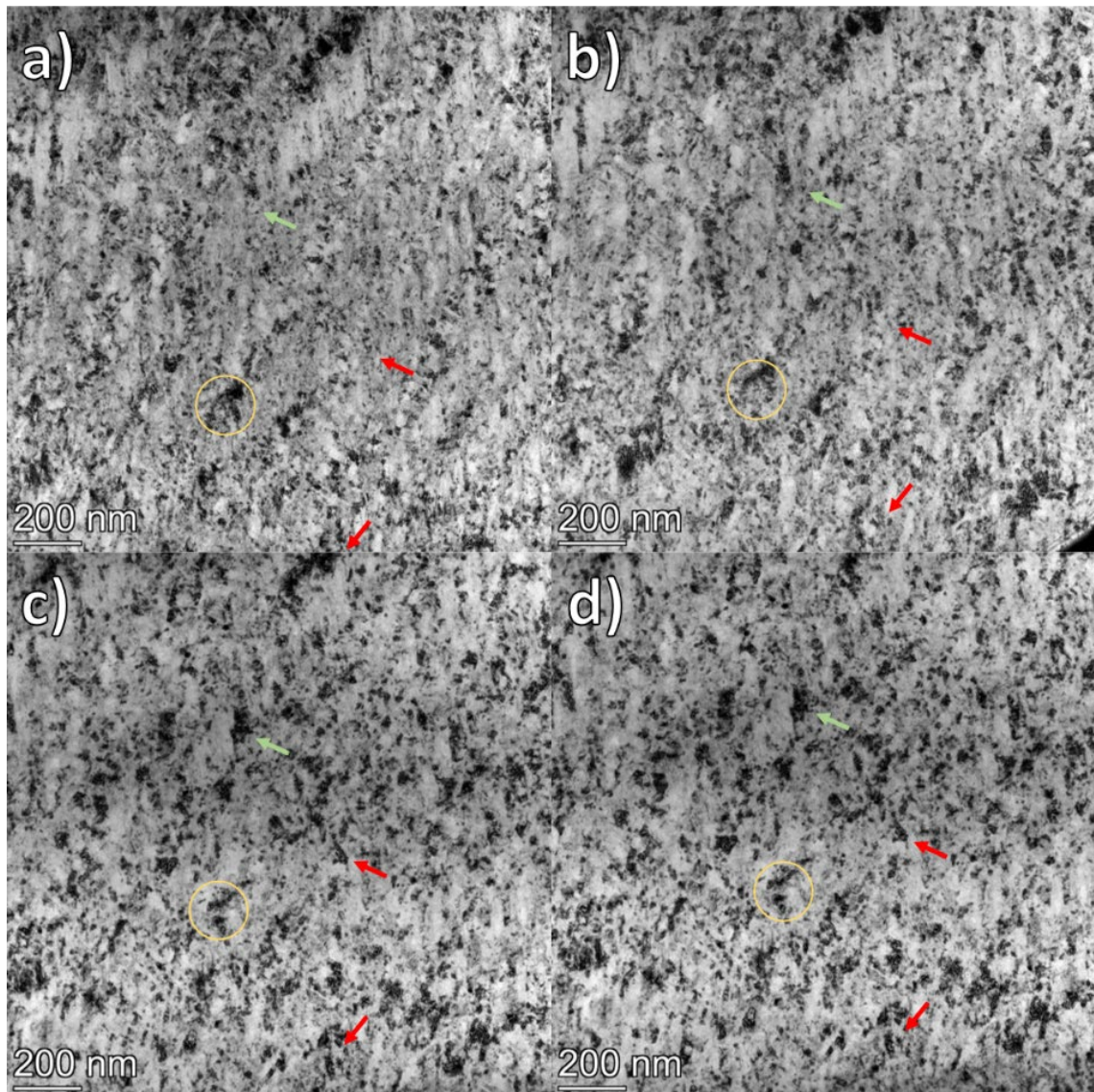
Aby zaobserwować zmiany spowodowane relaksacją strukturalną próbkę podgrzewano *in-situ* w 250 °C przez 20 minut (Rys. 7-20). Temperaturę wybrano na podstawie krzywych DSC próbki 40WK, jako punkt występujący bezpośrednio przed krystalizacją. Po 5 minutach zaobserwowano, znacznie większą ilość krystalitów oraz uwyrażnienie się granic pomiędzy obszarami krystalicznymi oraz amorficznymi (zaznaczone na obrazach czerwonymi strzałkami). Zaobserwowano, że duża część silnie zdefektowanych obszarów została rozdrobniona na mniejsze krystaliny (pomarańczowe strzałki). Niektóre krystaliny po rozdrobnieniu podlegały następnie częściowej koalescencji (obszar 2). Widoczne są także obszary, w których komórki dyslokacyjne podlegają częściowej koalescencji, a następnie rozpadowi na mniejsze krystaliny poprzez wzrost bardziej preferowanych wariantów krystalograficznych (obszar 1). Na obrazach dyfrakcyjnych można także zauważyć zmianę składu fazowego, gdzie już na wczesnych etapach relaksacji następuje zanik refleksów fazy martenzytycznej $(022)_{B19'}$ oraz $(031)_{B19'}$ na rzecz refleksu fazy macierzystej $(200)_{B2}$. Dodatkowo kąt dezorientacji krystalitów znacznie się zmienia, co wywnioskowano po częściowym ujednorodnieniu intensywności refleksów $(110)_{B2}$ wokół pierścieni dyfrakcyjnych.

Aby zbadać wczesny etap procesu krystalizacji wykonano obserwacje w temperaturze 300 °C przez 20 minut (Rys. 7-21). Zaobserwować można powolny, równoosiowy wzrost krystalitów osadzonych w amorficznej osnowie. Dodatkowo zauważyć można, że krystaliny umieszczone pomiędzy pierwotnymi bliźniakami odkształcenia na samym początku charakteryzowały się równoosiowym wzrostem, jednak wraz z czasem ulegały wzajemnej koalescencji oraz dalszemu jednoosiowemu wzrostowi wzdłuż granic bliźniaczych (czerwone strzałki). Warto zauważyć, że większość zrekrystalizowanych komórek dyslokacyjnych podobnie jak krystaliny posiada wydłużony jednoosiowo kształt. Po zakończeniu wygrzewania, w mikrostrukturze dalej są widoczne obszary amorficzne, co potwierdzają obrazy dyfrakcyjne.



Rys. 7-21 Zmiany struktury próbki 40WK w początkowych etapach krystalizacji po a) 0, b) 8, c) 16, d) 20 minutach wyżarzania w 300 °C. Obszar zaznaczony żółtym okręgiem pokazuje punkt odniesienia.

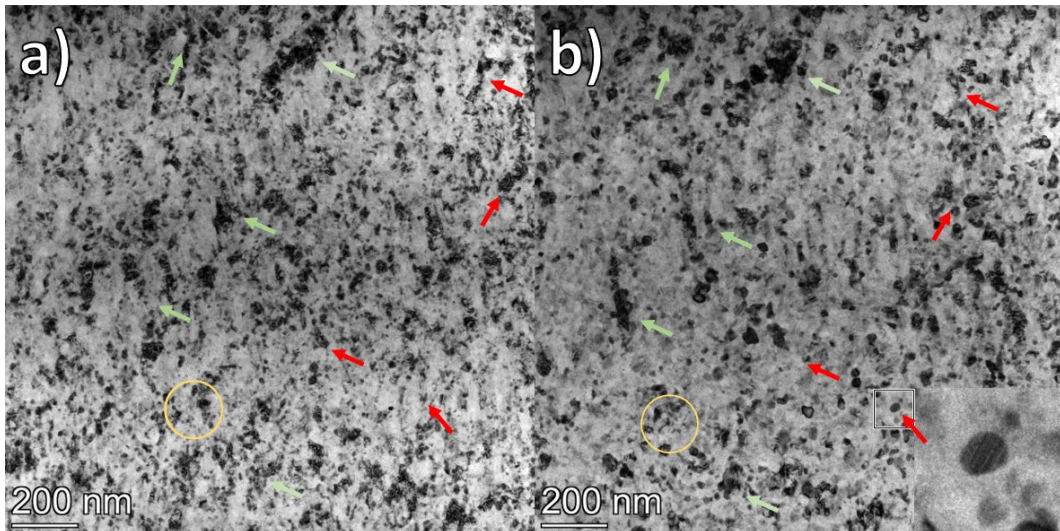
Obserwacje kolejnego etapu krystalizacji wykonano w temperaturze 380 °C w trakcie 10 minut (Rys. 7-22). W początkowych fazach tego etapu, podobnie jak w poprzednim wzrost krystalitów był zdominowany poprzez jednoosiowy charakter oraz koalescencję (czerwone strzałki). Jednakże wraz z trwaniem eksperymentu, zauważalnym jest stopniowa zmiana charakteru wzrostu na równoosiowy (zielone strzałki), a także wzmożony, równoosiowy rozrost krystalitów zanurzonych w dużych amorficznych obszarach, których rozrost do tej pory był znikomy. Po zakończeniu wygrzewania w strukturze nie zaobserwowano obszarów amorficznych.



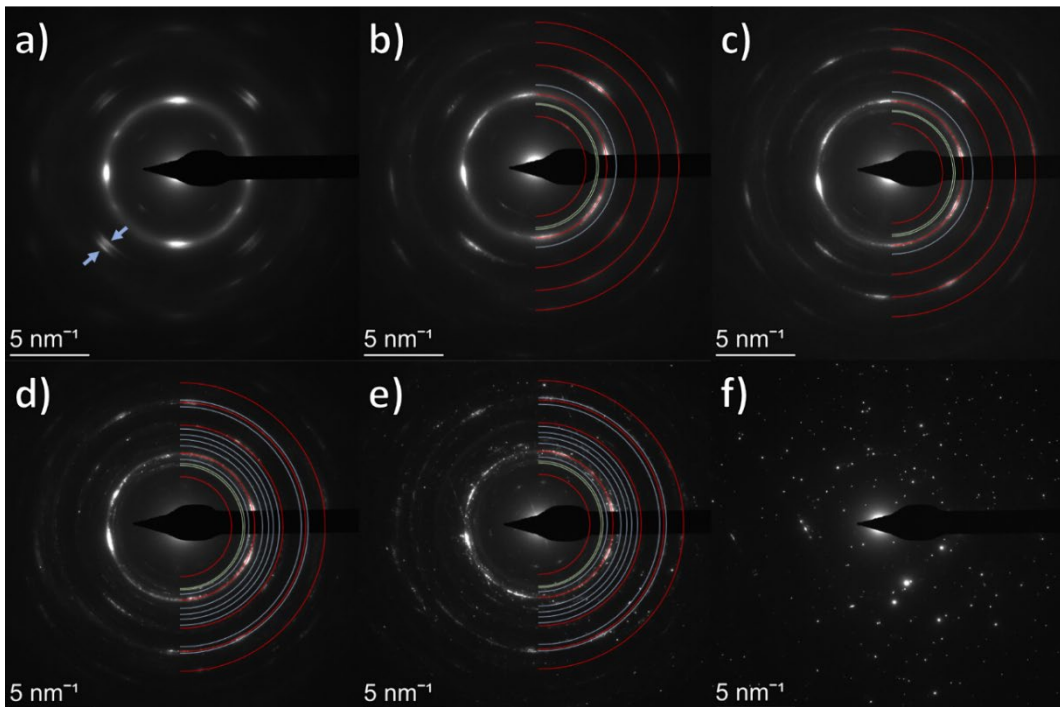
Rys. 7-22 Zmiany struktury próbki 40WK w trakcie procesu krystalizacji po a) 0, b) 3, c) 6, d) 10 minutach wyżarzania w 380 °C. Obszar zaznaczony żółtym okręgiem pokazuje punkt odniesienia.

Końcowe etapy krystalizacji oraz rozrost ziarna zostały zaobserwowane podczas grzania próbki w 500 °C w czasie 2 minut (Rys. 7-23). Zastosowanie tak wysokiej względem temperatury końca temperatury krystalizacji spowodowało gwałtowny rozrost krystalitów. Zaobserwowano, że krystality które w swoim bezpośrednim otoczeniu sąsiadowały z krystalitami o podobnej orientacji krystalograficznej, formowały zespół równoosiowych podziarn, które następnie ulegały koalescencji (obszary zaznaczone zielonymi strzałkami). Zespoły te często występowały w obszarach granic bliźniaczych pierwotnej struktury i przyjmowały wydłużony kształt. Widocznym jest jednak, że dominująca część krystalitów wrosła równoosiowo formując ziarna

o wymiarach nanometrycznych (obszary zaznaczone czerwonymi strzałkami). Warty odnotowania jest fakt, że niektóre z ziaren o wymiarach mniejszych niż 60 nm znajdują się w stanie martenzytycznym. Próbki następnie zostały poddane kolejnemu wyżarzaniu w 500°C przez 5 minut, a także 800°C przez 35 minut, w trakcie którego zaobserwowano jedynie dalszy rozrost ziaren.



Rys. 7-23 Zmiany struktury próbki 40WK w końcowych etapach krystalizacji po a) 0, b) 2 minutach wyżarzania w 500 °C. Obszar zaznaczony żółtym okręgiem pokazuje punkt odniesienia.



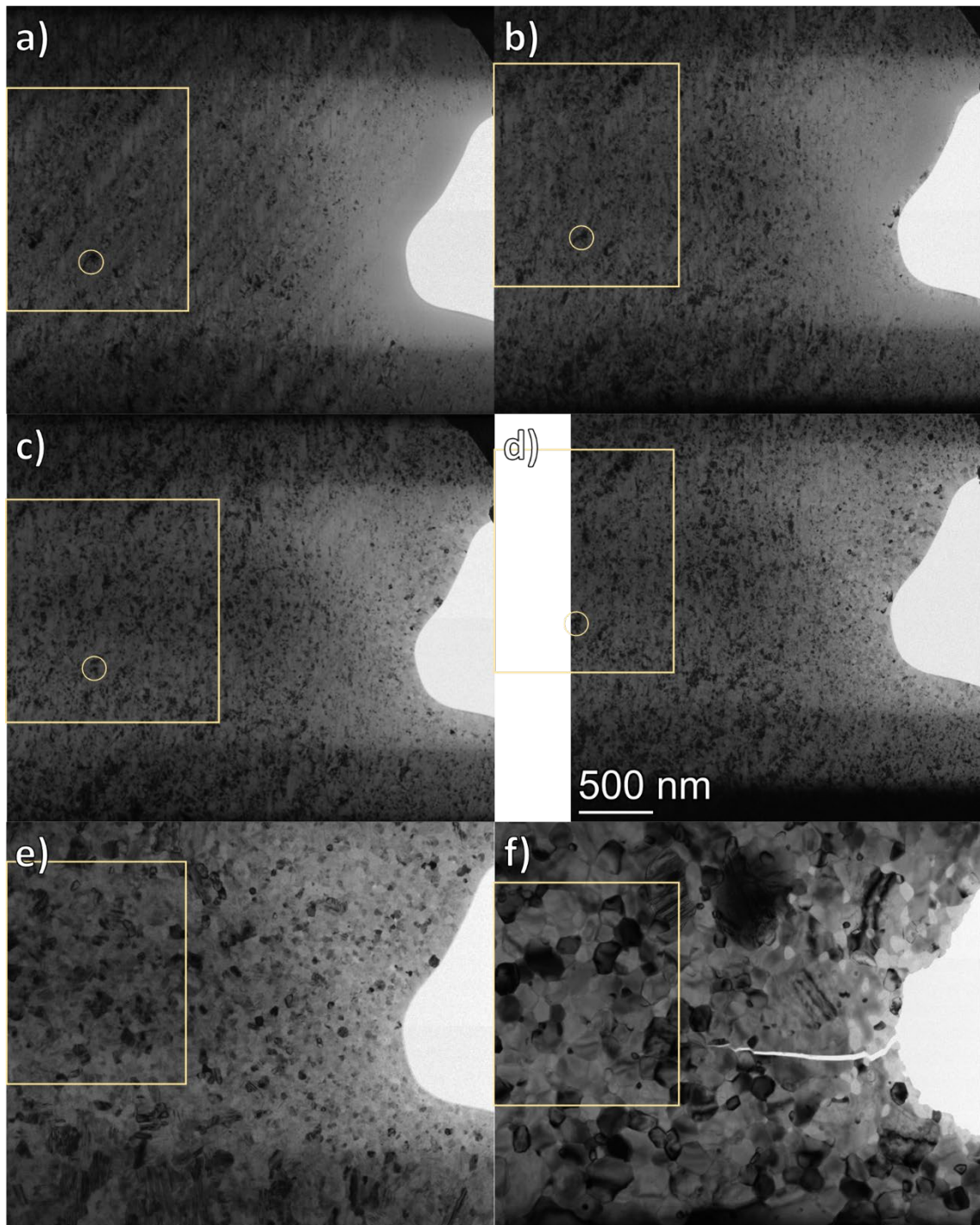
Rys. 7-24 Obrazy dyfrakcyjne obszaru obserwacji a) bez obróbki termicznej oraz po wyżarzaniu w temperaturze b) 250 °C, c) 300 °C, d) 380 °C, e) 500 °C i f) 800 °C. Czerwonym kolorem zaznaczono pierścienie dyfrakcyjne pochodzące od fazy B2, zielonym od fazy R, niebieskim od fazy B19'.

Obrazy dyfrakcyjne wykonane po każdym z poszczególnych etapów eksperymentu zostały zamieszczone na rysunku 7-24. Wykonane zostały one w taki sposób aby przestona dyfrakcyjna obejmowała w całości obszar dotychczasowej analizy. Na obrazach widać pojawienie się fazy martenzytycznej B19' po wyżarzaniu w 380 °C, a także w 500 °C. Widoczna jest tekstura krystalograficzna, która nie zanika wraz z postępującą krystalizacją próbki. Tekstura ta zaczęła zanikać po zakończeniu procesu krystalizacji w trakcie dynamicznego wzrostu ziaren podczas grzania w 500 °C. Można zauważyć także, że wraz z postępującą krystalizacją, a co za tym idzie, ze stopniowym zanikiem pierścienia rozpraszania spowodowanego przez amorficzną osnowę w jego miejscu pojawiały się nowe refleksy równomiernie rozdystrybuowane wzdłuż tego pierścienia. Refleksy te pochodzą od krystalitów wzrastających kosztem amorficznej osnowy, które nie posiadały uprzywilejowanej orientacji krystalograficznej.

Po każdym etapie grzania wykonano także obserwacje w jasnym polu widzenia zawierające znacznie szerszy obraz struktury (Rys. 7-25). Na obrazach zaobserwować można duże obszary amorficzne zlokalizowane przy krawędzi lameli. Obszar ten nie jest wynikiem obróbki plastycznej, a amorfizacji materiału spowodowanej trawieniem jonami galu podczas preparatyki lameli, co jest dobrze udokumentowanym artefaktem metody FIB [113,114]. Nie mniej w trakcie wczesnych etapów krystalizacji zauważyć można powierzchniową krystalizację tego obszaru wzdłuż krawędzi lameli. Dodatkowo stwierdzono, że wielkość ziarna dla cieńszych obszarów lameli jest zdecydowanie mniejsza w porównaniu z obszarami grubszymi występującymi w jej centralnej, a także górnej i dolnej części, co najlepiej jest widoczne na mikrografii materiału po wygrzewaniu w 500°C przez 5 minut. Ze względu na te obserwacje oraz fakt, iż lamela może być traktowana w stosunku do litego materiału jako obiekt dwuwymiarowy nie analizowano szybkości wzrostu krystalitów oraz ziaren.

Widocznym jest także, że wraz z gwałtownym rozrostem ziarna w 800°C przez 30 minut doszło do pęknięcia lameli wzdłuż granic ziaren, a większość z nich znajduje się w fazie macierzystej, co jest odmienne w porównaniu z strukturą próbki po wyżarzaniu w 500°C przez 5 minut, gdzie widoczne jest duże nagromadzenie ziaren fazy martenzytycznych na górnej i dolnej krawędzi próbki. Jest to spowodowane dużymi naprężeniami spowodowanymi w próbce poprzez zmiany kształtu ziaren i objętości lameli. Zmiany te powodowały naprężenia rozciągające działające w poprzek próbki, co finalnie doprowadziło do jej pęknięcia. Dlatego też nie można stwierdzić, czy faza martenzytyczna zaobserwowana na obrazach dyfrakcyjnych, jest wynikiem przemian aktywowanych cieplnie poprzez schłodzenie skryształizowanej struktury do temperatury

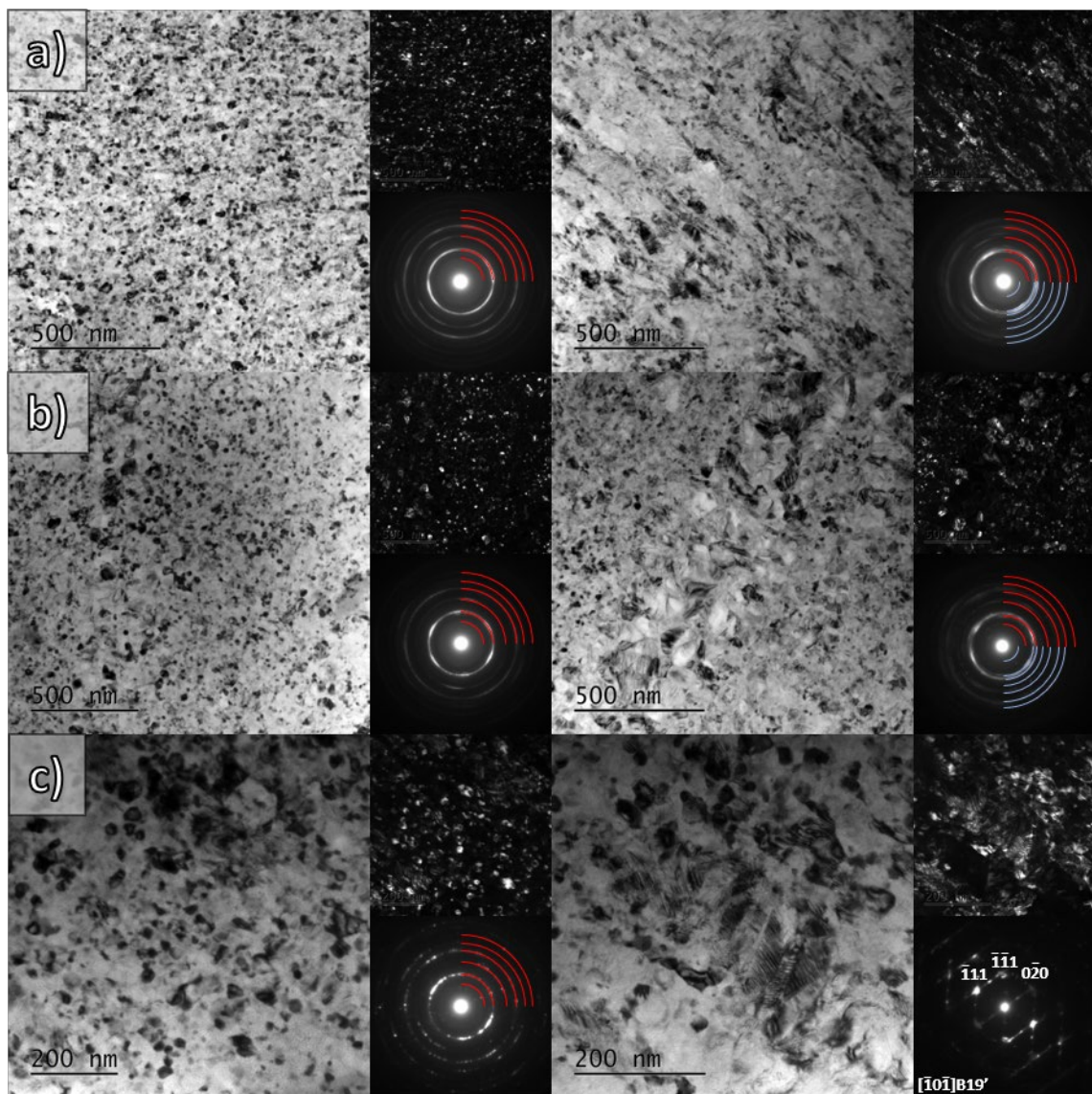
pokojoyej, czy też indukowanych naprężeniem spowodowanym przez skurcz lameli w wyniku krystalizacji materiału.



Rys. 7-25 Mikrografie jasnego pola widzenia w mniejszym powiększeniu obrazujące zmiany strukturalne zachodzące w połowie lameli po wyżarzaniu w temperaturze a) 250 °C, b) 300 °C, c) 380 °C, d) 500 °C (przez 2 minuty), e) 500 °C (przez 5 minut), f) 800 °C. Żółtymi prostokątami zaznaczono obszary wcześniej poddane analizie.

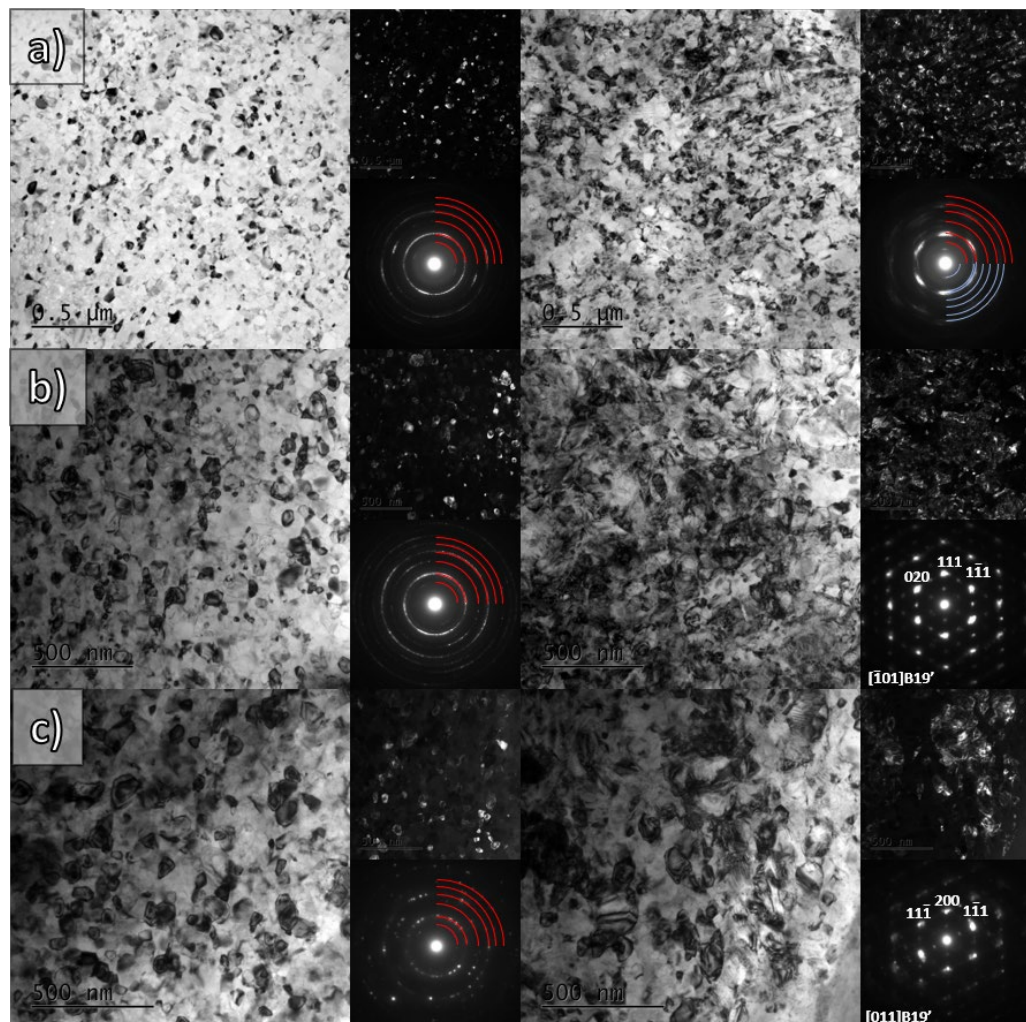
7.4. Wpływ temperatury wyżarzania na strukturę materiału kriowalcowanego

Zgodnie z analizą badań zawartych w poprzednim podrozdziale widocznym jest, że mechanizm wzrostu ziaren jest zdecydowanie odmienny od wzrostu krystalitów w trakcie procesu krystalizacji. Dlatego też zasadnym jest zbadanie struktury materiału po wyżarzaniu w różnych czasach. W tym celu próbkę 40WK podzielono na 9 części bezpośrednio po kriowalcowaniu, a następnie każdy z nich wyżarzone w temperaturach 350, 400 oraz 450 °C przez 15, 60 oraz 240 minut.



Rys. 7-26 Obrazy struktury próbek 40WK poddanych wyżarzaniu rekrytalizacyjnemu w temperaturze 350 °C przez a) 15, b) 60 oraz c) 240 minut.

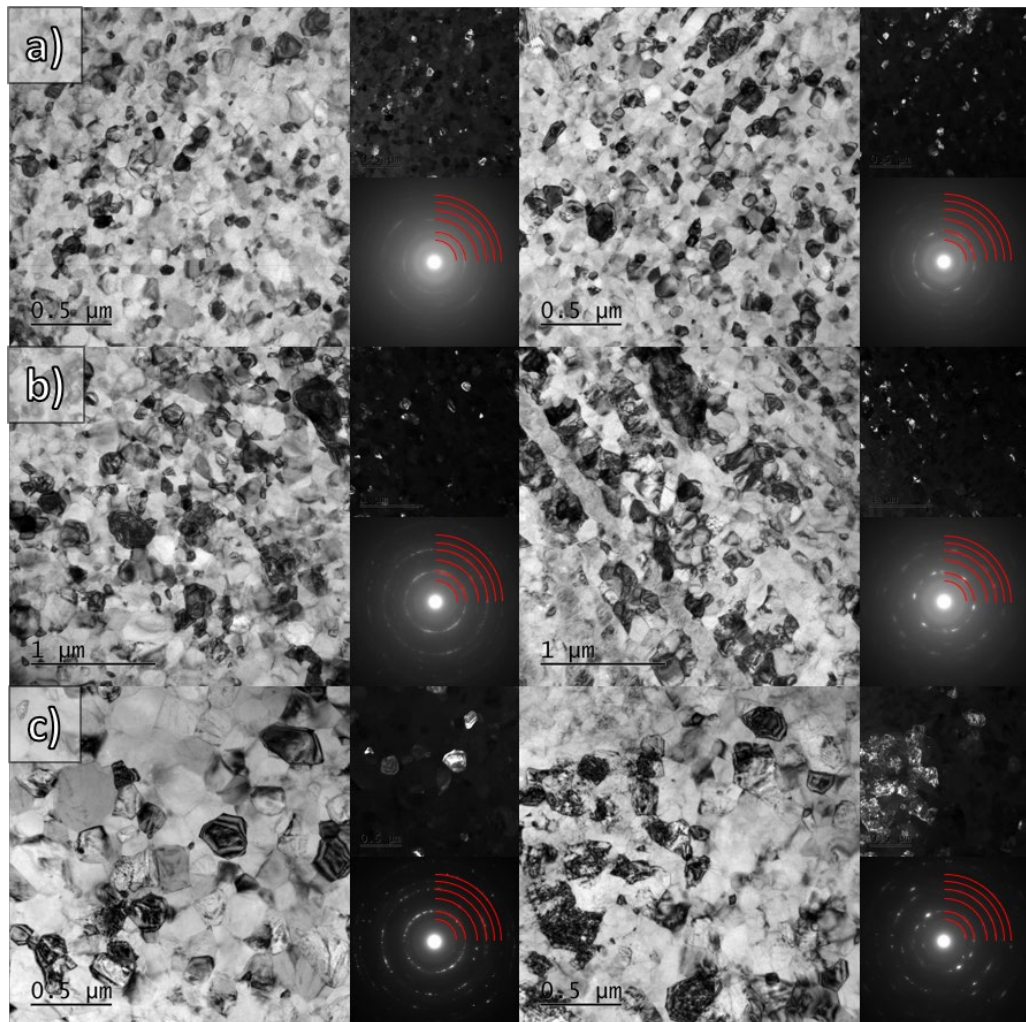
Struktura próbek po wyżarzaniu w 350°C złożona jest w większości z nanometrycznych ziaren o kształcie równoosiowym (Rys. 7-26). Na podstawie obrazów dyfrakcyjnych stwierdzono, iż są to ziarna fazy macierzystej B2 nieprzejawiające uprzywilejowanej orientacji krystalograficznej. Zaobserwowano także obszary, w których widoczne są nie w pełni zrekrystalizowane ziarna o jednoosiowo wydłużonym kształcie. Obszary te złożone są z ziaren faz macierzystej B2 oraz martenzytycznej B19'. Obrazy dyfrakcyjne tych ziaren ukazują teksturę krystalograficzną, a nawet monokrystaliczny charakter niektórych podziarn. W próbce wyżarzonej w 350°C przez 60 minut, zaobserwowano pasmo równoosiowych, zrekrystalizowanych ziaren o rozmiarach znacznie przekraczających 100 nm. Na podstawie analizy procesu krystalizacji wywnioskowano, że to pasmo ziaren powstało w obszarach szerokich kanałów amorficznych będących wynikiem nakładania się dyslokacji.



Rys. 7-27 Obrazy struktury próbek 40WK poddanych wyżarzaniu rekrytalizacyjnemu w temperaturze 400 °C przez a) 15, b) 60 oraz c) 240 minut.

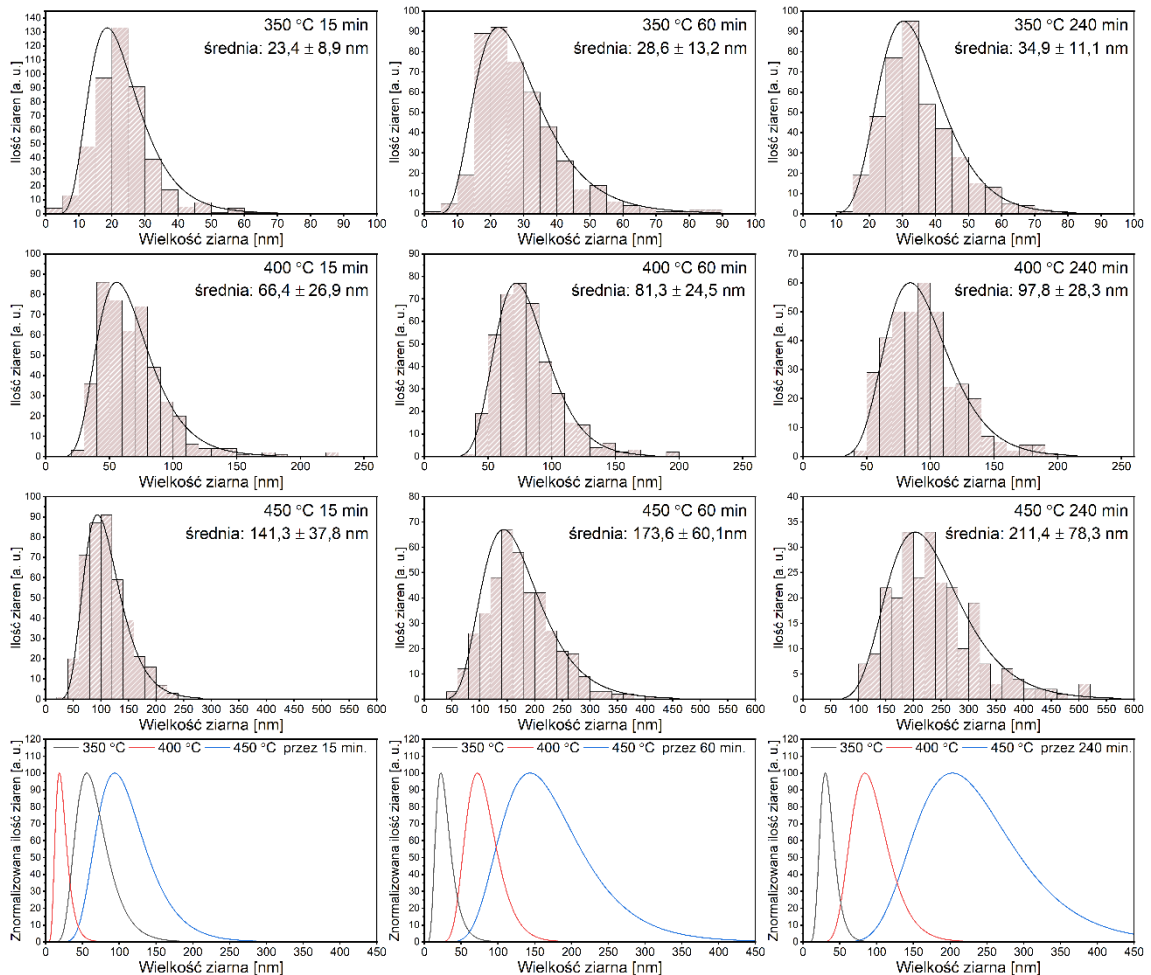
Próbki wyżarzane w 400 °C przedstawiają bardzo podobną strukturę, jednakże jej ziarna posiadają większy rozmiar (Rys. 7-27). Podobnie jak w przypadku próbek wyżarzanych w 350 °C widoczne są także stekstrowane obszary, w których podziarna charakteryzowały się znacznie większym rozmiarem w porównaniu z pozostałymi częściami struktury.

Widocznym jest, że pod wpływem temperatury 450 °C ziarna uległy gwałtownemu rozrostowi (Rys. 7-28). Ich kształt podobnie jak w poprzednich przypadkach był w większości równoosiowy. Widocznym jest jednak, że w niektórych obszarach ułożone są one wzdłuż pasm deformacyjnych. Podczas obserwacji zauważono, że obszary o uprzywilejowanej orientacji krystalograficznej występowały zdecydowanie rzadziej. Obrazy dyfrakcyjne zarejestrowane dla tych próbek przedstawiały obecność jedynie fazy macierzystej B2.



Rys. 7-28 Obrazy struktury próbek 40WK poddanych wyżarzaniu rekrytalizacyjnemu w temperaturze 450 °C przez a) 15, b) 60 oraz c) 240 minut.

W celu analizy wzrostu ziarna, wykonano szereg obrazów w ciemnym polu dla wszystkich obserwowanych próbek. Następnie przy pomocy programu do analizy obrazu dla każdej z próbek zmierzono kilkaset ziaren oraz wykreślono je na histogramach widocznych na rysunku 7-29. Do analizy przyjęto jedynie ziarna w których bezpośrednim otoczeniu nie występowały ziarna dające podobny wkład w wiązkę ugiętą wybraną do stworzenia obrazu w ciemnym polu.



Rys. 7-29 Rozkład wielkości ziarna wraz z dopasowaną funkcją logarytmiczną rozkładu dla próbek 40WK poddanych wyżarzaniu w temperaturach 350, 400 oraz 450 °C przez 15, 60, 240 minut.

Widocznym jest, że wszystkie próbki posiadają logarytmiczny rozkład wielkości ziarna. Rozkład ten wraz ze zwiększającymi się temperaturą i czasem wyżarzania poszerzał się oraz zmieniał swój logarytmiczny charakter na korzyść rozkładu normalnego, co jest najbardziej widocznym dla próbek wyżarzanych w 450°C.

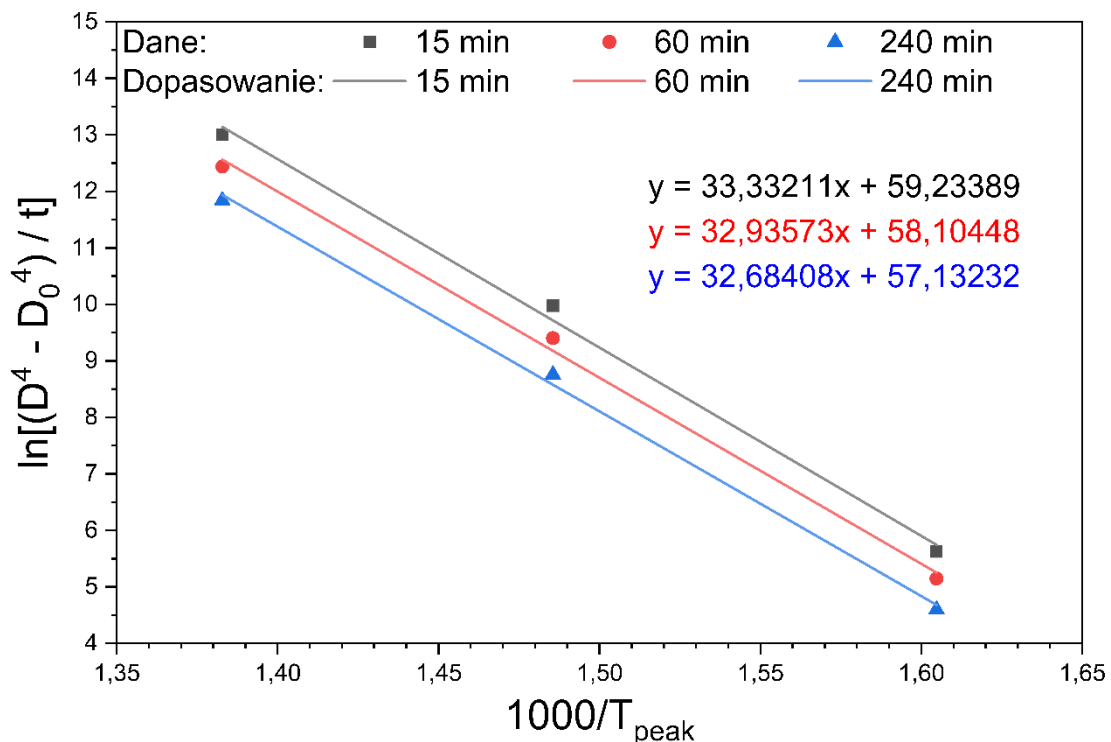
W celu odpowiedniej kontroli wielkości ziarna ważnym jest określenie kinetyki wzrostu ziaren. Dane uzyskane podczas izotermicznego wyżarzania mogą posłużyć do tego celu. Należy wówczas przyjąć równanie Becka przekształcone do następującej formy [115]:

$$D^n - D_0^n = kt \quad (11)$$

w którym D to wielkość ziarna po czasie wyżarzania t , D_0 to początkowa wielkość ziarna, n to wykładnik wzrostu ziaren, natomiast k to współczynnik wzrostu ziaren, który jest opisywany równaniem Arrheniusa (5). Łącząc te dwa równania można uzyskać następującą zależność w formie równania liniowego:

$$\ln\left(\frac{D^n - D_0^n}{t}\right) = -\frac{E_{rz}}{RT} + \ln k_0 \quad (12)$$

w którym współczynnikiem kierunkowym jest energia aktywacji rozrostu ziarn E_{rz} . Poprzez wykreślenie danych eksperymentalnych zgodnie z tym równaniem, możliwym jest określenie energii aktywacji procesu (Rys. 7-30). W tym celu przyjęto $n = 4$ ze względu na równoosiowy wzrost ziaren w okresie ich rozrostu, natomiast $D_0 = 15$ nm, co zostało wyznaczone na podstawie obserwacji próbki 40WK niepoddanej wyżarzaniu rekrytalizacyjnemu.

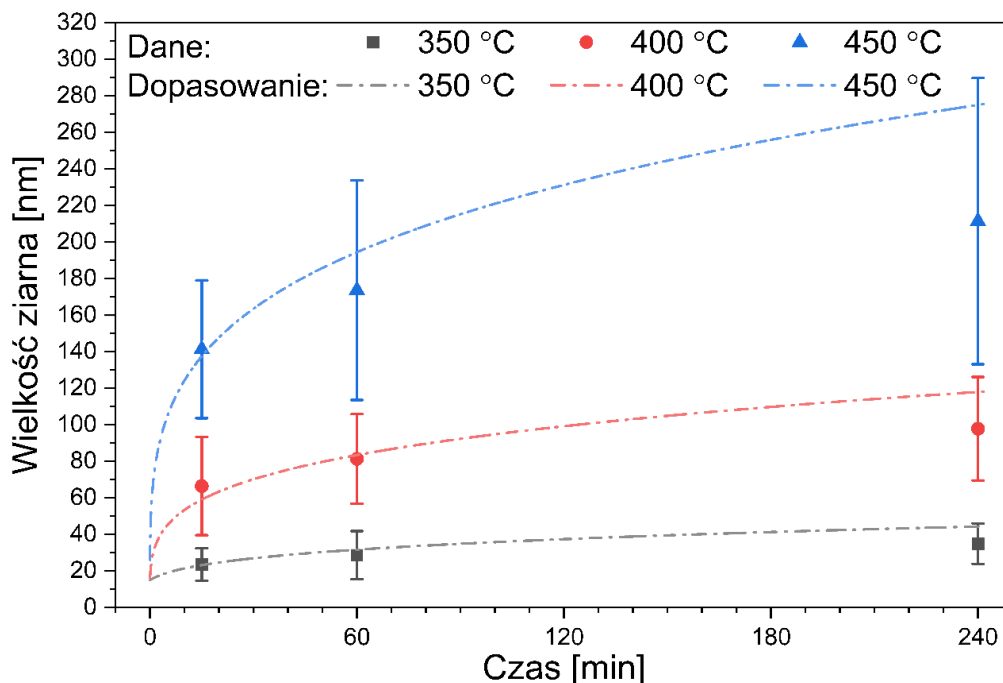


Rys. 7-30 Wielkości ziarna wykreślone zgodnie z równaniem (12) w celu określenia parametrów rozrostu ziarna dla próbki 40WK.

Na podstawie wyżej opisanej analizy oszacowano, że energia aktywacji rozrostu ziaren wynosi 274 ± 17 kJ/mol. Widocznym jest, że wyraz wolny dopasowanej funkcji liniowej (będący odpowiednikiem $\ln(k_0)$) zmniejsza się wraz ze zwiększającym się czasem wyżarzania. Może być to jednakże spowodowane zmieniającym się wykładnikiem wzrostu n w trakcie procesu wzrostu ziaren. Zmiana wykładnika często wynika z naprężeń resztkowych obecnych po procesie rekrytalizacji, lokalnej tekstury, czy koalescencji ziaren i jest często obserwowana podczas analizy kinetyki wzrostu ziaren w nanomateriałach metalicznych [115–118]. Do dalszych obliczeń przyjęto uśrednioną wartość $k_0 = 2,58 \cdot 10^{25}$ nm/s. W celu weryfikacji parametrów uzyskanych podczas analizy wyznaczono minimalną temperaturę potrzebną do rozrostu ziarna. Podczas wyżarzania w niskich temperaturach można przyjąć, że rozrost ziarna jest znikomy, dlatego też aby wyznaczyć temperaturę minimalną rozrostu ziarna można zapisać:

$$T_{min} = \frac{E_{rz}}{R \ln k_0} \quad \text{przybliżając, że} \quad \ln\left(\frac{D^4 - D_0^4}{t}\right) = 0 \quad (13)$$

Obliczona w ten sposób $T_{min} = 290,6$ °C bardzo dobrze koreluje z danymi eksperymentalnymi wyznaczonymi metodą DSC (Tabela 7-1). Na podstawie wyznaczonych parametrów wzrostu ziaren wykreślono funkcje zmian wielkości ziarna w czasie oraz eksperymentalne średnie wielkości ziarna, co przedstawiono na rysunek 7-31.



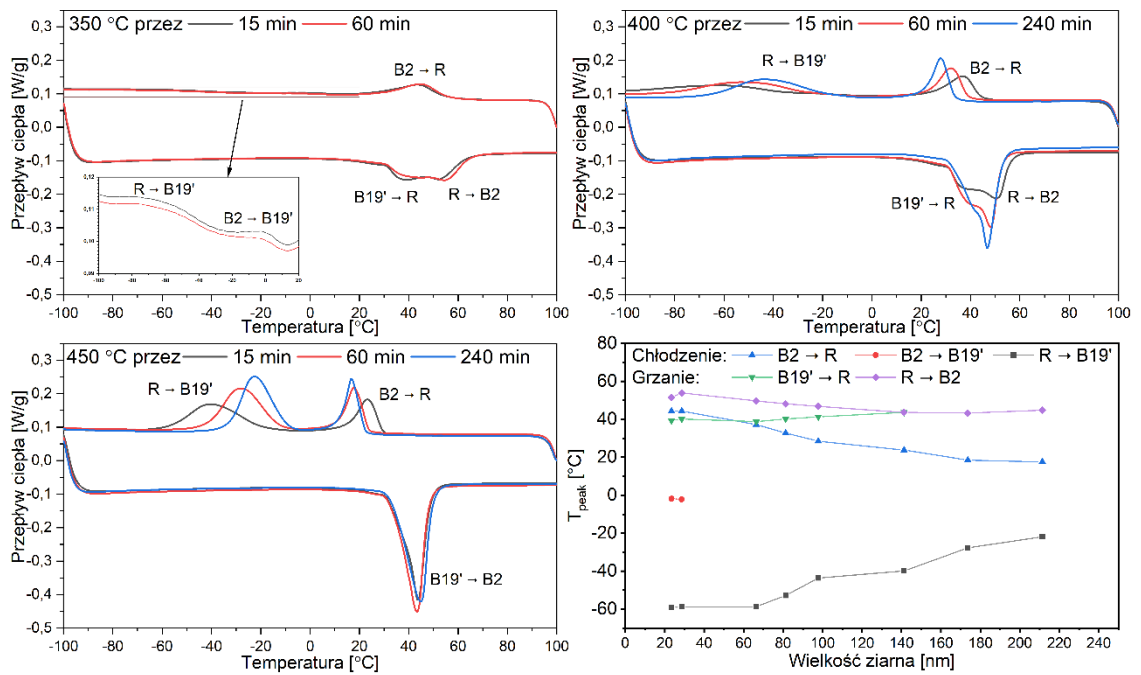
Rys. 7-31 Zmiany wielkości ziarna próbek 40WK wyżarzanych w temperaturach 350, 400 i 450 °C przez 15, 60 oraz 240 minut, wraz z dopasowaną funkcją wzrostu ziarna.

Dopasowana funkcja rozrostu ziarna mimo, iż mieści się w granicach niepewności pomiarowych wielkości ziarna, posiada widoczne rozbieżności z danymi eksperymentalnymi w przypadku wyżarzania w 240 minut. Może być to spowodowane wcześniej wspomnianą zmianą wykładnika wzrostu ziaren. Mimo tego dopasowana funkcja dobrze opisuje wzrost ziaren w czasie wyżarzania do 60 minut, który w większości przypadków jest stosowany podczas wyżarzania rekrytalizacyjnego [50,119–121].

Dodatkowo, przeprowadzono analizę zmian charakteru przemiany martenzytycznej zachodzących w próbkach po rekrytalizacji (Rys. 7-32). Widocznym jest, że w próbkach wyżarzonych w 350 °C, których ziarna posiadały w większości rozmiar nie przekraczający 60 nm widoczna jest przemiana $B2 \leftrightarrow R$. Podczas analizy w okolicach -2 oraz -59 °C zaobserwowano także efekty cieplne o niskiej entalpii (Tabela 7-3). Zgodnie z analizą przemiany martenzytycznej opisaną w rozdziale 3.3 przyporządkowano je kolejno do przemian $B2 \rightarrow B19'$ oraz $R \leftrightarrow B19'$. W próbkach wyżarzanych w temperaturach 400 oraz 450 °C nie obserwowano przemiany $B2 \rightarrow B19'$. Wraz ze zwiększającym się rozmiarem ziarna zaobserwowano przesuwanie się temperatur przemian $B2 \leftrightarrow R$ w kierunku niższych, a także wzrost entalpii oraz histerezy tych przemian. Dodatkowo zaobserwować można wzrost temperatur przemian $R \leftrightarrow B19'$ połączony ze wzrostem ich entalpii. W próbkach charakteryzujących się średnim rozmiarem ziarna większym niż 140 nm przemiany $B19' \rightarrow R$ oraz $R \rightarrow B2$ złączyły się w jedną przemianę bezpośrednią $B19' \rightarrow R$. Temperatura tej przemiany wraz ze wzrostem ziarna pozostawała w okolicach 43 °C. Widoczne jest także, że próbce o $\bar{D} > 60$ nm entalpie przemian $B2 \rightarrow R$ oraz $R \rightarrow B19'$ rosną, natomiast ich temperatury zbliżają się do siebie.

Tabela 7-3 Zmiana entalpii przemian wraz z rosnącym rozmiarem ziarna.

		350 °C	350 °C	400 °C	400 °C	400 °C	450 °C	450 °C	450 °C	
		15 min	60 min	15 min	60 min	240 min	15 min	60 min	240 min	
	\bar{D} [nm]	23,4	28,6	66,4	81,3	97,8	141,3	173,6	211,4	
ΔH [J / g]	$B2 \rightarrow R$	4,29	4,49	5,86	5,86	6,62	6,11	6,53	6,72	
	$R \rightarrow B19'$	0,69	0,82	3,41	6,66	9,62	10,76	13,39	14,27	
	$B2 \rightarrow B19'$	0,19	0,26	NIE ZAOBSERWOWANO						
	$B19' \rightarrow R$									
	$R \rightarrow B2$	-12,08	-12,83	-16,89	-19,33	-20,31	-19,77	-21,10	-21,56	



Rys. 7-32 Krzywe DSC dla próbek 40WK wyżarzonych w 350, 400 i 450 °C przez 15, 60 i 240 minut wraz z wykresem zmian temperatur piku poszczególnych efektów cieplnych.

8. Dyskusja wyników

8.1. Wstępna charakterystyka struktury i właściwości stopu NiTi poddanego walcowaniu kriogenicznemu

Celem badań przeprowadzonych w rozdziale 3 było zbadanie możliwości uzyskania nanokrystalicznej formy stopu NiTi poprzez kriogeniczne walcowanie. Materiał został poddany przeróbce plastycznej do uzyskania 17, 20, 25 i 35% stopnia zgniotu. Badania próbki o 35% stopniu deformacji wykazały dwa typy mikrostruktury. Jeden z nich przedstawiał silnie zdefektowane obszary krystaliczne w formie płytek, które składały się z faz przejściowej R oraz martenzytycznej B19', oraz sąsiadujących z nią obszarów amorficznych. Płytki te są pozostałościami po fazie martenzytycznej zdefektowanej w początkowym stadium obróbki plastycznej. Dotychczasowe prace związane z obróbką tych materiałów w fazie austenitycznej metodą przeciskania w kanale kątowym w temperaturze pokojowej, w których uzyskuje się duży stopień rzeczywistego odkształcenia, pokazują podobne wyniki [122]. Odkształcenie plastyczne zachodzi na drodze przemiany martenzytycznej indukowanej naprężeniem B2 \rightarrow B19', następnie poślizgu dyslokacji w poprzek płytek martenzytu. Jednakże w pracy tej wykazano, że podczas dalszego wzrostu naprężeń następuje przemiana odwrotna indukowana dużym odkształceniem plastycznym i powstaje faza macierzysta B2. Podobne spostrzeżenia można zauważyć w innych pracach, w których proces przeróbki plastycznej jest przeprowadzany na materiale znajdującym się w fazie martenzytycznej [123,124]. Karman i inni [125] postulują, że znaczna część pracy odkształcenia jest przekształcana na ciepło w wyniku oddziaływania wielu granic bliźniaczych martenzytu, w obrębie których może dochodzić do znacznego nagromadzenia dyslokacji [126]. Ze względu na niskie przewodnictwo cieplne, temperatura tylko lokalnie może przekraczać temperaturę przemiany A_s , a faza B2 występuje właśnie w tych obszarach. W zaprezentowanych w tym rozdziale obserwacjach, materiał był poddany przeróbce plastycznej w temperaturach kriogenicznych, co skutecznie zablokowało przemianę odwrotną, przez co w mikrostrukturze materiału odkształconego nie obserwuje się fazy B2, natomiast wzdłuż pierwotnych granic bliźniaczych martenzytu obecne są znaczne ilości fazy amorficznej. Należy także zwrócić uwagę na fakt, że poprzez ECAP uzyskuje się dużo większe odkształcenie rzeczywiste ϵ_r , które w przypadku wyżej wymienionej pracy Karmana i in. wyniosło 1,16. W porównaniu z materiałem walcowanym do 35% redukcji przekroju poprzecznego jest to wartość niemalże 3 razy większa ($\epsilon_r = \ln\left(\frac{a_0}{a}\right) = 0,43$). Mimo tej różnicy obserwowana deformacja struktury materiału walcowanego

w temperaturach kriogenicznych jest dużo większa. Obrazy dyfrakcyjne obszarów krystalicznych wykazują nierównomierne rozmieszczenie intensywności pierścieni dyfrakcyjnych, co sugeruje obecność lokalnej tekstury krystalograficznej. Podobne obserwacje można zaobserwować w badaniach synchrotronowych stopu NiTi poddanego procesowi ciągnięcia na zimno, gdzie materiał poddany dużym odkształceniom plastycznym może wykazywać teksturę krystalograficzną w obszarze badawczym o wymiarach $0,5 \times 0,5 \text{ mm}^2$ [51]. Tekstura jest bardzo często obserwowana w stopach NiTi z pamięcią kształtu jednak może stanowić problem w niektórych zastosowaniach [127–129].

Drugi typ mikrostruktury jest zdominowany przez obecność amorficznych fragmentów materiału. Na obrazach wysokorozdzielczych można zauważyć nanokrystaliczne obszary fazy B2. Jak wcześniej opisano, obszary amorficzne w stopie NiTi po obróbce plastycznej są wynikiem dużej gęstości dyslokacji. Koike i inni na podstawie obserwacji w transmisyjnym mikroskopie elektronowym stopu walcowanego do 30% i 60% postulowali, że gdy dyslokacje są oddalone od siebie o mniej niż 1 nm, ich rdzenie nakładają się na siebie, co powoduje przejście struktury krystalicznej w amorficzną [47]. Oszacowali oni, że wartość krytyczną dla stabilności struktury krystalicznej stanowi gęstość dyslokacji wynosząca $10^{14}/\text{cm}^2$. Jednocześnie warto zauważyć, że obserwowane obszary nie mogą być uznane za czysto amorficzne ze względu na obecność nanokrystalitów, które są pozostałościami pierwotnej struktury odkształconego materiału. Obserwacje tego typu mikrostruktury przedstawiały także znacznie wyższy stopień deformacji części krystalicznej w której krystality były zdecydowanie mniejsze co widać na obrazach wykonanych w polu ciemnym (Rys. 6-1b).

Mikrostruktura próbek o 17%, 20% oraz 25% stopniu deformacji poddanych obróbce termicznej charakteryzuje się zrekrystalizowanymi ziarnami głównie fazy macierzystej B2. Średnia wielkość ziaren maleje wraz ze wzrastającym stopniem odkształcenia plastycznego. Może to być wynikiem mniejszego stopnia deformacji struktury, co skraca czas rekrytalizacji, a jednocześnie wydłuża czas wzrostu ziaren. We wszystkich badanych próbkach zaobserwowano lokalną teksturę krystalograficzną, jednak stawała się ona coraz mniej dominująca przy większych stopniach odkształcenia. Ziarna o zbliżonej orientacji krystalograficznej układały się w kształt płytek, co można zauważyć na obrazach wykonanych w ciemnym polu. Jest to bezpośredni efekt mechanizmów deformacji opisanych w poprzednich akapitach. Komórki dyslokacyjne ułożone w poprzek płytek martenzytu oddzielonych od siebie przez pasma obszarów amorficznych, utworzonych na granicach bliźniaczych, w wyniku procesu rekrytalizacji przekształcają się

w ziarna, po czym następuje ich wzrost, który jest preferencyjny wzdłuż płytek pierwotnej fazy martenzytycznej. Wzrost poszczególnego ziarna jest hamowany przez jego sąsiadów podlegających temu samemu procesowi, co powoduje ich rozrost w poprzek płytek.

Mikrostruktura próbki o 35% stopniu deformacji po obróbce termicznej wykazuje wyraźnie odmienną charakterystykę. Można zauważyć, że proces rekrytalizacji nie został zakończony, co skutkuje obecnością obszarów amorficznych w materiale. W porównaniu z materiałem nieodkształconym, obszary amorficzne zawierają nanokrystality nie tylko fazy macierzystej B2, ale także martenzytycznej B19' oraz przejściowej R.

Warto zauważyć, że te obszary często tworzą sieć amorficzną i występują w pobliżu pierwotnych wydzielen bogatych w tytan, które w wyjściowym materiale występują tylko na granicach ziaren. Analiza obrazów dyfrakcyjnych wykazała, że obszary krystaliczne otaczające te strefy mają odmienną lokalną teksturę krystalograficzną, co sugeruje, że przed odkształceniem obszary te wykazywały inną orientację krystalograficzną. Dodatkowo, obserwacje te potwierdzono techniką mapowania orientacji krystalograficznej krystalitów znajdujących się po dwóch stronach kanału amorficznego. Taki obraz mikrostruktury jest wynikiem nakładania się dyslokacji na granicach ziaren, które są energetycznie znacznie większą barierą do pokonania przez poślizg, niż granice bliźniacze. Dodatkowo, granice międzyfazowe stop-wydzielenie stanowią jeszcze wyższą barierę energetyczną. Istnienie tego typu defektów powoduje jeszcze wyższe naprężenia w tych obszarach, przez co faza amorficzna jest obecna także w próbkach o 25% stopniu deformacji w bezpośrednim otoczeniu wydzielen Ti_2Ni (Rys. 6-7). Prowadzi to do znacznie większej deformacji struktury, co ogranicza występowanie dużej ilości nanokrystalitów w tych obszarach. Nanokrystality zatopione w amorficznej osnowie działają jako zarodki krystalizacji, co obniża energię aktywacji tego procesu w porównaniu do struktur czysto amorficznych uzyskanych na drodze formowania rotacyjnego z fazy ciekłej (ang. melt spinning) lub rozpylania jonowego [46,130,131]. Ze względu na mniejszą liczbę zarodków w formie nanokrystalitów, obszary te nie są zdolne do krystalizacji podczas obróbki termicznej.

Wpływ zmian mikrostrukturalnych na właściwości mechaniczne stopu po obróbce termomechanicznej został zbadany przy użyciu pomiarów mikrotwardości. Wykazano, że rozdrobnienie ziarna ma silny wpływ na umocnienie materiału. W wielu nanostrukturalnych stopach, takich jak np. stopy niklu, zaobserwowano załamanie prawa Halla-Petcha poniżej pewnej krytycznej wartości wielkości ziarna [132,133]. W przeprowadzonych badaniach wykazano, że twardość stopu koreluje w sposób liniowy z rozdrobnieniem ziarna. W związku z tym,

zdecydowano się na wykonanie map rozkładu mikrotwardości na przekroju poprzecznym walcowanego materiału, w celu zbadania niejednorodności deformacji występujących podczas obróbki.

Przeprowadzona analiza wykazała, że rozkład twardości na przekroju poprzecznym materiału jest w przybliżeniu jednorodny wzdłuż kierunku normalnego ND. Jednakże wzdłuż kierunku poprzecznego TD zaobserwowano różnice w twardości materiału, które rosły w kierunku środka materiału. Jest to spowodowane kształtem walcowanego materiału, który wpływa na proces deformacji. Jednakże w miarę zwiększania stopnia deformacji, wartości twardości były bardziej jednolite na całym przekroju próbki.

Badania metodą XRD wykazały, że wszystkie analizowane próbki miały wielofazową strukturę, składającą się z faz B2, R oraz B19'. Przy wyższym stopniu deformacji zaobserwowano wyraźne stabilizowanie się pewnej ilości martenzytu B19' oraz austenitu B2 przy wszystkich badanych temperaturach. Stabilizacja martenzytu jest często spotykana w stopach NiTi poddanych deformacji plastycznej [134–137]. Stabilizacja fazy B2 o wysokiej temperaturze jest związana z wielkością ziaren mniejszą niż 50 nm, w których nie zachodzi przemiana martenzytyczna aktywowana cieplnie. Sun i inni potwierdzili, że jest to zależne od grubości granicy rozdziału faz B2-B19', która jest mniejsza od średnicy ziarna w nanostrukturalnych stopach NiTi [56].

Dodatkowe badania kalorymetryczne wykazały, że przemiana martenzytyczna zachodząca w badanym stopie ma wielostopniowy charakter. Krzywe cieplne otrzymane z analizy DSC pokazały wystąpienie 4 efektów cieplnych podczas procesu chłodzenia oraz 3 efektów cieplnych podczas procesu podgrzewania. To dodatkowo potwierdza złożoną naturę przemian fazowych zachodzących w badanym stopie po obróbce termomechanicznej.

Wyniki pomiarów in-situ XRD w funkcji temperatury wykazały, że efekty cieplne 1c, 2c oraz 2g są związane z przejściem fazowym $B2 \leftrightarrow R$, co zostało potwierdzone również przez obserwację niewielkiej histerezy cieplnej charakterystycznej dla tej transformacji [138,139]. Dane DSC przedstawione w tabeli 6-1 również wskazują, że wyższy stopień deformacji prowadzi do wyższej temperatury przemiany fazowej do fazy R. Jest to zgodne z wynikami literaturowymi, które wskazują, że naprężenia sieci sprzyjają przemianie w fazę R, podczas gdy przemiana w B19' przesunięta jest w stronę niższej temperatury. Na podstawie korelacji pomiarów in-situ XRD i DSC wywnioskowano także, że efekty cieplne 4c oraz 1g odpowiadają przemianie $R \leftrightarrow B19'$. Para

efektów cieplnych 3c oraz 3g związana jest zatem z tą samą przemianą strukturalną, jednak jej identyfikacja wymaga głębszej dyskusji.

Występowanie wieloetapowych przemian fazowych często jest spowodowane obecnością wydzieleni Ni_4Ti_3 , które powodują lokalne zubożenie stopu w nikiel, prowadząc do niejednorodności składu chemicznego [10]. Te wydzielenia mogą powstawać w temperaturze 450°C w wyniku długich czasów nagrzewania, jednak nie zostały zaobserwowane w badanych materiałach podczas obserwacji TEM. Drugim częstym powodem wieloetapowego charakteru przemiany jest odkształcenie plastyczne powodujące duże pola naprężeń zgromadzone w materiale. Podczas procesu poligonizacji w materiale ściany dyslokacyjne powodują występowanie regionów o różnych polach naprężeń (o różnej gęstości dyslokacji). Skutkuje to tym, że przemiana martenzytyczna w obszarach o dużej gęstości dyslokacji zachodzi w temperaturach niższych co powoduje rozdzielenie przemiany $R \rightarrow B19'$ [140]. W badanym materiale nie zaobserwowano jednakże dyslokacji, a proces poligonizacji został zakończony.

Analizując dane in-situ XRD zauważyć można, że intensywność refleksu $(110)_{B2}$ ciągle maleje przy wzroście intensywności refleksu $(200)_{B19'}$. Dodatkowo entalpia efektów 3c oraz 3g nie zmienia się mimo podwyższenia temperatury wyżarzania oraz znacznego zwiększenia jego czasu. Długotrwała obróbka cieplna powinna skutkować pełną rekrystalizacją materiału [141]. Jeżeli za powstanie efektu cieplnego odpowiada przemiana $R \rightarrow B19'$ oznaczałoby to, że efekt cieplny 3g powinien odpowiadać przemianie $B19' \rightarrow R$. Częściowe krzywe DSC pokazały także, że efekt cieplny 3g zachodzi w dużo wyższych temperaturach niż 2g (przemiana $R \rightarrow B2$) oraz nie zaobserwowano wzrostu intensywności refleksu $(300)_R$ ani spadku wartości współczynnika kierunkowego funkcji liniowej. Na podstawie tych obserwacji można wykluczyć przemianę $R \leftrightarrow B19'$. Należy także wykluczyć przemianę $B2 \leftrightarrow R$ ze względu na bardzo dużą histerezę przemiany. Dlatego też efektem cieplnym 3g oraz 3c przyporządkowano przemianę bezpośrednią $B2 \leftrightarrow B19'$. Podobny charakter przemiany obserwowany jest także w danych literaturowych [142]. Przyczyną takiego charakteru przemiany są makroskopowe niejednorodności struktury spowodowane samym kształtem obrabianego stopu, które zostały ujawnione poprzez mapy mikrotwardości. Materiał na obrzeżach poddawany był znacznie mniejszym odkształceniom plastycznym. Dodatkowo zauważyć można, że entalpia efektu 3c malała wraz ze zwiększającym się stopniem deformacji, przy czym twardość na przekroju poprzecznym badanych próbek stawała się bardziej jednorodna.

8.2. Wpływ temperatury walcowania na strukturę stopu NiTi

Obserwacje porównawcze próbek odkształconych w temperaturze kriogenicznej oraz w temperaturze pokojowej ukazały, że próbki walcowane w temperaturze ciekłego azotu charakteryzują się znacznie większą deformacją struktury. Spowodowane jest to efektem supersprężystości. Podczas deformacji materiału w temperaturze pokojowej w jego strukturze zachodzi przemiana oraz reorientacja martenzytu, które w przypadku stopów NiTi są odwracalne, a dopiero następnie zachodzi trwałe odkształcenie plastyczne poprzez bliźniaczenie deformacyjne oraz poślizg [143]. Materiał walcowany w temperaturze kriogenicznej wykazuje strukturę martenzytyczną aktywowaną cieplnie. Poprzez utrzymywanie materiału w obniżonej temperaturze podczas procesu walcowania, w materiale nie zachodzi przemiana odwrotna, przez co odkształcana jest tylko struktura martenzytu.

W stopach NiTi odkształcanie fazy martenzytycznej zachodzi głównie poprzez reorientację wariantów bliźniaczych $\langle 101 \rangle$ typu II oraz następne powstawanie bliźniaków deformacyjnych (100) oraz (010) [144,145]. W próbkach 15WK oraz 15WTP występowanie tego typu bliźniaków było rzadsze, natomiast częściej obserwowane były bliźniaki $\langle 101 \rangle$ typu II. W próbce 15WTP zaobserwowano także bliźniaki $(\bar{1}11)$ typu I, w których wewnątrz widoczny był proces poślizgu dyslokacji, co było obserwowane w literaturze już przy niskich stopniach odkształcenia [146,147]. Dyslokacje te były jednak blokowane poprzez granice bliźniacze, co uniemożliwiało zajęcie bliźniaczenia deformacyjnego, a także powrotu do fazy macierzystej B2 po zakończeniu procesu walcowania oraz stabilizacji martenzytu [148]. Blokowanie tych dyslokacji mogło być spowodowane przez tarasową budowę granicy bliźniaczej $(\bar{1}11)$ [149]. Dodatkowo zaobserwowano, że bliźniaki $\langle 101 \rangle$ typu II próbek WK są znacznie węższe niż próbek WTP oraz nie widać wyraźnie przeważającego wariantu tych bliźniaków. Jest to spowodowane bezpośrednio obniżoną temperaturą deformacji. Dane literaturowe pokazują, że kriogeniczne temperatury znacznie obniżają energię błędu ułożenia materiałów metalicznych [150]. Wiadomym jest, że w materiałach o niskim błędzie ułożenia mechanizm deformacji poprzez bliźniakowanie jest bardziej preferencyjny od poślizgu dyslokacji, co w przypadku stopów NiTi powoduje większą akomodację odkształceń poprzez bliźniakowanie [151,152].

W preparatach materiałów o wyższych stopniach zgniotu zaobserwowano, że we wszystkich próbkach występują obszary amorficzne, jednakże w próbkach WK było ich znacznie więcej. Zaobserwować można dwa typy obszarów amorficznych. Jednym z nich są amorficzne kanały, natomiast drugim linie amorficzne występujące w większej ilości pomiędzy (ale czasem

także wewnątrz) bliźniakami odkształcenia. Na podstawie odchyłeń od kąta Bragga (wyrażonych poprzez prążki ekstynkcyjne na obrazach wysokorozdzielczych TEM) Koike [47] określił, że amorfizacja stopów NiTi następuje w wyniku nakładania się dyslokacji, kiedy ich gęstość przekracza 10^{14} cm^{-2} . Poślizg zachodzący w strukturze martenzytycznej w stopach NiTi aktualnie nie jest dobrze poznany. Istnieje jeden system poślizgu, który został potwierdzony poprzez symulacje oraz obliczenia teoretyczne [153,154]. Jest to system (100)[010], który odbywa się w płaszczyźnie bliźniaków odkształcenia i ze względu na niską barierę energetyczną $20 \text{ mJ}\cdot\text{m}^{-2}$, zachodzi już przy naprężeniu wynoszącym 277 MPa [155]. Ten system poślizgu jest odpowiedzialny za linie amorficzne znajdujące się pomiędzy bliźniakami odkształcenia i prowadzi do blokowania oraz nakładania się dyslokacji na przeszkodach takich jak granice ziaren czy wydzielenia drugiej fazy Ti_2Ni , czy granice bliźniacze. Nanokrystaliny obserwowane wzdłuż tych linii, są nieodkształconymi komórkami fazy $\text{B19}'$, który wraz z postępującym poślizgiem mogą obracać się zmieniając swą pierwotną orientację. System (100)[010] nie posiada jednak dostatecznej liczby wariantów aby dostosować się do dowolnego kierunku naprężenia, dlatego domniemywa się istnienie drugiego systemu poślizgu (010)[100], który może występować przy naprężeniach przekraczających 1700 MPa [155]. W przypadku materiału kriowalcowanego, naprężenia lokalne mogły przekroczyć tę wartość. Niemniej, uważa się, że bardziej preferowanym od poślizgu w tym systemie jest tworzenie się bliźniaków odkształcenia (010), ze względu na niższą energię tego defektu [153]. W próbce 25WK zaobserwowano kanał amorficzny wytworzony w pobliżu granicy ziarna. Widocznym jest, że część ziarna zlokalizowana powyżej kanału, została wyraźnie skręcona, natomiast granica ziarna występująca przy amorficznym kanale została „zerwana”. Jest to bezpośrednim wynikiem blokowania się dyslokacji w tym rejonie. Najnowsze publikacje Šittnera i innych dotyczące bliźniakowania deformacyjnego i poślizgu zachodzących w martenzytynie $\text{B19}'$, mogą tłumaczyć tak duże deformacje struktury [156–158]. Postulują oni, że podczas odkształcenia dochodzi do zbliźniaczenia deformacyjnego (010) wraz z poślizgiem dyslokacji jednoimiennych wewnątrz bliźniaków w systemie (100)[010]. Ze względu na nagromadzenie dyslokacji jednoimiennych następuje skręt sieci martenzytu tworząc bliźniak deformacji ($20\bar{1}$) (ang. *kink*). Wraz z tworzeniem się bliźniaków ($20\bar{1}$), podobnie jak w przypadku bliźniaków odkształcenia (100) oraz (010) dochodzi do jednorodnego ścinania oraz przesunięcia atomów (ang. *shear and shuffle*). W przypadku kiedy następuje blokowanie się dyslokacji, może dochodzić do tworzenia się tego typu pseudo-bliźniaków, które stanowią kolejną barierę dla ruchów dyslokacji, powodując ich kolejne nakładanie i w efekcie duże skręcenie sieci

obserwowane w stopie NiTi poddanemu kriowalcowaniu. Wysoce prawdopodobnym jest także, że ten znacznie przyczynia się do obrotu nanokrystalitów zlokalizowanych w liniach amorficznych pomiędzy bliźniakami odkształcenia, a także w ich wnętrzu.

Na podstawie powyższej analizy stwierdzono, że proces skręcania struktury, spowodowany bliźniaczeniem deformacyjnym połączonym z poślizgiem dyslokacji jest głównym mechanizmem powstawania obszarów amorficznych w stopach NiTi, zarówno w formie linii, jak i w formie amorficznych kanałów. Podczas kriowalcowania, powstawanie amorficznych kanałów powoduje bardzo duże lokalne naprężenia poprzez skręcanie, co bardzo mocno umacnia materiał i powoduje jego pęknięcie w trakcie obróbki. W przypadku obróbki metodami dużych odkształceń plastycznych np. poprzez skręcanie pod wysokim ciśnieniem materiał odkształcany zachowuje swoją objętość podczas obróbki, przez co nie następuje pęknięcie materiału, a materiał może ulegać dalszej amorfizacji mechanicznej. Stwierdzono zatem, że kanały amorficzne utrudniają osiągnięcie jednorodnej struktury deformacyjnej w stopach NiTi walcowanych w temperaturach kriogenicznych, jednakże bardzo trudno jest uniknąć występowania tego elementu struktury. Można więc także stwierdzić, że w stopach NiTi negatywny wpływ na stopień deformacji ma mała gęstość granic ziaren (duża wielkość ziarna) w połączeniu z występowaniem wydzieleni drugiej fazy będących przeszkodą dla poślizgu dyslokacji. Promuje to lokalne umacnianie się materiału prowadzące do jego pęknięcia. Obniżenie wielkości ziarna materiału wyjściowego może poprawić jednorodność struktury deformacyjnej stopów NiTi poddawanych kriowalcowaniu.

Na podstawie powyższej analizy proponuje się następujący schemat zmian strukturalnych zachodzących w stopach NiTi podczas kriowalcowania:

1. Przemiana martenzytyczna i samoakomodacja płytek martenzytu spowodowana chłodzeniem materiału w ciekłym azocie przed odkształceniem plastycznym
2. Reorientacja płytek martenzytu spowodowana naprężeniem walcowania, w wyniku którego głównie powstają bliźniaki $\langle 101 \rangle$ typu II.
3. Powstanie bliźniaków deformacyjnych (100) i (010) oraz uruchomienie systemu poślizgu (100)[010]
4. Nakładanie się dyslokacji związane z ich blokowaniem na granicach ziaren, wydzieleniach drugiej fazy z jednoczesnym tworzeniem się pseudo-bliźniaków ($20\bar{1}$), powodujące skręt struktury
5. Przekroczenie krytycznej wartości naprężenia sieciowego oraz wzrost obszarów amorficznych

8.3. Krystalizacja i wzrost ziaren

Badania kinetyki krystalizacji próbek 40WK metodą DSC ujawniły, że struktura deformacyjna materiału badań w skali makroskopowej nie jest w pełni jednorodna. Średnia entalpia krystalizacji obliczona dla 5 próbek badanych przy użyciu różnych prędkości grzania wynosiła 3,84 J/g. Jednakże mimo iż próbki zostały pobrane z obszarów materiału leżących blisko siebie, w przypadku tych grzanych z prędkością 10 oraz 20 °C/min charakteryzują się znacznie odmienną entalpią krystalizacji wynoszącą odpowiednio 3,30 oraz 4,60 J/g. Jeżeli ilość uwalnianego ciepła koreluje z objętością materiału, w którym zaszła krystalizacja, można wywnioskować o niejednorodności deformacji przewalcowanego materiału.

Wyznaczona metodami Kissingera oraz Ozawy-Fynna-Walla energia aktywacji procesu krystalizacji wynosiła kolejno 229 oraz 228 kJ/mol. Jej wartość zdecydowanie różni się wartości opisanymi w literaturze dla stopów NiTi poddawanych obróbce plastycznej lub otrzymywanych metodami melt spinning (Tabela 8-1). Porównując różnice energii aktywacji amorficznych stopów NiTi odlewanych metodą melt-spinning oraz wytwarzanych metodami odkształcenia plastycznego również widoczna jest rozbieżność. W literaturze tłumaczone jest to występowaniem nanokrystalitów, będących pozostałością pierwotnej, nieodkształconej struktury, co powoduje, brak potrzeby dostarczenia energii do procesu zarodkowania, a energia wkładana jest we wzrost zarodków [46]. Obniżona, w odniesieniu do stopów NiTi poddanych odkształceniu w temperaturze pokojowej, energia aktywacji próbki 40WK, może również sugerować odmienne mechanizmy procesu krystalizacji.

Mechanizm krystalizacji może zostać określony poprzez analizę wykładnika Avramiego [159]. Z wyprowadzenia oraz analizy równania Johnsona-Mehla-Avramiego-Kolmogorova, można wnioskować, że na wykładnik n składają się czynniki zarodkowania ($n_z = 1$ dla ciągłego zarodkowania oraz $n_z = 0$ dla braku zarodkowania), mechanizmu wzrostu ($n_w = 0,5$ dla wzrostu dyfuzyjnego oraz $n_w = 1$ dla wzrostu bezdyfuzyjnego) oraz geometrii wzrostu ($d = 1; 2; 3$ kolejno dla jedno-, dwu- oraz trójwymiarowego wzrostu). Relację tych parametrów można wyrazić równaniem [160]:

$$n = n_z + d \cdot n_w \quad (14)$$

Z tego równania wynika, że jeśli proces krystalizacji materiału zachodzi zgodnie z jednym mechanizmem wykładnik Avramiego będzie wielokrotnością 0,5 ($n \in \langle 0,5; 4 \rangle$). Biorąc pod uwagę obserwacje TEM próbki 40WK można przyjąć, że $n_z = 0$. Średnia wartość wykładnik Avramiego wynosiła 0,73, co sugeruje występowanie więcej niż jednego mechanizmu wzrostu. Podobne

wartości obserwuje się w stopach NiTi poddawanych walcowaniu na zimno oraz przeciskaniu w kanale kątowym (kolejno 0,98 – 1,29 oraz 1,2) [161,162]. Podczas wczesnej fazy krystalizacji widoczne jest, że wykładnik Avramiego osiąga wartości zbliżone do 1,5 co oznacza, że jest ona zdominowana poprzez trójwymiarowy mechanizm wzrostu kontrolowany dyfuzyjnie. W środkowej, a tym samym najdłuższej fazie wzrostu wykładnik ten osiąga wartości zbliżone do

Tabela 8-1 Porównanie entalpi oraz energii aktywacji procesu krystalizacji dla amorficznych oraz częściowo amorficznych próbek wytworzonych metodami odkształcenia plastycznego oraz melt spinningu.

Skład chemiczny [% at. Ni]	Sposób obróbki plastycznej	ΔH [kJ/mol]	E_a [kJ/mol]	Źródło
50,7	Kriowalcowanie (e=0,5)	0,41	229	Obecna analiza
50	Walcowanie na zimno (e=1,9)	1,07	262	Brailovski [163]
50,7	Walcowanie na zimno (e=1,6)	0,76	262	
50,26	Walcowanie na zimno (e=2,0)	1,2	261	Inaekyan [161]
50,1	Walcowanie na zimno (e=0,8)	1,17	269	Peterlechner [164]
	Walcowanie akumulacyjne na zimno (e=1,6)	1,71	274	
	(e=4,8)	3,41	278	
	(e=8,8)	3,62	279	
	(e=12,8)	3,94	282	
50	Skręcanie pod wysokim ciśnieniem (e=8,2)	3,30	259	Peterlechner [46]
	Skręcanie pod wysokim ciśnieniem (e=6,2)	2,5	210/197	Inaekyan [161]
49,4	Melt spinning	1,97; 2,25; 4,2; 4,42; 4,67	370-419	Liu i Duh [165]

0,5 przez co można wnioskować, że wzrost jest zdominowany poprzez jednowymiarowy mechanizm. W końcowych fazach procesu wykładnik Avramiego wzrasta co sugeruje zmianę charakteru mechanizmu na dwu- oraz trójwymiarowy.

Analiza kinematyki krystalizacji metodami kalorymetrycznymi odzwierciedla jedynie ogólny charakter zmian strukturalnych zachodzących w trakcie procesu krystalizacji, dlatego ważnym jest, aby porównać je z obserwacjami zmian występującymi w strukturze [166]. Na krzywych DSC widać, że przed krystalizacją materiału występuje proces relaksacji strukturalnej objawiający się widocznym podniesieniem tła. Uważa się, że relaksacja materiałów amorficzno-krystalicznych jest wynikiem występowania wielu procesów obniżających energię wewnętrzną takich jak anihilacja defektów, czy zmniejszenie odkształceń związanych z zaburzeniami kątów wiązań (ang. *bond-angle strain reduction*) [164,167]. Relaksacja jest często obserwowana w materiałach, których amorfizacja jest spowodowana przez duże odkształcenia plastyczne metodami takimi jak stopowanie mechaniczne [168–170]. Podczas obserwacji mikroskopowych zaobserwowano, że proces relaksacji w próbce 40WK przebiega poprzez relaksację naprężeń związanych z nierównowagowym ułożeniem krystalitów względem siebie. Następuje obrót krystalitów, a w konsekwencji silnie zdefektowane obszary, zawierające podziarna zanikają na korzyść dobrze odseparowanych od siebie krystalitów. W obszarach zawierających mieszaninę części amorficznych i krystalicznych uwyraźnia się granica rozdziału pomiędzy nimi. Widocznym jest także, że w temperaturze 250 °C dochodzi do wstępnych faz krystalizacji objawiającej się powolnym wzrostem krystalitów. Widocznym jest także, że wraz z relaksacją naprężeń, zachodzi przemiana fazowa, w której silnie zdeformowana martenzytyczna faza B19' zanika na korzyść macierzystej B2.

Obserwacje próbki 40WK w wyższych temperaturach, pokazały, iż proces krystalizacji przebiega głównie poprzez wzrost i koalescencję krystalitów zawartych w amorficznej osnowie wzdłuż granic bliźniaków odkształceń (100). Widocznym jest, że ich wzrost jest we wczesnych etapach jednowymiarowy. Jednocześnie w obszarach zawierających dużo większe ilości obszarów amorficznych wzrost krystalitów charakteryzował dwuwymiarowy wzrost. Stwierdzenie dwuwymiarowego wzrostu wynika bezpośrednio z obserwacji mikroskopowych, które obrazują strukturę w dwóch wymiarach oraz grubości cienkiej folii. Jednakże preparat próbki 40WK, którego obserwacje zostały omówione w rozdziale 7.1.3 przedstawiają ten sam charakter struktury, jak w preparacie poddawany obserwacjom in-situ. Te dwa preparaty zostały wycięte w kierunkach prostopadłych do siebie, zatem można przyjąć że krystalizacja w trzecim,

nieobserwowanym podczas obserwacji in-situ wymiarze nie przebiega odmiennie. Można zatem założyć, że wzrost krystalitów w obszarach zawierających duże ilości części amorficznych ma charakter trójwymiarowy. W końcowych etapach krystalizacji w obszarach gdzie jest brak części amorficznych, które są dominujące, wzrost krystalitów następuje w trzech wymiarach. Dodatkowo następuje wzrost krystalitów o bardziej preferowanych orientacjach krystalograficznych. Zaobserwowany przebieg procesu krystalizacji dobrze koreluje z analizą kinetyki wykonaną na podstawie nieizotermicznych krzywych DSC.

W strukturze preparatu obserwowanego podczas grzania in-situ nie zaobserwowano amorficznych kanałów. Widoczny jest jednak obszar amorficzny na krawędzi próbki. Ze względu na to, że amorfizacja w skutek trawienia jonowego, jest bardzo podobnym zjawiskiem do amorfizacji wskutek odkształcenia plastycznego, można założyć że dobrze odzwierciedla proces krystalizacji amorficznych kanałów. Widocznym jest, że obszar ten krystalizuje w podobnych temperaturach do poprzednio analizowanego obszaru. Widocznym jest jednak, że w wykrystalizowane ziarna są większe niż ich odpowiedniki znajdujące się w bezpośrednio sąsiadującym obszarze amorficzno-krystalicznym. Takie zmiany mikrostruktury są wynikiem małej ilości krystalitów zawartych w amorficznej osnowie co zaobserwowano w rozdziale 7.1.3. W trakcie krystalizacji, krystality swobodnie wzrastają, gdyż nie mają sąsiednich krystalitów ograniczających ich wzrost. Podobny charakter krystalizacji obserwuje się w próbkach poddanych skręcaniu pod wysokim ciśnieniem [171]. Taki mechanizm krystalizacji kanałów amorficznych prowadzi do struktury bimodalnej, która została zaobserwowana w próbce 40WK poddanej wyżarzaniu ex-situ w 350 °C przez 60 minut (Rys. 7-26b).

Po zakończeniu procesu krystalizacji, wzrost ziaren posiadał charakter trójosiowy. Obserwacje materiału wyżarzonego ex-situ ukazują, że w pewnym momencie ziarna układają się w kształt pierwotnych płytek martenzytu oraz preferowane są ziarna o zbliżonej orientacji krystalograficznej, co znacząco zwiększa lokalne stekstrowanie struktury. Mimo tego wraz z dalszym wzrostem ziarna lokalna tekstura zanika. Przeprowadzona analiza kinetyki wzrostu ziarna pokazała, że energia aktywacji tego procesu wynosi 274(17) kJ/mol, co jest wartością bardzo zbliżoną do energii aktywacji procesu krystalizacji materiałów walcowanych w temperaturze pokojowej oraz skręcanych pod wysokim ciśnieniem opublikowanych w literaturze (Tabela 8-1). Dlatego też stwierdzono, że proces krystalizacji stopów NiTi walcowanych kriogenicznie posiada obniżoną energię aktywacji w porównaniu ze stopami poddanych przeróbce w temperaturze pokojowej, ze względu na jego jednowymiarowy charakter.

9. Wnioski

Badania zawarte w niniejszej pracy skupiały się na charakterystyce stopu NiTi poddanemu walcowaniu w temperaturze kriogenicznej oraz wyżarzaniu. Na podstawie tych badań można wyciągnąć następujące wnioski:

1. Jest możliwym uzyskanie nanostrukturalnych stopów NiTi poprzez walcowanie w temperaturze kriogenicznej oraz wyżarzanie;
2. Zastosowanie obniżonej temperatury przeróbki plastycznej faworyzuje mechanizm odkształcania poprzez bliźniakowanie oraz znacząco zwiększa deformację struktury stopów NiTi. Deformacja stopów NiTi odkształconych w temperaturach kriogenicznych zachodzi poprzez powstawanie bliźniaków $\langle 101 \rangle$ typu II oraz kolejno poprzez powstawanie bliźniaków odkształcenia (100) oraz (010). Następnie dochodzi do poślizgu dyslokacji w systemie (100)[010]. Wskutek nakładania się dyslokacji powstają bliźniaki odkształcenia ($20\bar{1}$), a następnie skręt struktury, co jest główną przyczyną powstawania obszarów amorficznych w stopach NiTi poddawanych obróbce plastycznej.
3. W strukturze stopu NiTi występują duże obszary amorficzne, zawierające nanokrystality, będące relikami pierwotnej struktury. Obszary te powstają wskutek blokowania i nakładania się dyslokacji na innych elementach struktury takich jak granice ziaren lub wydzielenia drugiej fazy. Powoduje to także nagromadzenie się bliźniaków odkształcenia ($20\bar{1}$) i duży skręt mikrostruktury.
4. Proces krystalizacji charakteryzuje się energią aktywacji 229 kJ/mol oraz jest zdominowany przez dyfuzyjny, jednowymiarowy wzrost krystalitów wzdłuż granic bliźniaczych (100). Proces wzrostu ziaren jest trójwymiarowy i charakteryzuje się energią aktywacji 274 kJ/mol.
5. Nanometryczny rozmiar ziarna wpływa na charakter przemiany martenzytycznej. W nanostrukturalnych stopach NiTi przebiega ona z udziałem romboedrycznej fazy przejściowej R. Relatywnie małe różnice wielkości ziarna mają duży wpływ na temperatury charakterystyczne przemiany.

10. Bibliografia

- [1] K. Otsuka, X. Ren, Physical metallurgy of Ti-Ni-based shape memory alloys, *Prog. Mater. Sci.* 50 (2005) 511–678. <https://doi.org/10.1016/j.pmatsci.2004.10.001>.
- [2] J. Seo, Y. Kim, J. Hu, Pilot Study for Investigating the Cyclic Behavior of Slit Damper Systems with Recentering Shape Memory Alloy (SMA) Bending Bars Used for Seismic Restrainers, *Appl. Sci.* 5 (2015) 187–208. <https://doi.org/10.3390/app5030187>.
- [3] Y. Bellouard, Shape memory alloys for microsystems: A review from a material research perspective, *Mater. Sci. Eng. A.* 481–482 (2008) 582–589. <https://doi.org/10.1016/j.msea.2007.02.166>.
- [4] H. Morawiec, *Metale z pamięcią kształtu i ich zastosowanie*, First edit, Wydawnictwo Uniwersytetu Śląskiego, Katowice, 2014.
- [5] M. Wang, S. Jiang, Y. Zhang, Phase Transformation, Twinning, and Detwinning of NiTi Shape-Memory Alloy Subject to a Shock Wave Based on Molecular-Dynamics Simulation, *Materials (Basel)*. 11 (2018) 2334. <https://doi.org/10.3390/ma11112334>.
- [6] J. Frenzel, E.P. George, A. Dlouhy, C. Somsen, M.F.-X. Wagner, G. Eggeler, Influence of Ni on martensitic phase transformations in NiTi shape memory alloys, *Acta Mater.* 58 (2010) 3444–3458. <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2010.02.019>.
- [7] H. Okamoto, Supplemental Literature Review of Binary Phase Diagrams: Au-Ce, B-Pr, Bi-Gd, Bi-Ho, Cd-Sr, Ga-Ti, Gd-Pb, Gd-Ti, Mg-Mn, Mn-Nd, Nd-Ni, and Ni-Ti, *J. Phase Equilibria Diffus.* 36 (2015) 390–401. <https://doi.org/10.1007/s11669-015-0389-z>.
- [8] D.R. Cluff, S.F. Corbin, M.A. Gharghour, Rietveld refinement on in-situ neutron diffraction during sintering of NiTi from elemental powders, *J. Alloys Compd.* 732 (2018) 845–855. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2017.10.272>.
- [9] J. Kwarciak, Z. Lekston, H. Morawiec, Effect of thermal cycling and Ti₂Ni precipitation on the stability of the Ni-Ti alloys, *J. Mater. Sci.* 22 (1987) 2341–2345. <https://doi.org/10.1007/BF01082113>.
- [10] D. Stroz, D. Chrobak, Effect of Internal Strain on Martensitic Transformations in NiTi Shape Memory Alloys, *Mater. Trans.* 52 (2011) 358–363. <https://doi.org/10.2320/matertrans.MB201012>.
- [11] S.Y. Jiang, Y.Q. Zhang, Y.N. Zhao, S.W. Liu, L. Hu, C.Z. Zhao, Influence of Ni₄Ti₃ precipitates on phase transformation of NiTi shape memory alloy, *Trans. Nonferrous Met. Soc. China (English Ed.)* 25 (2015) 4063–4071. [https://doi.org/10.1016/S1003-6326\(15\)64056-0](https://doi.org/10.1016/S1003-6326(15)64056-0).

- [12] I.P. Antoniadis, S.G. Stavrinos, R. Picos, M. Haniyas, Modeling the dynamical behavior of memristive NiTi alloy at constant stress for time-varying electric current input signals Modeling the dynamical behavior of memristive NiTi alloy at constant stress for time-varying electric current input signals, (2021). <https://doi.org/10.13140/RG.2.2.29297.40805>.
- [13] J. Mohd Jani, M. Leary, A. Subic, M.A. Gibson, A review of shape memory alloy research, applications and opportunities, *Mater. Des.* 56 (2014) 1078–1113. <https://doi.org/10.1016/j.matdes.2013.11.084>.
- [14] R. Singh, N.B. Dahotre, Corrosion degradation and prevention by surface modification of biometallic materials, *J. Mater. Sci. Mater. Med.* 18 (2007) 725–751. <https://doi.org/10.1007/s10856-006-0016-y>.
- [15] C.L. Chu, R.M. Wang, T. Hu, L.H. Yin, Y.P. Pu, P.H. Lin, Y.S. Dong, C. Guo, C.Y. Chung, K.W.K. Yeung, P.K. Chu, XPS and biocompatibility studies of titania film on anodized NiTi shape memory alloy, *J. Mater. Sci. Mater. Med.* 20 (2009) 223–228. <https://doi.org/10.1007/s10856-008-3563-6>.
- [16] S.A. Shabalovskaya, G.C. Rondelli, A.L. Undisz, J.W. Anderegg, T.D. Burleigh, M.E. Rettenmayr, The electrochemical characteristics of native Nitinol surfaces, *Biomaterials*. 30 (2009) 3662–3671. <https://doi.org/10.1016/j.biomaterials.2009.03.034>.
- [17] M. Es-Souni, M. Es-Souni, H. Fischer-Brandies, Assessing the biocompatibility of NiTi shape memory alloys used for medical applications, *Anal. Bioanal. Chem.* 381 (2005) 557–567. <https://doi.org/10.1007/s00216-004-2888-3>.
- [18] K. Dudek, T. Goryczka, Electrophoretic deposition and characterization of thin hydroxyapatite coatings formed on the surface of NiTi shape memory alloy, *Ceram. Int.* 42 (2016) 19124–19132. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2016.09.074>.
- [19] T. Goryczka, K. Dudek, Structure of multi-functional calcium phosphates/TiO₂ layers deposited on NiTi shape-memory alloy, *Powder Diffr.* 32 (2017) S99–S105. <https://doi.org/10.1017/S0885715617000239>.
- [20] N. Morgan, Medical shape memory alloy applications—the market and its products, *Mater. Sci. Eng. A.* 378 (2004) 16–23. <https://doi.org/10.1016/j.msea.2003.10.326>.
- [21] J. Mohd Jani, M. Leary, A. Subic, M.A. Gibson, A review of shape memory alloy research, applications and opportunities, *Mater. Des.* 56 (2014) 1078–1113. <https://doi.org/10.1016/j.matdes.2013.11.084>.

- [22] M. Alrahabi, Comparative study of root-canal shaping with stainless steel and rotary NiTi files performed by preclinical dental students, *Technol. Heal. Care.* 23 (2015) 257–265. <https://doi.org/10.3233/THC-150895>.
- [23] K. Kobus, M. Węgrzyn, Z. Lekston, H. Morawiec, J. Drugacz, Modeling of Scaphocephaly Using Superelastic Titanium-Nickel Rings: A Preliminary Report, *J. Craniofac. Surg.* 18 (2007) 504–510. <https://doi.org/10.1097/scs.0b013e31802cf4ce>.
- [24] D.W. Hong, M. Ingram, D. Lahr, Whole skin locomotion inspired by amoeboid motility mechanisms, *J. Mech. Robot.* 1 (2009) 1–7. <https://doi.org/10.1115/1.2976368>.
- [25] F. Taylor, C.K. Au, Forced Air Cooling of Shape-Memory Alloy Actuators for a Prosthetic Hand, *J. Comput. Inf. Sci. Eng.* 16 (2016) 3–7. <https://doi.org/10.1115/1.4033233>.
- [26] Z. Krawiecki, A. Hulewicz, M. Cichocki-Kaiser, Przetwarzanie i analiza sygnału elektrycznego z mięśni przy użyciu komputerowego stanowiska pomiarowego, *Electr. Eng.* (2016).
- [27] S.A. Dalley, H.A. Varol, M. Goldfarb, A method for the control of multigrasp myoelectric prosthetic hands, *IEEE Trans. Neural Syst. Rehabil. Eng.* 20 (2012) 58–67. <https://doi.org/10.1109/TNSRE.2011.2175488>.
- [28] S. Grycuk, Proteza ludzkiej dłoni – prototyp i analiza numeryczna, *Niepelnosprawność - Zagadnienia, Probl. Rozw.* 2018 (n.d.) 165–185.
- [29] M. Nematollahi, K.S. Baghbaderani, A. Amerinatanzi, H. Zamanian, M. Elahinia, Application of NiTi in assistive and rehabilitation devices: A review, *Bioengineering.* 6 (2019). <https://doi.org/10.3390/bioengineering6020037>.
- [30] R. Braga, P.F. Rodrigues, H. Cordeiro, P. Carreira, M.T. Vieira, The Study of New NiTi Actuators to Reinforce the Wing Movement of Aircraft Systems, *Materials (Basel).* 15 (2022) 4787. <https://doi.org/10.3390/ma15144787>.
- [31] R. Granberry, K. Eschen, B. Holschuh, J. Abel, Functionally Graded Knitted Actuators with NiTi-Based Shape Memory Alloys for Topographically Self-Fitting Wearables, *Adv. Mater. Technol.* 4 (2019) 1900548. <https://doi.org/10.1002/admt.201900548>.
- [32] A. AbuZaiter, M. Nafea, A.A. Mohd Faudzi, S. Kazi, M.S. Mohamed Ali, Thermomechanical behavior of bulk NiTi shape-memory-alloy microactuators based on bimorph actuation, *Microsyst. Technol.* 22 (2016) 2125–2131. <https://doi.org/10.1007/s00542-015-2641-1>.
- [33] L. Stirling, C.-H. Yu, J. Miller, E. Hawkes, R. Wood, E. Goldfield, R. Nagpal, Applicability of Shape Memory Alloy Wire for an Active, Soft Orthotic, *J. Mater. Eng. Perform.* 20 (2011) 658–662. <https://doi.org/10.1007/s11665-011-9858-7>.

- [34] C.R. Knick, G.L. Smith, C.J. Morris, H.A. Bruck, Rapid and low power laser actuation of sputter-deposited NiTi shape memory alloy (SMA) MEMS thermal bimorph actuators, *Sensors Actuators A Phys.* 291 (2019) 48–57. <https://doi.org/10.1016/j.sna.2019.03.016>.
- [35] S. Ao, K. Li, W. Liu, X. Qin, T. Wang, Y. Dai, Z. Luo, Electrochemical micromachining of NiTi shape memory alloy with ethylene glycol–NaCl electrolyte containing ethanol, *J. Manuf. Process.* 53 (2020) 223–228. <https://doi.org/10.1016/j.jmapro.2020.02.019>.
- [36] S. Gao, S. Yi, Experimental study on the anisotropic behavior of textured NiTi pseudoelastic shape memory alloys, *Mater. Sci. Eng. A.* 362 (2003) 107–111. [https://doi.org/10.1016/S0921-5093\(03\)00585-9](https://doi.org/10.1016/S0921-5093(03)00585-9).
- [37] K. Kazinakis, S. Kyriakides, C.M. Landis, Effect of tension/compression asymmetry and anisotropy on the response of pseudoelastic NiTi tubes under equibiaxial stress, *Extrem. Mech. Lett.* 53 (2022) 101689. <https://doi.org/10.1016/j.eml.2022.101689>.
- [38] P. Sedlák, M. Frost, B. Benešová, T. Ben Zineb, P. Šittner, Thermomechanical model for NiTi-based shape memory alloys including R-phase and material anisotropy under multi-axial loadings, *Int. J. Plast.* 39 (2012) 132–151. <https://doi.org/10.1016/j.ijplas.2012.06.008>.
- [39] J. Cai, S. Mao, Y. Liu, L. Cui, J. Zhang, Z. Zhang, X. Han, Nb/NiTi laminate composite with high pseudoelastic energy dissipation capacity, *Mater. Today Nano.* 19 (2022) 100238. <https://doi.org/10.1016/j.mtnano.2022.100238>.
- [40] H. Guillaume, D. Lamine, C. Shabnam Arbab, P. Philippe, Influence of the thermomechanical behavior of NiTi wires embedded in a damper on its damping capacity: Application to a bridge cable, *AIMS Mater. Sci.* 10 (2023) 1–25. <https://doi.org/10.3934/matersci.2023001>.
- [41] JPL, Premature Wear of the MSL Wheels, NASA. (n.d.). <https://llis.nasa.gov/lesson/22401>.
- [42] I.S.A. Padula, J. Benzing, V.M. Asnani, US10449804 - Superelastic Tire, 2019.
- [43] Nickel-titanium shape memory alloy spring tire designed for Mars rover, ASM Int. (n.d.).
- [44] R. Singh, S.V. Divinski, H. Rösner, E.A. Prokofiev, R.Z. Valiev, G. Wilde, Microstructure evolution in nanocrystalline NiTi alloy produced by HPT, *J. Alloys Compd.* 509 (2011) S290–S293. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2011.01.206>.
- [45] M. Peterlechner, J. Bokeloh, G. Wilde, T. Waitz, Study of relaxation and crystallization kinetics of NiTi made amorphous by repeated cold rolling, *Acta Mater.* 58 (2010) 6637–6648. <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2010.08.026>.

- [46] M. Peterlechner, T. Waitz, H.P. Karnthaler, Nanocrystallization of NiTi shape memory alloys made amorphous by high-pressure torsion, *Scr. Mater.* 59 (2008) 566–569. <https://doi.org/10.1016/j.scriptamat.2008.05.004>.
- [47] J. Koike, D.M. Parkin, M. Nastasi, Crystal-to-amorphous transformation of NiTi induced by cold rolling, *J. Mater. Res.* 5 (1990) 1414–1418. <https://doi.org/10.1557/JMR.1990.1414>.
- [48] Y. Zhang, S. Jiang, L. Hu, Y. Liang, Deformation mechanism of NiTi shape memory alloy subjected to severe plastic deformation at low temperature, *Mater. Sci. Eng. A.* 559 (2013) 607–614. <https://doi.org/10.1016/j.msea.2012.08.149>.
- [49] S.Y. Jiang, M. Tang, Y.N. Zhao, L. Hu, Y.Q. Zhang, Y.L. Liang, Crystallization of amorphous NiTi shape memory alloy fabricated by severe plastic deformation, *Trans. Nonferrous Met. Soc. China (English Ed.)* 24 (2014) 1758–1765. [https://doi.org/10.1016/S1003-6326\(14\)63250-7](https://doi.org/10.1016/S1003-6326(14)63250-7).
- [50] X. Shi, L. Cui, D. Jiang, C. Yu, F. Guo, M. Yu, Y. Ren, Y. Liu, Grain size effect on the R-phase transformation of nanocrystalline NiTi shape memory alloys, *J. Mater. Sci.* 49 (2014) 4643–4647. <https://doi.org/10.1007/s10853-014-8167-6>.
- [51] C. Yu, B. Aoun, L. Cui, Y. Liu, H. Yang, X. Jiang, S. Cai, D. Jiang, Z. Liu, D.E. Brown, Y. Ren, Synchrotron high energy X-ray diffraction study of microstructure evolution of severely cold drawn NiTi wire during annealing, *Acta Mater.* 115 (2016) 35–44. <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2016.05.039>.
- [52] T. WAITZ, The self-accommodated morphology of martensite in nanocrystalline NiTi shape memory alloys, *Acta Mater.* 53 (2005) 2273–2283. <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2005.01.033>.
- [53] A. Ahadi, Q. Sun, Stress hysteresis and temperature dependence of phase transition stress in nanostructured NiTi—Effects of grain size, *Appl. Phys. Lett.* 103 (2013) 021902. <https://doi.org/10.1063/1.4812643>.
- [54] A. Ahadi, Q. Sun, Stress hysteresis and temperature dependence of phase transition stress in nanostructured NiTi—Effects of grain size, *Appl. Phys. Lett.* 103 (2013) 021902. <https://doi.org/10.1063/1.4812643>.
- [55] Q. Sun, A. Aslan, M. Li, M. Chen, Effects of grain size on phase transition behavior of nanocrystalline shape memory alloys, *Sci. China Technol. Sci.* 57 (2014) 671–679. <https://doi.org/10.1007/s11431-014-5505-5>.
- [56] Q. Sun, A. Aslan, M. Li, M. Chen, Effects of grain size on phase transition behavior of

- nanocrystalline shape memory alloys, *Sci. China Technol. Sci.* 57 (2014) 671–679. <https://doi.org/10.1007/s11431-014-5505-5>.
- [57] K. Nargatti, S. Ahankari, Advances in enhancing structural and functional fatigue resistance of superelastic NiTi shape memory alloy: A Review, *J. Intell. Mater. Syst. Struct.* 33 (2022) 503–531. <https://doi.org/10.1177/1045389X211023582>.
- [58] J. Chen, H. Yin, Q. Sun, Effects of grain size on fatigue crack growth behaviors of nanocrystalline superelastic NiTi shape memory alloys, *Acta Mater.* 195 (2020) 141–150. <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2020.05.008>.
- [59] A. Ahadi, Q. Sun, Grain size dependence of fracture toughness and crack-growth resistance of superelastic NiTi, *Scr. Mater.* 113 (2016) 171–175. <https://doi.org/10.1016/j.scriptamat.2015.10.036>.
- [60] E. Ryklina, S. Prokoshkin, K. Vachiyan, Nanostructured Titanium Nickelide: Realization of abnormally high recovery strain, *IOP Conf. Ser. Mater. Sci. Eng.* 63 (2014) 012110. <https://doi.org/10.1088/1757-899X/63/1/012110>.
- [61] R.Z. Valiev, I.P. Semenova, V. V. Latysh, H. Rack, T.C. Lowe, J. Petruzalka, L. Dluhos, D. Hrusak, J. Sochova, Nanostructured titanium for biomedical applications, *Adv. Eng. Mater.* 10 (2008) 15–17. <https://doi.org/10.1002/adem.200800026>.
- [62] D. Khang, J. Lu, C. Yao, K.M. Haberstroh, T.J. Webster, The role of nanometer and sub-micron surface features on vascular and bone cell adhesion on titanium, *Biomaterials.* 29 (2008) 970–983. <https://doi.org/10.1016/j.biomaterials.2007.11.009>.
- [63] K.Y. Xie, Y. Wang, Y. Zhao, L. Chang, G. Wang, Z. Chen, Y. Cao, X. Liao, E.J. Lavernia, R.Z. Valiev, B. Sarrafpour, H. Zoellner, S.P. Ringer, Nanocrystalline β -Ti alloy with high hardness, low Young's modulus and excellent in vitro biocompatibility for biomedical applications, *Mater. Sci. Eng. C.* 33 (2013) 3530–3536. <https://doi.org/10.1016/j.msec.2013.04.044>.
- [64] F.L. Nie, Y.F. Zheng, Y. Cheng, S.C. Wei, R.Z. Valiev, In vitro corrosion and cytotoxicity on microcrystalline, nanocrystalline and amorphous NiTi alloy fabricated by high pressure torsion, *Mater. Lett.* 64 (2010) 983–986. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2010.01.081>.
- [65] E.O. Nasakina, M.A. Sevostyanov, A.S. Baikin, A. V. Seryogin, S. V. Konushkin, K. V. Sergienko, A. V. Leonov, A.G. Kolmakov, Applications of Nanostructural NiTi Alloys for Medical Devices, *Shape Mem. Alloy. - Fundam. Appl.* (2017). <https://doi.org/10.5772/intechopen.69238>.
- [66] G. Faraji, H.S. Kim, H.T. Kashi, Introduction, in: *Sev. Plast. Deform.*, Elsevier, 2018: pp. 1–

17. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-813518-1.00020-5>.
- [67] R.Z. Valiev, T.G. Langdon, Principles of equal-channel angular pressing as a processing tool for grain refinement, *Prog. Mater. Sci.* 51 (2006) 881–981. <https://doi.org/10.1016/j.pmatsci.2006.02.003>.
- [68] G. Dercz, I. Matuła, M. Zubko, A. Kazek-Kęsik, J. Maszybrocka, W. Simka, J. Dercz, P. Świec, I. Jendrzewska, Synthesis of porous Ti–50Ta alloy by powder metallurgy, *Mater. Charact.* 142 (2018) 124–136. <https://doi.org/10.1016/j.matchar.2018.05.033>.
- [69] R.Z. Valiev, I.V. Alexandrov, Nanostructured materials from severe plastic deformation, *Nanostructured Mater.* 12 (1999) 35–40. [https://doi.org/10.1016/S0965-9773\(99\)00061-6](https://doi.org/10.1016/S0965-9773(99)00061-6).
- [70] T. Sakai, A. Belyakov, R. Kaibyshev, H. Miura, J.J. Jonas, Dynamic and post-dynamic recrystallization under hot, cold and severe plastic deformation conditions, *Prog. Mater. Sci.* 60 (2014) 130–207. <https://doi.org/10.1016/j.pmatsci.2013.09.002>.
- [71] Q. Xue, I.J. Beyerlein, D.J. Alexander, G.T. Gray, Mechanisms for initial grain refinement in OFHC copper during equal channel angular pressing, *Acta Mater.* 55 (2007) 655–668. <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2006.08.049>.
- [72] J. Huot, High-Pressure Torsion, *SpringerBriefs Appl. Sci. Technol.* (2016) 11–17. https://doi.org/10.1007/978-3-319-35107-0_4.
- [73] M. Eskandarzade, A. Masoumi, G. Faraji, M. Mohammadpour, X.S. Yan, A new designed incremental high pressure torsion process for producing long nanostructured rod samples, *J. Alloys Compd.* 695 (2017) 1539–1546. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2016.10.296>.
- [74] A. Hohenwarter, Incremental high pressure torsion as a novel severe plastic deformation process: Processing features and application to copper, *Mater. Sci. Eng. A.* 626 (2015) 80–85. <https://doi.org/10.1016/j.msea.2014.12.041>.
- [75] P. Snopiński, M. Król, M. Pagáč, J. Petrů, J. Hajnyš, T. Mikuszewski, T. Tański, Effects of equal channel angular pressing and heat treatments on the microstructures and mechanical properties of selective laser melted and cast AlSi10Mg alloys, *Arch. Civ. Mech. Eng.* 21 (2021) 1–18. <https://doi.org/10.1007/s43452-021-00246-y>.
- [76] G. Faraji, H.S. Kim, H.T. Kashi, Severe Plastic Deformation Methods for Bulk Samples, in: *Sev. Plast. Deform.*, Elsevier, 2018: pp. 37–112. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-813518-1.00002-3>.
- [77] Y. Saito, H. Utsunomiya, N. Tsuji, T. Sakai, Novel ultra-high straining process for bulk

- materials—development of the accumulative roll-bonding (ARB) process, *Acta Mater.* 47 (1999) 579–583. [https://doi.org/10.1016/S1359-6454\(98\)00365-6](https://doi.org/10.1016/S1359-6454(98)00365-6).
- [78] A. Rosochowski, *Severe Plastic Deformation Technology*, 2017.
- [79] N. Kumar, P.N. Rao, R. Jayaganthan, H.G. Brokmeier, Effect of cryorolling and annealing on recovery, recrystallisation, grain growth and their influence on mechanical and corrosion behaviour of 6082 Al alloy, *Mater. Chem. Phys.* 165 (2015) 177–187. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2015.09.014>.
- [80] H. Yu, M. Yan, J. Li, A. Godbole, C. Lu, K. Tieu, H. Li, C. Kong, Mechanical properties and microstructure of a Ti-6Al-4V alloy subjected to cold rolling, asymmetric rolling and asymmetric cryorolling, *Mater. Sci. Eng. A.* 710 (2018) 10–16. <https://doi.org/10.1016/j.msea.2017.10.075>.
- [81] H.J. Kestenbach, Effect of Stacking Fault Energy on Plastic Deformation of Austenitic Stainless Steels., *J. Mater. Eng. Perform.* (1975) 0–9. <https://doi.org/10.1007/s11665-023-08208-6>.
- [82] Y. Xiong, Y. Yue, Y. Lu, T. He, M. Fan, F. Ren, W. Cao, Cryorolling impacts on microstructure and mechanical properties of AISI 316 LN austenitic stainless steel, *Mater. Sci. Eng. A.* 709 (2018) 270–276. <https://doi.org/10.1016/j.msea.2017.10.067>.
- [83] G.D. Sathiaraj, P.P. Bhattacharjee, C.W. Tsai, J.W. Yeh, Effect of heavy cryo-rolling on the evolution of microstructure and texture during annealing of equiatomic CoCrFeMnNi high entropy alloy, *Intermetallics.* 69 (2016) 1–9. <https://doi.org/10.1016/j.intermet.2015.10.005>.
- [84] S. Liu, K. Luo, H. Gu, H. Gao, C. Kong, H. Yu, Phase reversion-induced heterogeneous structure in a ferrous medium-entropy alloy via cryorolling and annealing, *Scr. Mater.* 222 (2023) 115004. <https://doi.org/10.1016/j.scriptamat.2022.115004>.
- [85] P.J. Apps, M. Berta, P.B. Prangnell, The effect of dispersoids on the grain refinement mechanisms during deformation of aluminium alloys to ultra-high strains, *Acta Mater.* 53 (2005) 499–511. <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2004.09.042>.
- [86] K. Changela, K. Hariharan, D. Ravi Kumar, Cryorolling of Aluminum Alloy Sheets and Their Characterization: A Review, *Met. Form. Process.* (2022) 77–99. <https://doi.org/10.1201/9781003226703-5>.
- [87] P.B. Prangnell, Y. Huang, The effect of cryogenic deformation on the limiting grain size in an SMG Al-alloy, *J. Mater. Sci.* 43 (2008) 7280–7285. <https://doi.org/10.1007/s10853-008->

- 2673-3.
- [88] S.V. Zherebtsov, G.S. Dyakonov, A.A. Salem, V.I. Sokolenko, G.A. Salishchev, S.L. Semiatin, Formation of nanostructures in commercial-purity titanium via cryorolling, *Acta Mater.* 61 (2013) 1167–1178. <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2012.10.026>.
- [89] C.A. Schneider, W.S. Rasband, K.W. Eliceiri, NIH Image to ImageJ: 25 years of image analysis, *Nat. Methods.* 9 (2012) 671–675. <https://doi.org/10.1038/nmeth.2089>.
- [90] M. Gigla, Electron diffraction analysis using a personal computer, *World Sci.* (1993) 160–162.
- [91] M. Klinger, More features, more tools, more CrysTBox, *J. Appl. Crystallogr.* 50 (2017) 1226–1234. <https://doi.org/10.1107/S1600576717006793>.
- [92] J.L. Lábár, M. Adamik, B.P. Barna, Z. Czigány, Z. Fogarassy, Z.E. Horváth, O. Geszti, F. Misják, J. Morgiel, G. Radnóczy, G. Sáfrán, L. Székely, T. Szüts, Electron Diffraction Based Analysis of Phase Fractions and Texture in Nanocrystalline Thin Films, Part III: Application Examples, *Microsc. Microanal.* 18 (2012) 406–420. <https://doi.org/10.1017/S1431927611012803>.
- [93] G. Brunetti, D. Robert, P. Bayle-Guillemaud, J.L. Rouvière, E.F. Rauch, J.F. Martin, J.F. Colin, F. Bertin, C. Cayron, Confirmation of the domino-cascade model by lifepo4/feop 4 precession electron diffraction, *Chem. Mater.* 23 (2011) 4515–4524. <https://doi.org/10.1021/cm201783z>.
- [94] B. Viguier, A. Mortensen, Heating of TEM specimens during ion milling, *Ultramicroscopy.* 87 (2001) 123–133. [https://doi.org/10.1016/S0304-3991\(00\)00095-4](https://doi.org/10.1016/S0304-3991(00)00095-4).
- [95] I. Kaya, H. Tobe, H.E. Karaca, B. Basaran, M. Nagasako, R. Kainuma, Y. Chumlyakov, Effects of aging on the shape memory and superelasticity behavior of ultra-high strength Ni54Ti46alloys under compression, *Mater. Sci. Eng. A.* 678 (2016) 93–100. <https://doi.org/10.1016/j.msea.2016.09.078>.
- [96] X.B. Shi, Z.C. Hu, X.W. Hu, J.S. Zhang, L.S. Cui, Effect of plastic deformation on stress-induced martensitic transformation of nanocrystalline NiTi alloy, *Mater. Charact.* 128 (2017) 184–188. <https://doi.org/10.1016/j.matchar.2017.04.002>.
- [97] R. Pant, S. Singh, A. Joshi, K. Joshi, K.K. Saxena, Mechanical performance and characteristics evaluation of material through Cryo rolling process: A review, *Mater. Today Proc.* 62 (2022) 3086–3096. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2022.03.245>.
- [98] X. Lei, J. Huang, X. Jin, S. Chen, X. Zhao, Application of Johnson-Mehl-Avrami-Kolmogorov type equation in non-isothermal phase process: Re-discussion, *Mater. Lett.* 181 (2016)

- 240–243. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2016.06.039>.
- [99] H.E. Kissinger, Reaction Kinetics in Differential Thermal Analysis, *Anal. Chem.* 29 (1957) 1702–1706. <https://doi.org/10.1021/ac60131a045>.
- [100] T. Ozawa, Kinetic analysis of derivative curves in thermal analysis, *J. Therm. Anal.* 2 (1970) 301–324. <https://doi.org/10.1007/BF01911411>.
- [101] J.H. Flynn, L.A. Wall, General treatment of the thermogravimetry of polymers, *J. Res. Natl. Bur. Stand. Sect. A Phys. Chem.* 70A (1966) 487. <https://doi.org/10.6028/jres.070A.043>.
- [102] C.D. Doyle, Series Approximations to the Equation of Thermogravimetric Data, *Nature.* 207 (1965) 290–291. <https://doi.org/10.1038/207290a0>.
- [103] C. Yang, J. Zeng, H. Guo, S. Qu, X. Li, Effect of minor alloying substitution on glass-forming ability and crystallization behavior of a Ni₅₇Zr₂₂X₈Nb₈Al₅ (X = Ti, Cu) alloy synthesized by mechanical alloying, *Mater. Trans.* 54 (2013) 1844–1850. <https://doi.org/10.2320/matertrans.M2013184>.
- [104] N. Koga, Ozawa's kinetic method for analyzing thermoanalytical curves: History and theoretical fundamentals, *J. Therm. Anal. Calorim.* 113 (2013) 1527–1541. <https://doi.org/10.1007/s10973-012-2882-5>.
- [105] Y. Luo, H. Ke, R. Zeng, X. Liu, J. Luo, P. Zhang, Crystallization behavior of Zr₆₀Cu₂₀Fe₁₀Al₁₀ amorphous alloy, *J. Non. Cryst. Solids.* 528 (2020) 119728. <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2019.119728>.
- [106] W. Lu, B. Yan, W.H. Huang, Complex primary crystallization kinetics of amorphous Finemet alloy, *J. Non. Cryst. Solids.* 351 (2005) 3320–3324. <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2005.08.018>.
- [107] S. Sohrabi, R. Gholamipour, Effect of Nb minor addition on the crystallization kinetics of Zr-Cu-Al-Ni metallic glass, *J. Non. Cryst. Solids.* 560 (2021) 120731. <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2021.120731>.
- [108] T. Xu, Z. Jian, L. Zhuo, F. Chang, M. Zhu, Y. Liu, Z. Jie, Nonisothermal crystallization kinetics of Cr-rich metallic glass Cr_{29.4}Fe_{29.4}Mo_{14.7}C_{14.7}B_{9.8}Y₂ with desirable properties, *Int. J. Chem. Kinet.* 53 (2021) 815–824. <https://doi.org/10.1002/kin.21484>.
- [109] A.L. Greer, Crystallisation kinetics of Fe₈₀B₂₀ glass, *Acta Metall.* 30 (1982) 171–192. [https://doi.org/10.1016/0001-6160\(82\)90056-6](https://doi.org/10.1016/0001-6160(82)90056-6).
- [110] L.C. Chen, F. Spaepen, Analysis of calorimetric measurements of grain growth, *J. Appl. Phys.* 69 (1991) 679–688. <https://doi.org/10.1063/1.347349>.

- [111] D.W. Henderson, Experimental analysis of non-isothermal transformations involving nucleation and growth, *J. Therm. Anal.* 15 (1979) 325–331. <https://doi.org/10.1007/BF01903656>.
- [112] M. Wagner, Differential Scanning Calorimetry, in: *Therm. Anal. Pract.*, Carl Hanser Verlag GmbH & Co. KG, München, 2017: pp. 66–143. <https://doi.org/10.3139/9781569906446.007>.
- [113] M.W. Phaneuf, FIB for Materials Science Applications - a Review, in: *Introd. to Focus. Ion Beams*, Springer US, Boston, MA, 2005: pp. 143–172. https://doi.org/10.1007/0-387-23313-X_8.
- [114] Y. Huh, K.J. Hong, K.S. Shin, Amorphization Induced by Focused Ion Beam Milling in Metallic and Electronic Materials, *Microsc. Microanal.* 19 (2013) 33–37. <https://doi.org/10.1017/S1431927613012282>.
- [115] H. Hu, B.B. Rath, On the time exponent in isothermal grain growth, *Metall. Trans.* 1 (1970) 3181–3184. <https://doi.org/10.1007/BF03038435>.
- [116] X. Song, J. Zhang, L. Li, K. Yang, G. Liu, Correlation of thermodynamics and grain growth kinetics in nanocrystalline metals, *Acta Mater.* 54 (2006) 5541–5550. <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2006.07.040>.
- [117] C.E. Krill, L. Helfen, D. Michels, H. Natter, A. Fitch, O. Masson, R. Birringer, Size-dependent grain-growth kinetics observed in nanocrystalline Fe, *Phys. Rev. Lett.* 86 (2001) 842–845. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.86.842>.
- [118] M.C. Iordache, S.H. Whang, Z. Jiao, Z.M. Wang, Grain growth kinetics in nanostructured nickel, *Nanostructured Mater.* 11 (1999) 1343–1349. [https://doi.org/10.1016/S0965-9773\(00\)00427-X](https://doi.org/10.1016/S0965-9773(00)00427-X).
- [119] M. Karolus, J. Panek, Nanostructured Ni-Ti alloys obtained by mechanical synthesis and heat treatment, *J. Alloys Compd.* 658 (2016) 709–715. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2015.10.286>.
- [120] Y. Al-Douri, N. Amrane, M.R. Johan, Annealing temperature effect on structural and optical investigations of Fe₂O₃ nanostructure, *J. Mater. Res. Technol.* 8 (2019) 2164–2169. <https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2019.02.004>.
- [121] B. Yan, S. Jiang, D. Sun, M. Wang, J. Yu, Y. Zhang, Martensite twin formation and mechanical properties of B2 austenite NiTi shape memory alloy undergoing severe plastic deformation and subsequent annealing, *Mater. Charact.* 178 (2021) 111273.

- <https://doi.org/10.1016/j.matchar.2021.111273>.
- [122] I. Karaman, A. V. Kulkarni, Z.P. Luo, Transformation behaviour and unusual twinning in a NiTi shape memory alloy ausformed using equal channel angular extrusion, *Philos. Mag.* 85 (2005) 1729–1745. <https://doi.org/10.1080/14786430412331331961>.
- [123] Y. Liu, D. Favier, Stabilisation of martensite due to shear deformation via variant reorientation in polycrystalline NiTi, *Acta Mater.* 48 (2000) 3489–3499. [https://doi.org/10.1016/S1359-6454\(00\)00129-4](https://doi.org/10.1016/S1359-6454(00)00129-4).
- [124] H.F. López, Transformation induced toughening in a Ni-Ti 52 shape memory alloy, *Mater. Lett.* 51 (2001) 144–150. [https://doi.org/10.1016/S0167-577X\(01\)00281-6](https://doi.org/10.1016/S0167-577X(01)00281-6).
- [125] I. Karaman, H. Ersin Karaca, H.J. Maier, Z.P. Luo, The effect of severe marforming on shape memory characteristics of a Ti-rich NiTi alloy processed using equal channel angular extrusion, *Metall. Mater. Trans. A Phys. Metall. Mater. Sci.* 34 A (2003) 2527–2539. <https://doi.org/10.1007/s11661-003-0012-5>.
- [126] J.C. Ewert, I. Böhm, R. Peter, F. Haider, The role of the martensite transformation for the mechanical amorphisation of NiTi, *Acta Mater.* 45 (1997) 2197–2206. [https://doi.org/10.1016/S1359-6454\(96\)00322-9](https://doi.org/10.1016/S1359-6454(96)00322-9).
- [127] W.S. LePage, J.A. Shaw, S.H. Daly, Effects of texture on the functional and structural fatigue of a NiTi shape memory alloy, *Int. J. Solids Struct.* 221 (2021) 150–164. <https://doi.org/10.1016/j.ijsolstr.2020.09.022>.
- [128] Y. Liu, Z.L. Xie, J. Van Humbeeck, L. Delaey, Effect of texture orientation on the martensite deformation of NiTi shape memory alloy sheet, *Acta Mater.* 47 (1999) 645–660. [https://doi.org/10.1016/S1359-6454\(98\)00376-0](https://doi.org/10.1016/S1359-6454(98)00376-0).
- [129] K. Gall, The role of texture in tension–compression asymmetry in polycrystalline NiTi, *Int. J. Plast.* 15 (1999) 69–92. [https://doi.org/10.1016/S0749-6419\(98\)00060-6](https://doi.org/10.1016/S0749-6419(98)00060-6).
- [130] Y. Xu, X. Huang, A.G. Ramirez, Crystallization of amorphous NiTiCu thin films, *J. Alloys Compd.* 480 (2009) 14–17. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2009.01.113>.
- [131] X. Wang, J.J. Vlassak, Crystallization kinetics of amorphous NiTi shape memory alloy thin films, *Scr. Mater.* 54 (2006) 925–930. <https://doi.org/10.1016/j.scriptamat.2005.10.061>.
- [132] J. Kong, M.J.R. Haché, J. Tam, J.L. McCrea, J. Howe, U. Erb, On the extrinsic hall-petch to inverse Hall-Petch transition in nanocrystalline Ni-Co electrodeposits, *Scr. Mater.* 218 (2022). <https://doi.org/10.1016/j.scriptamat.2022.114799>.
- [133] S. Dangwal, K. Edalati, R.Z. Valiev, T.G. Langdon, Breaks in the Hall–Petch Relationship after

- Severe Plastic Deformation of Magnesium, Aluminum, Copper, and Iron, Crystals. 13 (2023) 413. <https://doi.org/10.3390/cryst13030413>.
- [134] S. Bakhtiari, Y. Li, S. Sarkar, H. Yang, L. Cui, Y. Liu, Deformation induced martensite stabilization of NiTi in constrained composite systems, Mater. Sci. Eng. A. 857 (2022) 144128. <https://doi.org/10.1016/j.msea.2022.144128>.
- [135] S. Belyaev, N. Resnina, I. Ponikarova, E. Iaparova, T. Rakhimov, A. Ivanova, N. Tabachkova, V. Andreev, Damage of the martensite interfaces as the mechanism of the martensite stabilization effect in the NiTi shape memory alloys, J. Alloys Compd. 921 (2022) 166189. <https://doi.org/10.1016/J.JALLCOM.2022.166189>.
- [136] G. Tan, Y. Liu, Comparative study of deformation-induced martensite stabilisation via martensite reorientation and stress-induced martensitic transformation in NiTi, Intermetallics. 12 (2004) 373–381. <https://doi.org/10.1016/j.intermet.2003.11.008>.
- [137] A.S. Mahmud, H. Yang, S. Tee, G. Rio, Y. Liu, Effect of annealing on deformation-induced martensite stabilisation of NiTi, Intermetallics. 16 (2008) 209–214. <https://doi.org/10.1016/j.intermet.2007.09.003>.
- [138] X.B. Wang, B. Verlinden, J. Van Humbeeck, R-phase transformation in NiTi alloys, Mater. Sci. Technol. 30 (2014) 1517–1529. <https://doi.org/10.1179/1743284714Y.0000000590>.
- [139] G.B. Stachowiak, P.G. McCormick, Shape memory behaviour associated with the R and martensitic transformations in a NiTi alloy, Acta Metall. 36 (1988) 291–297. [https://doi.org/10.1016/0001-6160\(88\)90006-5](https://doi.org/10.1016/0001-6160(88)90006-5).
- [140] H. Morawiec, D. Strószlig, T. Goryczka, D. Chrobak, Two-stage martensitic transformation in a deformed and annealed NiTi alloy, Scr. Mater. 35 (1996) 485–490. [https://doi.org/10.1016/1359-6462\(96\)00179-0](https://doi.org/10.1016/1359-6462(96)00179-0).
- [141] H. Shahmir, M. Nili-Ahmadabadi, A. Razzaghi, M. Mohammadi, C.T. Wang, J.M. Jung, H.S. Kim, T.G. Langdon, Using dilatometry to study martensitic stabilization and recrystallization kinetics in a severely deformed NiTi alloy, J. Mater. Sci. 50 (2015) 4003–4011. <https://doi.org/10.1007/s10853-015-8957-5>.
- [142] R.R. Adharapurapu, K.S. Vecchio, Effects of aging and cooling rate on the transformation of nanostructured Ti-50.8Ni, J. Alloys Compd. 693 (2017) 150–163. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2016.09.112>.
- [143] X. Bian, L. Heller, L. Kadeřávek, P. Šittner, In-situ synchrotron X-ray diffraction texture analysis of tensile deformation of nanocrystalline NiTi wire in martensite state, Appl.

- Mater. Today. 26 (2022) 101378. <https://doi.org/10.1016/j.apmt.2022.101378>.
- [144] G. Laplanche, T. Birk, S. Schneider, J. Frenzel, G. Eggeler, Effect of temperature and texture on the reorientation of martensite variants in NiTi shape memory alloys, *Acta Mater.* 127 (2017) 143–152. <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2017.01.023>.
- [145] X. Kong, Y. Yang, Z. Sun, H. Yang, Y. Liu, Y. Ren, L. Cui, C. Chen, S. Hao, In-situ high energy X-ray diffraction study of microscopic deformation behavior of martensite variant reorientation in NiTi wire, *Appl. Mater. Today.* 22 (2021) 100904. <https://doi.org/10.1016/j.apmt.2020.100904>.
- [146] Y. Liu, Z. Xie, Detwinning in shape memory alloy, 2007. [http://www3.ntu.edu.sg/home/mliuy/New_files/articles/Book Chapter - Detwinning in Shape Memory Alloy.pdf](http://www3.ntu.edu.sg/home/mliuy/New_files/articles/Book_Chapter_-_Detwinning_in_Shape_Memory_Alloy.pdf).
- [147] H. Sehitoglu, R. Hamilton, D. Canadinc, X.Y. Zhang, K. Gall, I. Karaman, Y. Chumlyakov, H.J. Maier, Detwinning in NiTi alloys, *Metall. Mater. Trans. A.* 34 (2003) 5–13. <https://doi.org/10.1007/s11661-003-0203-0>.
- [148] P. Sedmák, P. Šittner, J. Pilch, C. Curfs, Instability of cyclic superelastic deformation of NiTi investigated by synchrotron X-ray diffraction, *Acta Mater.* 94 (2015) 257–270. <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2015.04.039>.
- [149] Y. Liu, Z.L. Xie, Twinning and detwinning of $\langle 0\ 1\ 1 \rangle$ type II twin in shape memory alloy, *Acta Mater.* 51 (2003) 5529–5543. [https://doi.org/10.1016/S1359-6454\(03\)00417-8](https://doi.org/10.1016/S1359-6454(03)00417-8).
- [150] X. Zhang, B. Grabowski, F. Körmann, A. V. Ruban, Y. Gong, R.C. Reed, T. Hickel, J. Neugebauer, Temperature dependence of the stacking-fault Gibbs energy for Al, Cu, and Ni, *Phys. Rev. B.* 98 (2018) 224106. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.98.224106>.
- [151] B. Zhao, P. Huang, L. Zhang, S. Li, Z. Zhang, Q. Yu, Temperature Effect on Stacking Fault Energy and Deformation Mechanisms in Titanium and Titanium-aluminium Alloy, *Sci. Rep.* 10 (2020) 1–6. <https://doi.org/10.1038/s41598-020-60013-6>.
- [152] D. Molnár, X. Sun, S. Lu, W. Li, G. Engberg, L. Vitos, Effect of temperature on the stacking fault energy and deformation behaviour in 316L austenitic stainless steel, *Mater. Sci. Eng. A.* 759 (2019) 490–497. <https://doi.org/10.1016/j.msea.2019.05.079>.
- [153] P. Chowdhury, H. Sehitoglu, Deformation physics of shape memory alloys – Fundamentals at atomistic frontier, *Prog. Mater. Sci.* 88 (2017) 49–88. <https://doi.org/10.1016/j.pmatsci.2017.03.003>.
- [154] P. Chowdhury, H. Sehitoglu, A revisit to atomistic rationale for slip in shape memory alloys,

- Prog. Mater. Sci. 85 (2017) 1–42. <https://doi.org/10.1016/j.pmatsci.2016.10.002>.
- [155] T. Ezaz, H. Sehitoglu, H.J. Maier, Energetics of twinning in martensitic NiTi, *Acta Mater.* 59 (2011) 5893–5904. <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2011.05.063>.
- [156] P. Šittner, O. Molnárová, X. Bian, L. Heller, H. Seiner, Tensile Deformation of B19' Martensite in Nanocrystalline NiTi Wires, *Shape Mem. Superelasticity.* (2023) 11–34. <https://doi.org/10.1007/s40830-023-00414-4>.
- [157] H. Seiner, P. Sedlák, M. Frost, P. Šittner, Kinking as the plastic forming mechanism of B19' NiTi martensite, (2023). <http://arxiv.org/abs/2305.07125>.
- [158] O. Molnarova, M. Klinger, J. Duchon, H. Seiner, P. Sittner, Plastic deformation of B19' monoclinic martensite in NiTi shape memory alloys: HRTEM analysis of interfaces in martensite variant microstructures, *AMI Acta Mater.* W recenzji (2023). <https://doi.org/10.2139/ssrn.4420505>.
- [159] J.W. CHRISTIAN, Formal Theory of Transformation Kinetics, in: *Theory Transform. Met. Alloy.*, Elsevier, 2002: pp. 529–552. <https://doi.org/10.1016/B978-008044019-4/50016-7>.
- [160] J.S. Blázquez, F.J. Romero, C.F. Conde, A. Conde, A Review of Different Models Derived from Classical Kolmogorov, Johnson and Mehl, and Avrami (KJMA) Theory to Recover Physical Meaning in Solid-State Transformations, *Phys. Status Solidi Basic Res.* 259 (2022). <https://doi.org/10.1002/pssb.202100524>.
- [161] K. Inaekyan, V. Brailovski, S. Prokoshkin, A. Korotitskiy, A. Glezer, Characterization of amorphous and nanocrystalline Ti–Ni-based shape memory alloys, *J. Alloys Compd.* 473 (2009) 71–78. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2008.05.023>.
- [162] H. Shahmir, M. Nili-Ahmadabadi, C.T. Wang, J.M. Jung, H.S. Kim, T.G. Langdon, Annealing behavior and shape memory effect in NiTi alloy processed by equal-channel angular pressing at room temperature, *Mater. Sci. Eng. A.* 629 (2015) 16–22. <https://doi.org/10.1016/j.msea.2015.01.072>.
- [163] V. Brailovski, S.D. Prokoshkin, E. Bastarash, V. Demers, K.E. Inaekyan, I.Y. Khmelevskaya, Thermal stability and nanocrystallization of amorphous Ti–Ni alloys prepared by cold rolling and post-deformation annealing, *Mater. Sci. Forum.* 539–543 (2007) 1964–1970. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/MSF.539-543.1964>.
- [164] M. Peterlechner, J. Bokeloh, G. Wilde, T. Waitz, Study of relaxation and crystallization kinetics of NiTi made amorphous by repeated cold rolling, *Acta Mater.* 58 (2010) 6637–6648. <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2010.08.026>.

- [165] K.T. Liu, J.G. Duh, Kinetics of the crystallization in amorphous NiTi thin films, *J. Non. Cryst. Solids*. 353 (2007) 1060–1064. <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2007.01.006>.
- [166] H.-J. Lee, H. Ni, D.T. Wu, A.G. Ramirez, Experimental determination of kinetic parameters for crystallizing amorphous NiTi thin films, *Appl. Phys. Lett.* 87 (2005) 114102. <https://doi.org/10.1063/1.2045565>.
- [167] J.C. Dyre, On the possible existence of crystallites in glass-forming liquids, (2006) 9–12. <http://arxiv.org/abs/cond-mat/0612671>.
- [168] J. Daza, W. Ben Mbarek, L. Escoda, J. Saurina, J. Suñol, Two Fe-Zr-B-Cu nanocrystalline magnetic alloys produced by mechanical alloying technique, *Preprints.Org*. 2023041172 (2023) 1–11. <https://doi.org/10.20944/preprints202304.1172.v1>.
- [169] D. Janovszky, M. Sveda, A. Sycheva, F. Kristaly, F. Zámboorszky, T. Koziel, P. Bala, G. Czel, G. Kaptay, Amorphous alloys and differential scanning calorimetry (DSC), *J. Therm. Anal. Calorim.* 147 (2022) 7141–7157. <https://doi.org/10.1007/s10973-021-11054-0>.
- [170] E. Matyja, K. Prusik, M. Zubko, P. Świec, G. Dercz, J. Loskot, Crystallization Kinetics and Structure Evolution during Annealing of Ni-Co-Mn-In Powders Obtained by Mechanical Alloying, *Materials (Basel)*. 16 (2023) 645. <https://doi.org/10.3390/ma16020645>.
- [171] J. Burow, J. Frenzel, C. Somsen, E. Prokofiev, R. Valiev, G. Eggeler, Grain Nucleation and Growth in Deformed NiTi Shape Memory Alloys: An In Situ TEM Study, *Shape Mem. Superelasticity*. 3 (2017) 347–360. <https://doi.org/10.1007/s40830-017-0119-y>.

11. Spis rysunków

Rys. 2-1 Schemat jednokierunkowego efektu pamięci kształtu [2].	7
Rys. 2-2 Model struktury krystalicznej faz macierzystej B2 (a) oraz martenzytycznej B19' (b) [5].	7
Rys. 2-3 Układ równowagi fazowej NiTi [7].	8
Rys. 2-4 Model struktury krystalicznej fazy romboedrycznej R [12].	9
Rys. 2-5 Wykres obrazujący gałęzie przemysłu w których wykorzystywane są stopy z pamięcią kształtu wraz z przykładami ich zastosowań [21].	10
Rys. 2-6 Sprężynkowa metoda leczenia kraniostenozy z użyciem nadsprężystego stopu NiTi [23].	11
Rys. 2-7 Prototyp elektronicznej protezy dłoni wykorzystujący stop NiTi z pamięcią kształtu [29].	12
Rys. 2-8 Mikrografie SEM mikroślowników wykorzystujących stopy z pamięcią kształtu [34].	13
Rys. 2-9 Uszkodzone koła łożyska Curiosity (a) oraz zmodyfikowane koło wykorzystujące stop NiTi [41,43].	14
Rys. 2-10 Schemat zmian struktury stopu NiTi po obróbce plastycznej w fazie martenzytycznej [48].	16
Rys. 2-11 Mikrografia TEM jasnego pola nanometrycznych ziaren stopu NiTi, zawierających nanometryczne płytki martenzytu [52].	17
Rys. 2-12 Zależność pętli histerezy H (a) oraz naprężenia przemiany $d\sigma/dT$ (b) wraz z krzywymi naprężenie odkształcenie wykonanymi w różnych temperaturach [54].	18
Rys. 2-13 Wykres fazowy naprężenie - temperatura dla stopu NiTi o rozmiarze ziarna większym (a) i mniejszym (b) niż 60 nm [53].	18
Rys. 2-14 Krzywe naprężenie odkształcenie obrazujące cykliczną stabilność efektu nadsprężystości dla stopu NiTi o wielkości ziarna 80 nm (a) oraz 32 nm (b), wraz z dyfraktogramami rentgenowskimi wykonanymi w trakcie odkształcania in-situ dla próbek o wielkości ziarna 1500 nm (c) oraz 18 nm (d) [56].	19
Rys. 2-15 Obrazy termograficzne obrazujące wpływ wielkości ziarna na obszary temperatury w pobliżu czoła pęknięcia [59].	20
Rys. 2-16 Krzywe polaryzacji stopów NiTi w roztworze Hanksa (a) oraz sztucznej śliny (b), wraz z wynikami badań cytotoksyczności tych stopów wykonanych na podstawie przeżywalności komórek L-929 oraz MG63 [64].	21

Rys. 2-17 Mechanizmy deformacji w metalach i stopach o wysokiej (a) i niskiej (b) energii błędu ułożenia.....	23
Rys. 2-18 Schemat stopniowego przyrostowego skręcania pod wysokim ciśnieniem [73].....	24
Rys. 2-19 Schemat przeciskania w kanale kątowym [76].....	25
Rys. 2-20 Schemat walcowania akumulacyjnego [77].	26
Rys. 2-21 Mikrografie TEM jasnego pola obrazujące różnice struktur uzyskiwanych poprzez walcowanie w temperaturze pokojowej oraz kriogenicznej [88].	28
Rys. 4-1 Szkic geometrii precesji wiązki elektronów (a) wraz z obrazami dyfrakcyjnymi wykonanymi dla krzemu domieszkowanego germanem wykonanymi z kątem precesji $\varphi = 0, 1$ oraz 3° (b).....	35
Rys. 4-2 Schematyczne przedstawienie procesu otrzymywania map orientacji krystalograficznej w TEM, przy wykorzystaniu precesji wiązki elektronowej. (Opracowane na podstawie [93])......	36
Rys. 4-3 Mikrografia TEM w jasnym i ciemnym polu widzenia obrazująca mikrostrukturę zrekrystalizowanego obszaru próbki o 35% stopniu deformacji po wyżarzaniu w 450°C przez 15 minut przygotowanej metodą polerowania jonowego (a) oraz polerowania elektrochemicznego (b)	37
Rys. 5-1 Dyfraktogram rentgenowski materiału wyjściowego, zarejestrowany w temperaturze pokojowej po uprzednim rozgrzaniu próbki we wrzącej wodzie.....	38
Rys. 5-2 Termogram DSC zarejestrowany dla próbki wyjściowej, wraz z parametrami charakterystycznymi przemiany martenzytycznej.....	39
Rys. 5-3 Mikrostruktura materiału wyjściowego zarejestrowana mikroskopem optycznym, wraz z histogramem rozkładu wielkości ziarna.	39
Rys. 5-4 Mikrostruktura materiału wyjściowego, przedstawiająca wydzielenie pierwotne fazy Ti_2Ni wraz z jego obrazem dyfrakcyjnym. Próbka ze względu na temperaturę procesu preparatyki znajduje się w stanie martenzytycznym.	40
Rys. 5-5 Schemat obróbki zastosowanej dla stopu NiTi. Drut o średnicy 3,5 mm został ochłodzony w ciekłym azocie a następnie poddany jednemu przepustowi przez walce. Po osiągnięciu odpowiedniej redukcji przekroju poprzecznego, materiał został poddany obróbce cieplnej.....	41
Rys. 6-1 Mikrostruktura stopu NiTi o stopniu deformacji 35 % przedstawiająca obszar amorficzny zaobserwowany w TEM w jasnym (a) i ciemnym (b) polu widzenia wraz z obrazem dyfrakcyjnym (c) o charakterystycznych dla fazy amorficznej rozmytych pierścieniach. Obraz wysokorozdzielczy (d) wraz z wykonaną dla obrazu transformatą Fouriera przedstawiający nanometryczne krystalicity zanurzone w amorficznej osnowie.....	43

Rys. 6-2 Mikrostruktura stopu NiTi o stopniu deformacji 35 % przedstawiająca obszar krystaliczny zaobserwowany w TEM w jasnym (a) i ciemnym (b) polu widzenia wraz z obrazem dyfrakcyjnym (c).....	44
Rys. 6-3 Mikrografia TEM wykonana w jasnym i ciemnym polu widzenia, obrazująca stekstrowany obszar mikrostruktury próbki o 17 % stopniu deformacji wyżarzoną w 450 °C przez 15 min. wraz z obrazem dyfrakcyjnym.....	46
Rys. 6-4 Mikrografia TEM wykonana w jasnym i ciemnym polu widzenia, obrazująca zrekrystalizowany obszar mikrostruktury próbki o 17 % stopniu deformacji wyżarzoną w 450 °C przez 15 min. wraz z obrazem dyfrakcyjnym.	47
Rys. 6-5 Mikrografia TEM wykonana w jasnym i ciemnym polu widzenia, obrazująca stekstrowany obszar mikrostruktury próbki o 20 % stopniu deformacji wyżarzoną w 450 °C przez 15 min. wraz z obrazem dyfrakcyjnym.....	49
Rys. 6-6 Mikrografia TEM wykonana w jasnym i ciemnym polu widzenia, obrazująca zrekrystalizowany obszar mikrostruktury próbki o 20 % stopniu deformacji wyżarzoną w 450 °C przez 15 min. wraz z obrazem dyfrakcyjnym.	50
Rys. 6-7 Mikrografia TEM wykonana w jasnym i ciemnym polu widzenia, obrazująca obszar amorficzny wokół cząstki fazy pierwotnej Ti ₂ Ni mikrostruktury próbki o 25 % stopniu deformacji wyżarzoną w 450 °C przez 15 min. wraz z obrazem dyfrakcyjnym.....	51
Rys. 6-8 Mikrografia TEM wykonana w jasnym i ciemnym polu widzenia, obrazująca zrekrystalizowany obszar mikrostruktury próbki o 25 % stopniu deformacji wyżarzoną w 450 °C przez 15 min. wraz z obrazem dyfrakcyjnym.	52
Rys. 6-9 Mikrografia TEM wykonana w jasnym i ciemnym polu widzenia, obrazująca stekstrowany obszar mikrostruktury próbki o 25 % stopniu deformacji wyżarzoną w 450 °C przez 15 min. wraz z obrazem dyfrakcyjnym.....	53
Rys. 6-10 Mikrografia TEM wykonana w a) jasnym i c) ciemnym polu widzenia obrazująca obszar amorficzny w formie kanałów wraz z b) obrazem dyfrakcyjnym tego obszaru oraz obrazem d) wysokorozdzielczym obrazującym nanokrystalicytaty zawarte w amorficznej osnowie w próbce. 55	
Rys. 6-11 Mikrografia TEM w a) jasnym i b) ciemnym polu widzenia obrazująca sieć amorficznych obszarów wraz obrazami dyfrakcyjnymi b) tych kanałów oraz d) obszarów krystalicznym bezpośrednio z nimi sąsiadujących.	56
Rys. 6-12 Mapa rozkładu orientacji krystalograficznej (a) wykonanej metodą PED dla obszaru zawierającego amorficzny kanał wraz z wygenerowanym wirtualnym obrazem w jasnym polu	

widzenia (b) oraz obrazami dyfrakcyjnymi zarejestrowanymi dla zaznaczonych obszarów (1.) krystalicznego oraz (2.) amorficznego.	57
Rys. 6-13 Mapy rozkładu mikrotwardości mierzonej metodą Vickersa wraz z wykresem uśrednionej mikrotwardości dla próbek o różnym stopniu zgniotu uzupełnioną interpolacją wielomianową.....	59
Rys. 6-14 Histogramy wielkości ziarna mierzonej metodą Ferreta (a) wraz korelacjami twardości do stopnia deformacji próbek (b) oraz twardości do rozmiaru ziarna (c).	60
Rys. 6-15 Termogramy badanych próbek mierzone metodą DSC w zakresie temperatur -100 °C – 100 °C.	62
Rys. 6-16 Termogram próbki o 25 % stopniu wyżarzonej w 450 °C przez 15 minut, z wyznaczonym tłem metodą van der Plaatsa oraz dopasowanymi pikami funkcją Pseudo-Voigt.....	64
Rys. 6-17 Dyfraktogramy wykonane w temperaturach otoczenia a) -100 °C oraz b) 100 °C dla próbek o 17, 20 i 35 % stopniu deformacji wyżarzonych w 450 °C przez 15 minut.	66
Rys. 6-18 Wykresy przedstawiające przyjętą metodę analizy przemiany martenzytycznej dla faz (a) B19' oraz (b) B2 i R.	68
Rys. 6-19 Analiza porównawcza danych DSC z analizą intensywności refleksów oraz współczynników kierunkowych funkcji liniowej dopasowanej do dyfraktogramów in-situ dla próbki o 20% gnioście wyżarzonej w 450 °C przez 15 minut.....	68
Rys. 6-20 Częściowe krzywe DSC zarejestrowane dla materiału o gnioście 35% wyrażonym w a) 450°C przez 15 minut oraz b) 500°C przez 2 godziny.	69
Rys. 7-1 Mikrostruktura próbki 15WTP w polu jasnym (a) oraz ciemnym (b). Zamieszczony jest także obraz dyfrakcyjny (c) uzyskany dla obszaru zaznaczonego okręgiem przedstawiający refleksy fazy B19' oraz refleksy fazy R o niewielkiej intensywności zaznaczone strzałkami.	72
Rys. 7-2 Obraz jasnego pola (a) próbki 15WTP obrazująca obszar w pobliżu pierwotnej granicy ziarna wraz z obrazem w ciemnym polu (b) wykoanym dla refleksu zaznaczonym na obrazie dyfrakcyjnym (c).....	73
Rys. 7-3 Mikrostruktura próbki 15WK obrazująca silnie zdeformowaną strukturę martenzytyczną (a) wraz z obrazem w ciemnym polu widzenia obrazującym obszary występowania fazy R, wraz z obrazem dyfrakcyjnym wykonanym dla obu tych obszarów (c).....	74
Rys. 7-4 Mikrostruktura próbki 15WK zlokalizowana w pobliżu granicy pierwotnych ziaren wraz z obrazami dyfrakcyjnymi wykonanymi dla obszarów zaznaczonych na mikrografii jasnego pola.	75

Rys. 7-5 Obraz w polu jasnym (a) mikrostruktury próbki 25WTP charakteryzująca się znacznym zdefektowaniem, zawierająca zarówno nanometryczne krystality jak i obszary o dużej gęstości dyslokacji widoczne w polu ciemnym (b) wraz z obrazem dyfrakcyjnym (c).....	76
Rys. 7-6 Obraz w jasnym (a) oraz ciemnym (b) polu wraz z obrazem dyfrakcyjnym (c) przedstawiający obecność kanałów amorficznych w próbce 25WTP otoczonych przez silnie zdefektowane obszary będące mieszaniną nanokrystalitów oraz amorficznego materiału.	77
Rys. 7-7 Obraz w jasnym (a) oraz ciemnym (b) polu wraz z obrazem dyfrakcyjnym (c) przedstawiający obecność kanałów amorficznych w próbce 25WTP otoczonych przez krystaliczne obszary o dużej gęstości dyslokacji.....	77
Rys. 7-8 Obszar próbki 25WK o wysokiej amorficzności zobrazowany w polu jasnym (a) i ciemnym (b) wraz z obrazem dyfrakcyjnym (c).	78
Rys. 7-9 Obrazy pola jasnego (a) i ciemnego (b) obszaru próbki 25WK zawierający zarówno strefy amorficzne jak i krystaliczne wraz z obrazem dyfrakcyjnym (c).	78
Rys. 7-10 Zestawienie mikrografii pola jasnego, przedstawiający propagację kanału amorficznego w pobliżu granicy ziarna próbki 25WK.....	79
Rys. 7-11 Mikrostruktury próbek 40WTP oraz 40WK zobrazowanych w polu jasnym (a, d) oraz ciemnym (b, e) wraz z obrazami dyfrakcyjnymi tych obszarów (c, f).	81
Rys. 7-12 Obszary o relatywnie niskim stopniu deformacji w próbkach 40WTP oraz 40WK zobrazowane w polu jasnym (a, d) oraz ciemnym (b, e) wraz z obrazami dyfrakcyjnymi (c, f)....	82
Rys. 7-13 Mikrografie w jasnym polu obszarów zawierających kanały amorficzne próbek 40WTP (a) oraz 40WK (b).	82
Rys. 7-14 Obrazy wysokorozdzielcze kanału amorficznego próbki 40WK wykonanych w obszarach od jego środkowej części (1) aż do części krystalicznych (4), wraz z transformatami Fouriera tych obszarów z zaznaczonymi obszarami maski, które posłużyły do wygenerowania obrazów odwróconej transformaty Fouriera.....	83
Rys. 7-15 Krzywe DSC zarejestrowane używając różnych prędkości grzania z zaznaczonym przerywaną linią tłem wyznaczonym metodą van der Paltsa (a) oraz krzywe DSC z zakresu zawierającego efekt cieplny krystalizacji z odjętym tłem i zaznaczonymi temperaturami pików T_{peak} (b). Wykresy c oraz d obrazują odpowiednio analizę danych metodami Kissingera oraz Ozawy-Flynn-Walla.	87
Rys. 7-16 Wykres stopnia procesu krystalizacji w funkcji temperatury z zaznaczonymi zakresami danych które użyto do analizy wykładnika Avramiego.	88

Rys. 7-17 Sposób wyznaczenia krzywej zmian wykładnika Avramiego n (a) oraz wykresy obrazujące zależność $n(x)$ wraz ze średnią wartością n w obszarze analizy. Obszary wykluczone z analizy zostały zaznaczone szarym kolorem.	90
Rys. 7-18 Zestawienie dopasowania równania Avramiego do krzywych stopnia krystalizacji uzyskanych dla różnych prędkości grzania (a), wraz z zestawieniem pochodnej symulowanej funkcji do danych eksperymentalnej.	91
Rys. 7-19 Preparatyka próbki 40WK metodą FIB: a) formowanie kształtu stołu oraz wstępnie ścienienie próbki na manipulatorze, b) obraz chipu przed umieszczeniem próbki wraz z zaznaczonym czerwoną strzałką układem grzewczym chipu, c) oraz d) wycięcie warstwy węglowej okna obserwacyjnego, e) umiejscowienie próbki na chipie wraz z zaznaczonym niebieską strzałką kierunkiem natarcia wiązki jonów, f) obraz poglądowy TEM lameli przygotowanej do obserwacji.	93
Rys. 7-20 Zmiany struktury próbki 40WK w trakcie procesu relaksacji po a) 0, b) 5, c) 20 minutach wyżarzania w 250 °C. Obszar zaznaczony żółtym okręgiem pokazuje punkt odniesienia.	94
Rys. 7-21 Zmiany struktury próbki 40WK w początkowych etapach krystalizacji po a) 0, b) 8, c) 16, d) 20 minutach wyżarzania w 300 °C. Obszar zaznaczony żółtym okręgiem pokazuje punkt odniesienia.	96
Rys. 7-22 Zmiany struktury próbki 40WK w trakcie procesu krystalizacji po a) 0, b) 3, c) 6, d) 10 minutach wyżarzania w 380 °C. Obszar zaznaczony żółtym okręgiem pokazuje punkt odniesienia.	97
Rys. 7-23 Zmiany struktury próbki 40WK w końcowych etapach krystalizacji po a) 0, b) 2 minutach wyżarzania w 500 °C. Obszar zaznaczony żółtym okręgiem pokazuje punkt odniesienia.	98
Rys. 7-24 Obrazy dyfrakcyjne obszaru obserwacji a) bez obróbki termicznej oraz po wyżarzaniu w temperaturze b) 250 °C, c) 300 °C, d) 380 °C, e) 500 °C i f) 800 °C. Czerwonym kolorem zaznaczono pierścienie dyfrakcyjne pochodzące od fazy B2, zielonym od fazy R, niebieskim od fazy B19'.	98
Rys. 7-25 Mikrografie jasnego pola widzenia w mniejszym powiększeniu obrazujące zmiany strukturalne zachodzące w połowie lameli po wyżarzaniu w temperaturze a) 250 °C, b) 300 °C, c) 380 °C, d) 500 °C (przez 2 minuty), e) 500 °C (przez 5 minut), f) 800 °C. Żółtymi prostokątami zaznaczono obszary wcześniej poddane analizie.	100
Rys. 7-26 Obrazy struktury próbek 40WK poddanych wyżarzaniu rekryystalizacyjnemu w temperaturze 350 °C przez a) 15, b) 60 oraz c) 240 minut.	101

Rys. 7-27 Obrazy struktury próbek 40WK poddanych wyżarzaniu rekrytalizacyjnemu w temperaturze 400 °C przez a) 15, b) 60 oraz c) 240 minut.	102
Rys. 7-28 Obrazy struktury próbek 40WK poddanych wyżarzaniu rekrytalizacyjnemu w temperaturze 450 °C przez a) 15, b) 60 oraz c) 240 minut.	103
Rys. 7-29 Rozkład wielkości ziarna wraz z dopasowaną funkcją logarytmiczną rozkładu dla próbek 40WK poddanych wyżarzaniu w temperaturach 350, 400 oraz 450 °C przez 15, 60, 240 minut.	104
Rys. 7-30 Wielkości ziarna wykreślone zgodnie z równaniem (12) w celu określenia parametrów rozrostu ziarna dla próbki 40WK.....	105
Rys. 7-31 Zmiany wielkości ziarna próbek 40WK wyżarzanych w temperaturach 350, 400 i 450 °C przez 15, 60 oraz 240 minut, wraz z dopasowaną funkcją wzrostu ziarna.....	106
Rys. 7-32 Krzywe DSC dla próbek 40WK wyżarzonych w 350, 400 i 450 °C przez 15, 60 i 240 minut wraz z wykresem zmian temperatur piku poszczególnych efektów cieplnych.	108

12. Spis tabel

Tabela 6-1	Temperatury charakterystyczne [°C] oraz entalpia H [J/g] efektów cieplnych oszacowana dla próbek o 17, 20, 25 oraz 35 % gniocie wyżarzonych w 450 °C przez 15 minut...	65
Tabela 6-2	Temperatury charakterystyczne oraz entalpia H [J/g] efektów cieplnych oszacowana dla próbek o 35% gniocie wyżarzonych w temperaturach 450 °C przez 15 minut oraz 500 °C przez 240 minut.....	70
Tabela 7-1	Temperatury charakterystyczne oraz entalpia krystalizacji wyznaczone na podstawie krzywych DSC wykonanych przy różnej prędkości grzania.	86
Tabela 7-2	Parametry procesu krystalizacji, uzyskane podczas dopasowania równania Avramiego do danych eksperymentalnych wraz z parametrem dopasowania χ^2	92
Tabela 7-3	Zmiana entalpi przemian wraz z rosnącym rozmiarem ziarna.....	107
Tabela 8-1	Porównanie entalpi oraz energii aktywacji procesu krystalizacji dla amorficznych oraz częściowo amorficznych próbek wytworzonych metodami odkształcenia plastycznego oraz melt spinningu.....	118