

ZÁVĚREČNÁ ZPRÁVA O PRÚBĚHU PRACÍ PROJEKTU

Stabilita a elastické vlastnosti martenzitických fází ve slitinách s tvarovou pamětí

GA AVČR, 2006-10

V. Novák, FZÚ AVČR, M. Landa ÚT AVČR

Vědecké výsledky

Výsledky projektu dosažené v rámci 8 řešených tematických okruhů

1. Martenzitické transformace v CuAlNi
2. Příprava monokrystalů
3. Ultrazvukové metody pro vyšetřování elastických vlastností
4. Elastické vlastnosti SMA
5. Transformační a deformační procesy v SMA
6. Ferromagnetické slitiny NiMnGa a CoNiAl
7. Charakterizace a úprava vlastností tenkých vláken NiTi
8. Modelování termomechanických vlastností SMA

jsou stručně prezentovány níže. Pro každý tematický okruh jsou vedle stručného popisu uvedeny základní výstupy z řešení projektu, pracovníci, kteří se na nich podíleli, a výsledky jsou reprezentovány několika vybranými publikacemi v kvalitních mezinárodních časopisech. Celkem bylo v letech 2006-10 publikováno 79 prací v mezinárodních časopisech, knihách a konferenčních sbornících a podány 2 národní a 2 mezinárodní PCT patentové přihlášky. Práce byla souběžně podporována výzkumnými projekty 6RPEU, ESF a výzkumným záměry FZÚ a ÚT AVČR.

1. Martenzitické transformace v CuAlNi [Novák, Seiner, Zárubová, Molnár, Ignacová, Glatz, Šittner]

- Byla vyvinuta zcela nová originální metodika studia orientační závislosti deformačních procesů v martenzitických materiálech [1,2]. Metodika je založena na možnosti působit při nízké teplotě tlakem na tři různé stěny martenzitického rovnoběžnostěnu vzniklého po ztlačení monokrystalu austenitu ve tvaru přesné krychle který je stabilní za vysoké teploty. Metodika umožňuje změřit orientační závislost deformačních mechanismů v martenzitu na jediném vzorku.
- P. Molnár v rámci své dizertační práce vyvinul metodu studia deformačních procesů v martenzitických monokrystalech pomocí in-situ neutronové difrakce [3-4]. Do roku 2008 provedl sérii experimentů jak na neutronovém difraktometru v UJF v Řeži který sám v letech 2005-6 vyvinul, tak na světových neutronových pracovištích HMI v Berlíně, ILL v Grenoblu a ISIS v Anglii.
- Na základě systematických in-situ pozorování v TEM [5] bylo poprvé v literatuře analyzováno facetové rozhraní mezi austenitem a 2H ortorhombickým martenzitem vzniklým pod napětím v modelové slitině CuAlNi [6].
- Byla vypracována teorie rozhranových mikrostruktur popisující mechanismus kooperativního šíření fázových rozhraní v SMA [7,8,].

Výstupy

- Metodika představená v práci [1] byla převzata hned několika týmy ve světě a má zásadní význam pro studium napětí dvojčatní v ferromagnetických slitinách s tvarovou pamětí. Podobně metoda in-situ neutronové je dnes používána ke studiu monokrystalů NiMnGa.
- Teorie pohyblivých rozhranových mikrostruktur v SMA [7,8] vypracovaná H. Seinerem ve spolupráci se skupinou J. Balla z Oxfordu získala široký ohlas v komunitě zabývajícím matematickým modelováním mikrostruktur v materiálech.

Publikace

- [1] V. Novák, P. Šittner, S. Ignacová and T. Černocho, *Transformation behavior of prism shaped shape memory alloy single crystals*, Mat. Sci. Eng A (2006) 755-762
- [2] S. Ignacová, T. Černocho, V. Novák, P. Šittner, *The reorientation of the 2H martensite phase in CuAlMn shape memory alloy*, Mat. Sci. Eng. A 481-482 (2008) 526-531
- [3] P. Molnár, P. Šittner, V. Novák and P. Lukáš, *Twinning processes in Cu-Al-Ni martensite single crystals investigated by neutron single crystal diffraction method* Mat. Sci. Eng. A 481-482 (2008) 513-517
- [4] P. Molnár PhD dizertační práce FZÚ AVČR, 2008
- [5] N. Zárubová, J. Gemperlová, A. Gemperle, Z. Dlabáček, P. Šittner, V. Novák *In situ TEM observation of stress-induced martensitic transformations and twinning processes in CuAlNi single crystals* Acta Materialia 58 (2010), 5109-5119
- [6] A. Ostapovets, V. Paidar, N. Zárubová, *Austenite-martensite interfaces in strained foils of CuAlNi alloy*, Int. J. Mater. Res. 100 (2009) 342 - 344.
- [7] Seiner, H. - Landa, M.: *Non-classical austenite-martensite interfaces observed in single crystals of Cu-Al-Ni*. Phase Transitions, Vol. 82 (2009), No.18, pp. 793-807.
- [8] Ball, J.M. – Koumatos, K.- Seiner, H.: *An analysis of non-classical austenite-martensite interfaces in CuAlNi*. Proceedings of the International Conference on Martensitic Transformations, ICOMAT-08, pp. 383-390.

2. Příprava monokrystalů [Kopeček, Novák]

- Byla vypracována technologie přípravy monokrystalů slitin SMA na bázi mědi (CuAlNi, CuAlMn) Bridgmanovou metodou. Byly vyrobeny vysoce kvalitní velké monokrystaly umožňující přípravu definovaných vzorků ve tvaru orientovaných krychlí o hraně 3-6 mm a následné studium deformačních procesů [1].
- Byla rozpracována technologie přípravy krystalů ferromagnetické slitiny s tvarovou pamětí CoNiAl. Připravené, směrově utužené vzorky mají monokrystalickou matici a homogenní distribuci částic druhé martenziticky netransformující gamma fáze [2-4]. Nicméně tyto krystaly jsou plnohodnotným ekvivalentem monokrystalických vzorků slitin CuAlNi. Příprava takovýchto dvoufázových vzorků je z metalurgického hlediska velmi náročná a zvládá ji pouze několik světových laboratoří. Vzorky jsou využitelné ke studiu fyzikálních vlastností a transformačních procesů ve slitině CoNiAl.

Výstupy

Zvládnutí technologie přípravy monokrystalů CuAlNi, CuAlMn a částečně CoNiAl umožnilo řešení projektu. Vzorky byly v rámci spoluprací v souběžných projektech FP6 Multimat a S3T EUROCORES MAFESMA poskytnuty pracovištím na univerzitě v Antverpách a Glasgow ke studiu mikrostruktury precipitátů a magnetických vlastností. Nepodařilo se připravit vyhovující monokrystaly NiTi, proto jsme je v roce 2009 zakoupili z laboratoře prof. Chumlyakova v Omsku a v současnosti se na nich snažíme měřit elastické konstanty. Kvalita však také není zcela vyhovující.

Publikace

- [1] V. Novák, P. Šittner, S. Ignacová and T. Černocho, *Transformation behavior of prism shaped shape memory alloy single crystals*, Mat. Sci. Eng A (2006) 755-762
- [2] B. Bartova, D. Schryvers, Z. Yang, S. Ignacova and P. Sittner, *Microstructure and precipitates in as-cast Co₃₈Ni₃₃Al₂₉ shape memory alloy*, Scripta Materialia, 57, Issue 1, July 2007, Pages 37-40.
- [3] B. Bártová, N. Wiese, D. Schryvers, J.N. Chapman, S. Ignácová: *Microstructure of precipitates and magnetic domain structure in an annealed Co₃₈Ni₃₃Al₂₉ shape memory alloy*, Acta Mater., 56, 4470-4476, 2008
- [4] J. Kopeček, K. Jurek, M. Jarošová, J. Drahošoupil, S. Sedláková-Ignácová, P. Šittner, V. Novák, *The preparation of oriented samples of ferromagnetic shape memory alloy CoNiAl* IOP Conf. Series: Mat. Sci. Eng. 7 (2010) 012013(1) - 012013(8).

3. Ultrazvukové metody pro vyšetřování elastických vlastností [Landa, Sedlák, Seiner, Bodnárová]

- V rámci projektu byla vyvinuta unikátní metoda pro měření elastických vlastností materiálů tzv. modální rezonanční ultrazvuková spektroskopie (MRUS). Metoda MRUS je založena na určování elastických konstant z rezonančních vlastností homogenního, jednoduše tvarovaného vzorku. Na rozdíl od klasické ultrazvukové spektroskopie vstupuje do výpočtu elastických konstant i informace o tvaru vlastních módů měřeného vzorku, což umožňuje zahrnout do výpočtu podstatně širší část měřeného spektra.
- Metoda MRUS byla modifikována do plně bezkontaktní podoby – širokospektrální excitace vzorku pomocí krátkého výkonného laserového pulsu a detekce vibrací pomocí skenovacího laserového vibrometru [1]. Modifikace vyřešila problémy s mechanickým kontaktem mezi vzorkem a snímačem a navíc, bylo možné vzorek umístit do teplotní komory a realizovat měření v širokém rozsahu teplot.
- U silně elasticky anizotropních monokrystalů SMA přineslo měření pomocí MRUS nové informace o teplotním vývoji nízkých smykových elastických konstant [2], jež do té doby nebylo možné určit jinou experimentální metodou.
- V kombinaci s klasickou ultrazvukovou metodou pulse-echo bylo možné pomocí MRUS určit elastické konstanty nízkosymetrických materiálů a to až materiálů s nejnižší, triklinickou symetrií. To umožnilo jak měření elastických konstant nízkosymetrických monokrystalů martenzitů SMA, tak též vyvinout metodiku pro určování neznámé třídy symetrie elastických vlastností. Tato metodika byla ověřena na vyšetřování elastické anizotropie silně plastizovaných polykystalů mědi připravovaných metodou ECAP [3].

Výstupy

- byla vyvinuta unikátní metoda MRUS (experimentální aparatura, software) pro experimentální určování elastických vlastností materiálů. Metoda je použitelná pro silně i slabě elasticky anizotropní materiály s libovolnou symetrií.
- byla vyvinuta bezkontaktní aparatura MRUS pro bezkontaktní ultrazvukové měření elastických konstant v širokém rozsahu teplot.

Publikace

- [1] P. Sedlák, M. Landa, H. Seiner, L. Bicanová, L. Heller. *Non-Contact Resonant Ultrasound Spectroscopy for Elastic Constants Measurement*. In E-Journal of Nondestructive Testing & Ultrasonics S. 1-7. (2008) ISSN 1435-4934.
- [2] M Landa, P Sedlák, H Seiner, L Heller, L Bicanová, P Šittner and V Novák, *Modal resonant ultrasound spectroscopy for ferroelastics*, Appl Phys A, 96 2009, 557-567
- [3] H Seiner, L Bodnarova, P Sedlak, M Janecek, O Srba, R Kral, M Landa, *Application of ultrasonic methods to determine elastic anisotropy of polycrystalline copper processed by equal-channel angular pressing*, Acta Materialia 58 (2010) 235–247

4. **Elastické vlastnosti SMA** [*Landa, Sedlák, Seiner, Bodnárová, Novák, Šittner, Heller*]
- Pomocí modální rezonanční ultrazvukové spektroskopie byly vyšetřovány teplotní závislosti elastických vlastností monokrystalů slitin s tvarovou pamětí. Jednalo se o smykové měknutí austenitické a 2H-martenzitické fáze Cu-Al-Ni v blízkosti teploty martenzitického přechodu [1-2] a o magnetoelastické měknutí slitiny Ni-Mn-Ga v teplotním intervalu mezi teplotou magnetického přechodu a teplotou premartenzitické transformace [3-4].
 - Naměřené elastické konstanty byly využity pro výpočty homogenizované elasticity jemných pravidelných mikrostruktur martenzitických fází (tzv. laminátů) [5].
 - Homogenizované elastické vlastnosti těchto laminátů pak byly využity pro výpočty elastických napjatostí v experimentálně pozorovaných rozhranových mikrostrukturách. Tyto mikrostruktury byly pozorovány pomocí optické mikroskopie v monokrystalech slitiny Cu-Al-Ni [6-9]. Na základě těchto pozorování byly vytvořeny konečněprvkové modely pro výpočty polí vnitřních elastických napjatostí [10-12].

Výstupy

- byly naměřeny a teoreticky interpretovány teplotní závislosti elastických koeficientů monokrystalů slitin CuAlNi a NiMnGa, které jsou důležité pro všechny druhy matematického modelování konstitutivního chování těchto slitin
- byly implementovány numerické procedury pro homogenizaci elastických vlastností jemných martenzitických mikrostruktur. Výstupy těchto procedur byly dále použity v konečně-prvkových modelech.

Publikace

- [1] **M. Landa, P. Sedlák, P. Šittner, H. Seiner, L. Heller**, On the evaluation of temperature dependence of elastic constants of martensitic phases in shape memory alloys from resonant ultrasound spectroscopy studies, *Mat. Sci. Eng. A* 481-482 (2008) 567-573
- [2] **M. Landa, P. Sedlák, P. Šittner, H. Seiner, V. Novák**, Temperature dependence of elastic properties of cubic and orthorhombic phases in CuAlNi shape memory alloy near their stability limits, *ISMA2005, Mat. Sci. Eng. A* 462 (2007) 320-324
- [3] **H. Seiner, L. Bicanová, P. Sedlák, M. Landa, L. Heller, I. Aaltio**, Magneto-elastic attenuation in austenitic phase of Ni-Mn-Ga alloy investigated by ultrasonic methods. *Materials Science and Engineering A. Volume A521-522*, pp.205-208
- [4] **M. Landa, M. Novotný, P. Sedlák, L. Bodnárová, H. Seiner, O. Heczko, I. Aaltio**, Anomalous magnetoacoustic softening and damping in NiMnGa FSMA investigated by resonant ultrasound spectroscopy. In: J. Spalek (Ed.), *Programme and Book of Abstracts of JEMS 2010*, August 23-28, Krakow (Poland), p.160.
- [5] **H. Seiner, O. Glatz, M. Landa**, Homogenized Elasticity of Martensitic Microstructures. In *Proceedings of the Fifth International Conference on Multiscale Materials Modelling MMM2010*. Freiburg : Fraunhofer Verlag, 2010. S. 546-549. ISBN 978-3-8396-0166-2.
- [6] **H. Seiner, M. Landa, P. Sedlák**, Propagation of an austenite-martensite interface in a thermal gradient. *Proceedings of the Estonian Academy of Sciences - Physics Mathematics*, 2007, Roč. 56, č. 2, s. 218-225.
- [7] **H. Seiner, P. Sedlák, M. Landa**, Shape recovery mechanism observed in single crystals of shape memory alloys. *Phase Transitions*, 2008, Roč. 81, č. 6, s. 537-551.
- [8] **H. Seiner, M. Landa**, Non-classical austenite-martensite interfaces observed in single crystals of Cu-Al-Ni. *Phase Transitions*, 2009, Roč. 82, č. 11, s. 793-807.
- [9] **J.M. Ball, K. Koumatos, H. Seiner**, An analysis of non-classical austenite-martensite interfaces in CuAlNi. In *Proceedings of the International Conference on Martensitic Transformations ICOMAT2008*. Warrendale (Pennsylvania, USA) : The Minerals, Metals & Materials Society (TMS), 2009. S. 383-390.
- [10] **O. Glatz, H. Seiner, M. Landa**, Rate-Dependent Model of Mobility of Interfacial Microstructures in Shape Memory Alloys. In *Proceedings of the Fifth International Conference on Multiscale Materials Modelling MMM2010*. Freiburg : Fraunhofer Verlag, 2010. S. 58-61.

[11] **O. Glatz, H. Seiner, M. Landa**, FEM Modelling of Elastically Strained Interfacial Microstructures in Cu-Al-Ni Single Crystals. In ESOMAT 2009 - 8th European Symposium on Martensitic Transformations. EDP Sciences, 2009. 3006p1-3006p6.

[12] **H. Seiner, O. Glatz, M. Landa**, Interfacial Microstructures in Martensitic Transitions: From Optical Observations to Mathematical Modeling. International Journal for Multiscale Computational Engineering, 2009, Roč. 7, č. 5, s. 445-456.

5. Transformační a deformační procesy v SMA [Šittner, Zárubová, Novák, Pilch, Heller]

- V práci [1] byly poprvé pozorovány a analyzovány dislokační poruchy v nanozrnné mikrostruktuře superelasticky cyklovaných tenkých vláken NiTi. Bylo zjištěno, že dislokace jsou generovány pohybujícími se fázovými rozhraními nikoliv běžným dislokačním skluzem. Navíc bylo zjištěno, že vlákna s velikostí zrna <100 nm nevykazovala ani tyto dislokační poruchy. Bylo popsáno jak tento deformační mechanismus koordinované transformace generující skluzové dislokace závisí na teplotě a velikosti zrna nad 200nm.
- Během řešení projektu byly systematicky vyvíjeny a používány doplňkové metody in-situ studia deformačních a transformačních procesů ve slitinách SMA během termomechanických zkoušek. Jedná se o metody i) in-situ transmisní elektronové mikroskopie [2-3], ii) měření elektrického odporu, měření teploty IR kamerou a měření elastických vlastností ultrazvukovou metodou pulz-echo [4-6] a metody in-situ neutronové a synchrotronové difrakce [7-9]. Tyto metody přináší velmi důležité informace o aktivitě deformačních a transformačních procesů v termomechanicky zatěžovaných prvcích slitiny SMA a TRIP ocelích, které jsou zodpovědné za jejich jedinečné termomechanické vlastnosti.

Výstupy

- Výsledky práce [1] mají zásadní význam pro vysokoteplotní slitiny s tvarovou pamětí stojící v současnosti v centru pozornosti oboru jako potenciální aktuátory pro vysokoteplotní aplikace v letectví.
- Výsledky dosažené pomocí in-situ metod studia deformačních a transformačních procesů ve slitinách SMA zásadní význam pro vývoj mikromechanických modelů SMA, práce jsou hodně citovány a prezentovány formou zvaných přednášek na konferencích o smart materiálech a strukturách s prvky SMA (viz zprávy řešení projektu).

Publikace

[1] **R. Delville, B. Malard, J. Pilch, P. Sittner, D. Schryvers** *Transmission electron microscopy investigation of dislocation slip during superelastic cycling of Ni-Ti wires*, International Journal of Plasticity 27 (2011) 282–297

[2] **N. Zárubová, J. Gemperlová, A. Gemperle, Z. Dlabáček, P. Šittner, V. Novák** *In-situ TEM observation of stress-induced martensitic transformations and twinning processes in CuAlNi single crystals* Acta Materialia 58 (2010), 5109-5119.

[3] **N. Zárubová, J. Gemperlová, V. Gärtnerová, A. Gemperle** *Stress-induced martensitic transformations in a Cu-Al-Ni shape memory alloy studied by in situ transmission electron microscopy* Mat. Sci. Eng. A-Struct. 481-482 (2008) 457 - 461.

[4] **P. Šittner, J. Pilch, P. Lukas and M.Landa, H. Seiner, P. Sedlak, B. Malard, L. Heller**, *In-situ experimental methods for characterization of deformation processes in SMAs*, Advances in Science and Technology Vol. 59 (2008) pp 47-56

[5] **V. Novák, G.N. Dayananda, P. Šittner, F.M.Fernandes and K. K. Mahesh**, *On the electric resistance variation of NiTi and NiTiCu SMA wires in thermomechanical cyclic tests*, Mat. Sci. Eng. A 481-482 (2008) 127-133

[6] **P.Šittner, M.Landa, P.Lukáš, V.Novák**, *R-phase transformation phenomena in thermomechanically loaded NiTi polycrystals*, Mechanics of Materials, 2006, 38,pp.475-492

- [7] P. Šittner, V. Novák, M. Landa, P. Lukáš, *Deformation processes in functional materials studied by in-situ neutron diffraction and ultrasonic techniques*, Mat. Sci. Eng. A 462, 2007, pp.12-22
- [8] Muránsky, P. Šittner, J. Zrník and E.C. Oliver, *The Structure Dependence of Deformation Behavior of Transformation-Induced Plasticity-Assisted Steel Monitoring by In-Situ Neutron Diffraction*, Metall and Mater Transactions A, 2008, 39, 3097-3104, 10.1007/s11661-008-9571-9
- [9] O. Muránsky, D. Carr, P. Šittner, E.C. Oliver, *In situ neutron diffraction investigation of deformation twinning and pseudoelastic-like behaviour of extruded AZ31 magnesium alloy*, Int. J. Plasticity, 25 (2009), 1107–1127 doi:10.1016/j.ijplas.2008.08.002

6. Ferromagnetické slitiny NiMnGa a CoNiAl [Heczko, Kopeček, Molnár, Zárubová Novák, Vokoun]

- V rámci projektu byly studovány deformační procesy v monokrystalech ferromagnetické slitiny s tvarovou pamětí NiMnGa pomocí neutronové difrakce [1-3] a transmisní elektronové mikroskopie [4]. Hlavním výsledkem neutronových experimentů bylo zjištění že martenzitický monokrystal NiMnGa zatížený ať mechanicky nebo magneticky není zcela dokonalý monokrystal a že toto úzce souvisí s napětím pro dvojčatění a nepřímo magnetickou akucí. V letech 2009-10 byly proto tyto krystaly studovány metodou pozorování pohybu dvojčat v in-situ TEM a HRTEM [4] ve spolupráci s Y. Ge ze spolupracujícího pracoviště v Helsinkách. Poprvé bylo přímo pozorováno, že pohyb dvojčat se děje pomocí koordinovaného pohybu dvojčatových dislokací v rozhraních. Výsledky vzbudili velkou pozornost a zájem teoretiků z oboru MSM a dnes stojí v centru pozornosti, protože pohyblivost dvojčat v NiMnGa je klíčem k aplikacím těchto multiferroických materiálů.
- V roce 2010 převzal vedení této části projektu O. Heczko, který se připojil k týmu po návratu z desetiletého pobytu v zahraničí s reputací experta na MSM materiály. První společné měření s pracovníky ÚT metodou RUS na vzorkách NiMnGa v austenitické fázi ukázala, že výrazné změny elastických vlastností s teplotou při chlazení v oblasti mezi Curie teplotou ferromagnetického přechodu a M_s teplotou fázového jsou důsledkem velmi silné magnetoelastické vazby a nikoliv vlastní stability krystalické mřížky [5,6]. Při aplikaci magnetického pole během měření elastických konstant metodou RUS tato závislost v podstatě mizí.
- Magnetická anizotropie je základní charakteristikou ferromagnetických MSM materiálů. V literatuře byly publikovány různé výsledky a na základě našich neutronových měření na martenzitických monokrystalech NiMnGa orientovaných tlakovým napětím (nepodaří se připravit dokonalý monokrystal) existovalo důvodné podezření, že příčinou je právě kvalita vzorku. Proto jsme se pokusili připravit monokrystal nemodulovaného martenzitu pod tahovým napětím s velmi dobrým výsledkem. Bylo zjištěno, že absolutní hodnota magnetické anizotropie vzrůstá z $2.6 \cdot 10^5$ J/m³ při 300 K do $5 \cdot 10^5$ J/m³ při 10 K[7].

Výstupy

Výzkum magneticky aktuovatelných ferromagnetických slitin s tvarovou pamětí je v současnosti prudce se rozvíjející obor. Naše výsledky vzbudily zájem jak vědecké veřejnosti (zejména články O. Heczka mají vysokou citovanost), tak zájem Finské firmy ADAPTAMAT, která je jediným světovým výrobcem, který komerčně nabízí monokrystaly NiMnGa pro aktuátory. S firmou byly uzavřeny během roku 2010 drobné kontrakty na cílený výzkum pohyblivosti dvojčatových rozhraní ve slitině NiMnGa.

Publikace

- [1] P. Molnar, P. Šittner, V. Novak, O. Heczko, *Magnetic field induced reorientation and mechanical training process in NiMnGa single crystal*, Proceedings of Icomat 2008, Santa Fe USA, eds.

- G.B.Olson, D.S.Lieberman, A. Saxena, TMS (The Minerals, Metals & Materials Society) 2009, p.663-668
- [2] **P. Molnar, P. Sittner, P. Lukas, S-P Hannula, O. Heczko**, *Stress induced martensite variant reorientation in magnetic shape memory Ni-Mn-Ga single crystal studied by neutron diffraction*, Smart Mater. Struct. 17 (2008) 035014 - 035019
- [3] **P Molnar, P Sittner, V Novak, J Prokleska, V Sechovsky, B Ouladdiaf , S.P. Hanulla, and O Heczko**, *In-situ neutron diffraction study of magnetic field induced martensite reorientation in Ni-Mn-Ga under constant stress*, J. Phys Condensed Matter 20 (2008),104224
- [4] **Y. Ge , N. Zárubová, Z. Dlabáček, I. Aaltio, O. Söderberg, S.-P. Hannula**, *In-situ TEM straining of tetragonal martensite of Ni-Mn-Ga alloy* Proceedings of ESOMAT 2009, Prague (2009), 04007
- [5] **Landa M., Novotný M., Sedlák P., Bodnárová, L., Seiner H., Heczko O., Aaltio I.**: *Anomalous magnetoacoustic softening and damping in NiMnGa FSMA investigated by resonant ultrasound spectroscopy*. In: J. Spalek (Ed.), Programme and Book of Abstracts of JEMS 2010, August 23-28, Krakow (Poland), p.160.
- [6] **O Heczko, M Landa, J Kopecek, D. Majtas, I. Aaltio**, *Magnetic and magnetoelastic properties of Ni-Mn-Ga - Do they need a revision ?* presented as invited lecture at JEMS 2010, to be published in Journal of Physics Conference series, 2011, in print
- [7] **O. Heczko_ L. Straka, V. Novak and S. Fähler**, *Magnetic anisotropy of nonmodulated Ni-Mn-Ga martensite revisited*, Journal of Applied Physics 107, 09A914 _2010_

7. Modelování termomechanických vlastností SMA [Novak, Sedlák, Šittner, Heller, Pisca]

- Mikromechanický model polykrystalických slitin s tvarovou pamětí vyvinutý v FZÚ byl v rámci řešení projektu dále rozšířen ve třech základních směrech: i) jako jediný model dosud známý v literatuře popisuje stress-strain temperature chování drátů NiTi v nichž dochází k sekvenční transformaci tří fází B2-R-B19' [1], ii) jako jediný model dosud známý v literatuře simuluje změny elektrického odporu měřené v termomechanických zkouškách drátů NiTi, v nichž dochází k sekvenční transformaci tří fází B2-R-B19' [2] a iii) simuluje chování drátu NiTi zatěžovaném v tahu a tlaku, v němž vedle martenzitických transformací dochází současně k plastické deformaci skluzem dislokací [3].
- Experimenty na monokrystalech CuAlNi provedené v FZU byly simulovány pomocí metody konečných prvků ve spolupráci s zahraničními partnery z Bonn University [5]. a UC Berkeley [4].
- Nový fenomenologický model i-Rloop termomechanického chování slitin s tvarovou pamětí byl vyvinut v návaznosti na řešení projektu ve spolupráci obou partnerů projektu [6].
- Mezinárodní benchmark modelů SMA byl vyhodnocen a výsledky byly publikovány na www stránce <http://department.fzu.cz/ofm/roundrobin> a v práci [7].

Výstupy

Skupina složená z pracovníků obou spolupracujících pracovišť (Sedlák, Novák, Šittner, Frost, Seiner, Glatz, Pisca) se během řešení projektu stala jedním z významných center vyvíjejících termomechanické modely SMA. Výzkum v oboru modelování paralelně podporovaly v letech 2005-8 další projekty FP6 MULTIMAT, S3T EUROCORES MAFESMA.

Publikace

- [1] **P.Šittner, V.Novák, P.Lukáš, M.Landa**, *Stress-strain-temperature behaviors due to B2-R-B19' transformation in NiTi polycrystals*, Journal of Mechanical Engineering and Technology ASME, 128, 2006, 268-278

- [2] V. Novák, G.N. Dayananda, P. Šittner, F.M.Fernandes and K. K. Mahesh, *On the electric resistance variation of NiTi and NiTiCu SMA wires in thermomechanical cyclic tests*, Mat. Sci. Eng. A 481-482 (2008) 127-133
- [3] V. Novák, P. Šittner, J. Pilch, R. Delville, *Effect of plastic slip on thermomechanical behavior of NiTi polycrystals investigated by micromechanics modelling*, EDP Sciences www.esomat.org (2009) art. 03009 DOI: 10.1051/esomat/200903009
- [4] G.J.Hall, S.Govindjee, P Sittner, V. Novak, *Simulation of Cubic to Monoclinic-II Transformation in a Single Crystal Cu-Al-Ni Tube*, Int. J. Plasticity, 2007, 23, pp.161-182
- [5] M. Arndt, M. Griebel, V. Novák, T. Roubíček, P. Šittner, *Martensitic Transformation in NiMnGa Single Crystals: Numerical Simulation and Experiments*, Int. J. Plasticity, 2006, 10, 1943-1961
- [6] Frost, M., Sedlák, P., Sippola, M., Šittner, P., *Thermomechanical model for NiTi shape memory wires*, Smart Materials and Structures 19 (9), art. no. 094010, 2010
- [7] Šittner, P., Heller, J., Pilch, J., Sedlak, P., Frost, M., Chemisky, Y., Duval, A., Piotrowski, B., Ben Zineb, T., Patoor, E., Auricchio, F., Morganti, S., Reali, A., Rio, G., Favier, D., Liu, Y., Gibeau, E., LExcellent, C., Boubakar, L., Hartl, D., Oehler, S., Lagoudas, D.C., Van Humbeeck, J., *Roundrobin SMA modeling*, EDP Sciences www.esomat.org, article number 08006, 10.1051/esomat/200908001

8. Charakterizace a úprava vlastností tenkých vláken NiTi [Šittner, Pilch, Heller]

- Byla vyvinuta nová metoda úpravy a/nebo kontroly funkčních mechanických vlastností zejména transformační deformace a/nebo pevnosti kovových vláken z materiálů s tvarovou pamětí a zařízení k provádění tohoto způsobu [1-4].
- Pomocí metod transmisní elektronové mikroskopie s vysokým rozlišením, in-situ difrakce synchrotronového záření, in-situ měření elektrického odporu, síly a prodloužení se podařilo analyzovat procesů zotavení v tenkých za studena tvářených vlákních slitiny s tvarovou pamětí NiTi vystavených působení velmi krátkých pulzů elektrického proudu [5-7]. Bylo zjištěno, že v příkrém rozporu se současným stavem znalostí procesů zotavení v kovech, tyto mikrostrukturní změny v žíhaném NiTi vlákně a s nimi spojené nastavení tvaru a funkčních superelastických vlastností vláken proběhnou za doby menší než 1 milisekunda. Podstatné je, že jejich průběh lze relativně přesně řídit elektrickým výkonem dodávaným vlákně.
- Pomocí metody transmisní elektronová mikroskopie s vysokým rozlišením bylo zjištěno, že mikrostruktury v tenkých vlákních NiTi vykazujících optimální superelastické vlastnosti mají velikost zrn 20-50 nm [8]. Tyto nanozrnité mikrostruktury vznikly velmi rychlou řízenou dynamickou rekrytalizací původní mikrostruktury tvářeného vlákna. Přestože tato vlákna jsou vysoce odolná proti deformaci dislokačním skluzem (pevnost 1,8 GPa), umožní průběh napěťově indukované martenzitické transformace ve vlákně (transformační deformace ~5%) nikoliv však plastické deformace.

Výstupy

- Metody žíhání tenkých vláken SMA elektrickým proudem a při nízké teplotě pod 300C (mezinárodní patentové přihlášky [3,4]) jsou v současnosti využívány pro tepelnou úpravu kovových vláken SMA pro textilní aplikace ve spolupráci s průmyslovými partnery z Itálie, USA a Německa v navazujících projektech GAČR NiTiTEX a FP7 SMARTNET.
- Ultra rychlá řízená rekrytalizace při ohřevu kovového vlákna pulzním elektrickým proudem pod mechanickým napětím [5-8]) je velice zajímavá z hlediska základního poznání v oboru nekonvenční metalurgie, protože vede ke vzniku nanostruktur v kovech, které pak mají zcela nové vlastnosti a otevírají se tím nové možnosti nekonvenčního a efektivního termomechanického zpracování tenkých kovových vláken.

Publikace

- [1] **J. Pilch, L. Heller, P. Sittner**, *Final thermomechanical treatment of thin NiTi filaments for textile applications by electric current*, EDP Sciences www.esomat.org (2009) art. 05024, DOI:10.1051/esomat/200905024
- [2] **J. Pilch, L. Heller and P. Sittner** *Heat treatment of thin NiTi filaments by electric current ASM International*, SMST E-elastic Newsletter, January 2010
- [3] **J. Pilch, P. Šittner**, *A method of heat treatment and/or inspection of functional mechanical properties, particularly transformation strain and/or strength, of shape memory alloy filaments and apparatus for the application of this method*. International patent application PCT/CZ2010/000058, Date of application: 4.5.2010
- [4] **J. Seibold, E. Muller, K. Volenec, P. Šittner, L. Heller, J. Pilch** *Medical device*, International patent application, PCT/EP2009/003899, Date of application: 20.5.2009
- [5] **B. Malard, J. Pilch, P. Sittner, V. Gartnerova R. Delville, C. Curfs, D. Schryvers** *Microstructure and functional property changes in thin NiTi wires shape set by electric current – high energy X-ray and TEM investigations*, Functional Materials Letters, Vol. 2, No. 2 (2009), 45-54 DOI:10.1142/S1793604709000557
- [6] **R. Delville, B. Malard, J. Pilch, P. Sittner, D. Schryvers** *Microstructure changes during non-conventional heat treatment of thin Ni–Ti wires by pulsed electric current studied by transmission electron microscopy* Acta Materialia 58 (2010) 4503–4515
- [7] **P. Šittner, J. Pilch, B. Malard, R. Delville, C. Curfs** *In-Situ Investigation of the Fast Lattice Recovery during Electropulse Treatment of Heavily Cold Drawn Nanocrystalline Ni-Ti Wires* Chapter 15 in Glassy, Amorphous and Nano-Crystalline Materials Thermal Physics, Analysis, Structure and Properties eds. J. Šesták, J. Hubík, J. Mareš Springer, 2010, 245-260
- [8] **B. Malard, J. Pilch, P. Sittner, R. Delville, C. Curfs**, *In-situ investigation of the fast microstructure evolution during electropulse treatment of cold drawn NiTi wires*, Acta materialia, 59, 2011, in press doi:10.1016/j.actamat.2010.11.018

Další významné výsledky a výstupy projektu

- Ve FZÚ AVČR vzniklo v roce 2009 v souvislosti s řešením projektu nové [Oddělení funkčních materiálů](http://fzu.cz/oddeleni/18) <http://fzu.cz/oddeleni/18>, kde výzkum martenzitických transformací tvoří podstatnou část řešené problematiky. Do roku 2010 se v tomto oddělení podařilo vybudovat 3 nové laboratoře zaměřené na vývoj a aplikace funkčních technických materiálů a martenzitických transformací.
- Podobně v ÚT AVČR došlo během let 2006-10 k reorganizaci v souvislosti s rychlým rozvojem skupiny ultrazvukových metod. Skupina vytvořila [Laboratoř ultrazvukových metod](http://www.it.cas.cz/cs/d4/lum) <http://www.it.cas.cz/cs/d4/lum> v rámci oddělení Ráz a vln v tělesech. V laboratoři se podařilo vyvinout světově unikátní zařízení a metody pro měření elastických konstant metodou MRUS.
- V letech 2006-10 řešitelé projektu navázali nové aktivní spolupráce s následujícími centry výzkumu martenziticky transformujících slitin SMA – Oxford University, LEMTA, Nancy University, ENSAM, Metz University, VTT Helsinki, IFW Dresden, Helsinky university, Texas AM a UC Berkeley v USA, EMAT Antwerps university, Bonn University, MTM Department KU Leuven. Dále se rozvíjí spolupráce v oboru difrakčních měření na zdrojích neutronového a rtg. záření s pracovníky v ESRF (C. Curfs) a ILL v Grenoblu (B. Mallard), ANSTO v Sydney (O. Muransky) ISIS v UK (E. Oliver) a spolupráce s průmyslovými podniky (Ella-cz, TEXINOV z Francie, GZE Espace a SEAS Getters v Itálii, Fort Wayne Metals v USA či s centry aplikačního výzkumu jako např. DITF-ITV Denkendorf v Německu. Aktivní spolupráce je doložena společnými publikacemi a patentovými přihláškami.
- V rámci řešení projektu probíhalo 7 PhD programů. 4 PhD dizertační práce (Molnár, Pilch, Seiner, Sedlák) byly ukončeny, 2 budou ukončeny v roce 2011 (Frost, Bodnárová) a 1 práce byla přerušena v důsledku mateřské dovolené (Ignacová). 2 diplomové práce byly obhájeny v roce 2010 (Glatz, Kandra). 5 zahraničních studentů

z předních francouzských univerzit (M. Pierre-Jean, M. Anstett, V. Marguin, R. Loic, M. Nordey, K. Vincent) spolupracovalo na řešení projektu v rámci 6 měsíčních postgraduálních praktických stáží po absolvování studia.

- Řešitelé projektu zorganizovali prestižní mezinárodní konferenci v oboru martenzitických transformací - The 8th European Symposium on Martensitic Transformations [Esomat 2009](http://esomat.fzu.cz/esomat2009/) 7-11.9.2009 v Praze <http://esomat.fzu.cz/esomat2009/>
- Řešitelé projektu zorganizovali vědecká symposia o slitinách s tvarovou pamětí funkčních materiálech a strukturách na prestižních mezinárodních kongresech [Euomat2007](#) v Norimbergu, [Thermec2009](#) v Berlíně, [Thermec2011](#) ve Vancouveru
- Řešitelé projektu zorganizovali mezinárodní konferenci [SMA modelling workshop](#) v Praze <http://department.fzu.cz/ofm/sma/workshop/>
- Řešitelé projektu zorganizovali mezinárodní benchmark termomechanických modelů slitin SMA [Roundrobin SMA modelling](#) S3T ESF EUROCORES <http://department.fzu.cz/ofm/roundrobin>
- Práce na řešení části projektu zaměřené na úpravu, charakterizaci a modelování vlastností tenkých vláken NiTi vedla k návrhu a realizaci nového projektu GAČR [NiTiTEX](#) (2010-13, <http://department.fzu.cz/ofm/nititex/>) orientovaného na vývoj funkčních textilních materiálů s vlákny NiTi.
- Metody úpravy vlastností vláken NiTi a nízkoteplotní úpravy NiTi budou využívány ve spolupráci s českými i zahraničními průmyslovými partnery v rámci začínajícího aplikačně orientovaného projektu FP7 SMARTNET 2011-13.
- Výzkumný program projektu zaměřený na ferromagnetické krystaly vedl k návrhu a realizaci nového pětiletého projektu základního výzkumu GAČR *Heuslerovy slitiny vykazující jev magnetické tvarové paměti a příbuzné jevy* (O. Heczko, 2011-15), ve kterém budou využívány technologické postupy a poznatky získané během řešení projektu.
- P. Šittner spoluorganizuje prestižní mezinárodní konferenci [SMST 2011](#) v Hong Kongu <http://www.asminternational.org/content/Events/smst/committee.jsp> a skupina soutěží o pořádání další konference této série v roce 2013 v Praze.