



**MATEMATICKO-FYZIKÁLNÍ
FAKULTA**
Univerzita Karlova

BAKALÁŘSKÁ PRÁCE

Veronika Valešová

Vliv obsahu molybdenu na fázové transformace v binárních slitinách Ti-Mo

Katedra fyziky materiálů

Vedoucí bakalářské práce: PhDr. RNDr. Josef Stráský, Ph.D.

Studijní program: Fyzika

Studijní obor: Obecná fyzika

Praha 2020

Prohlašuji, že jsem tuto bakalářskou práci vypracovala samostatně a výhradně s použitím citovaných pramenů, literatury a dalších odborných zdrojů.

Beru na vědomí, že se na moji práci vztahují práva a povinnosti vyplývající ze zákona č. 121/2000 Sb., autorského zákona v platném znění, zejména skutečnost, že Univerzita Karlova má právo na uzavření licenční smlouvy o užití této práce jako školního díla podle §60 odst. 1 autorského zákona.

V dne

Podpis autora

Ráda bych poděkovala svému vedoucímu, PhDr. RNDr. Josefu Stráskému, Ph.D., za úvod do problematiky fázových transformací, za řadu vyčerpávajících teoretických přednášek a trpělivou pomoc při sepisování práce. Dále bych ráda poděkovala RNDr. Janě Šmilauerové, Ph.D. za vysvětlení měřících metod, dilatometrie a diferenciální skenovací kalorimetrie a za pomoc při žíhání vzorků. Poděkování patří také RNDr. Petru Hrcubovi, Ph.D. za vysvětlení a pomoc při měření rezistivity a Mgr. Daliboru Preislerovi za úvod do mikrostrukturálního pozorování pomocí SEM. Poslední a neméně důležité poděkování patří mé rodině, která mě po celý čas studia plně podporovala a mému partnerovi Bc. Samuelu Kočiščákovi, který mě nejen podporoval, ale také mi pomohl s obrázky a grafickou stránkou práce.

Název práce: Vliv obsahu molybdenu na fázové transformace v binárních slitinách Ti-Mo

Autor: Veronika Valešová

Katedra: Katedra fyziky materiálů

Vedoucí bakalářské práce: PhDr. RNDr. Josef Stráský, Ph.D., Katedra fyziky materiálů

Abstrakt: β slitiny titanu jsou široce využívané strukturní materiály. Vyznačují se kombinací vysoké pevnosti, houževnatosti a odolnosti vůči únavě. Tyto slitiny mají hlavní využití v leteckém průmyslu, chemickém průmyslu a v medicíně.

Studovali jsme tři binární slitiny titanu: $Ti-12Mo$, $Ti-15Mo$, $Ti-18Mo$ (hm %). V těchto slitinách byly pozorovány následující fáze: nízkoteplotní, šesterečná těsně uspořádaná α fáze, vysokoteplotní, krychlová prostorově centrovaná β fáze a metastabilní ω fáze. Fáze ω se vytváří bezdifúzním procesem (posunem atomových rovin v β fázi) a ovlivňuje mechanické vlastnosti a precipitaci α fáze.

Prozkoumali jsme fázové transformace ve studovaných slitinách využitím in-situ a ex-situ metod. Využili jsme nepřímé in-situ metody — rezistometrii, dilatometrii a diferenciální skenovací kalorimetrii. Jako ex-situ metody jsme zvolili skenovací elektronový mikroskop a měření mikrotvrdosti.

Komplexní charakterizace β metastabilních slitin titanu během ohřevu prokázala vznik ω_{iso} fáze a u slitiny $Ti-12Mo$ precipitaci α fáze. Dilatometrie a rezistometrie jsou citlivé zejména na vývoj ω_{iso} fáze. Její vznik byl zachycen i na křivkách DSC. Pozorování pomocí SEM po izotermálním žíhání prokázalo vznik ω_{iso} fáze a α fáze ve všech studovaných slitinách. Rostoucí obsah β stabilizačního molybdenu potlačuje vznik ω_{iso} fáze a α fáze při krátkodobém žíhání.

Klíčová slova: metastabilní β slitiny titanu, fázové transformace, precipitace, mikrotvrdost

Title: Effect of molybdenum content on phase transformations in binary Ti-Mo alloys

Author: Veronika Valešová

Department: Department of Physics of Materials

Supervisor: PhDr. RNDr. Josef Stráský, Ph.D., Department of Physics of Materials

Abstract: β titanium alloys are highly appreciated group of structural materials. They provide an extraordinary combination of strength, toughness and fatigue resistance. These alloys are used predominantly in aerospace sector, chemical industry and medical engineering.

We have studied three binary titanium alloys: *Ti-12Mo*, *Ti-15Mo* and *Ti-18Mo* (wt %). Apart from low temperature hexagonal close packed α phase and high temperature base centered cubic β phase, a metastable ω phase can be also found in this type of alloys. The ω phase is created in a diffusionless process by shifting the planes in the β phase and affects both mechanical properties and the α phase precipitation.

We have examined the phase transformations occurring in the studied alloys using both in-situ and ex-situ methods. Resistometry, dilatometry and differential scanning calorimetry were used as the indirect in-situ methods. For the ex-situ methods, scanning electron microscopy and microhardness measurement were used.

Complex characterization of β metastable titanium alloys showed the formation of the ω_{iso} phase and, in the *Ti-12Mo* alloy, precipitation of the α phase during heating. Dilatometry and resistometry are particularly sensitive to the development of the ω_{iso} phase. Its origin was also captured in DSC curves. SEM observations of samples after isothermal annealing showed the formation of the ω_{iso} phase and the α phase in all studied alloys. The increasing content of the β stabilizing element, molybdenum, suppresses the formation of the ω_{iso} phase and the α phase during short-term annealing.

Keywords: metastable β titanium alloys, phase transformations, precipitation, microhardness

Obsah

1	Úvod	2
1.1	Motivace	2
1.2	Titan	2
1.2.1	Charakterizace	2
1.2.2	Struktura	3
1.3	Molybden	4
1.3.1	Charakterizace	4
1.4	Slitiny titanu	5
1.4.1	Klasifikace	5
1.4.2	Fáze a fázové transformace	7
1.4.3	Studované slitiny	9
2	Cíle práce	10
3	Experimentální metody	11
3.1	Příprava vzorků	11
3.1.1	Odlití slitin	11
3.1.2	Mechanická příprava vzorků	11
3.2	Experimentální studium	12
3.2.1	In-situ metody	12
3.2.2	Ex-situ metody	15
4	Výsledky a diskuze	21
4.1	Rezistometrie	21
4.2	Dilatometrie	23
4.3	Diferenciální skenovací kalorimetrie	23
4.4	Porovnání metod	25
4.5	Skenovací elektronová mikroskopie	27
4.6	Mikrotvrdost	35
4.7	Porovnání slitin	37
5	Závěr	39
	Seznam použité literatury	40
	Seznam obrázků	43

1. Úvod

1.1 Motivace

Titan a jeho slitiny mají široké spektrum využití od letadel a raketoplánů až po zubní implantáty, šperky a sportovní vybavení. Již několik desetiletí se vývoj titanu zaměřuje mimo jiné také na metastabilní β slitiny titanu. Vliv příměsových prvků na stabilitu jednotlivých fází byl zatím diskutován v případech jednotlivých slitin [1, 2, 3]. Vliv koncentrace molybdenu, jako β stabilizačního prvku, byl zkoumán zvláště z hlediska mechanických vlastností [4]. Fázové transformace během ohřevu a po izotermálním žíhání dosud nebyly systematicky studovány.

1.2 Titan

1.2.1 Charakterizace

Titan je čtvrtý nejhojnější kov v zemské kůře [5] a díky své nízké hustotě ($4,51 \text{ g cm}^{-3}$ [6]) se řadí mezi lehké kovy. Mezi nejdůležitější vlastnosti titanu patří vysoká pevnost a korozní odolnost, která je důsledkem vytváření oxidické (TiO_2) pasivační vrstvy. Nevyskytuje se v ryzí formě, ale ve formě oxidu (často také se železem). Nejběžnější titanové rudy jsou [7]:

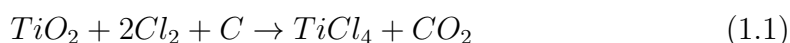
- ilmenit ($FeTiO_3$),
- anatas (oktahedrální nebo metastabilní tetragonální TiO_2),
- leukoxen ($Fe_2O_3TiO_2$),
- brookit (ortorombický TiO_2),
- rutil (tetragonální TiO_2),
- perovskit ($CaTiO_3$).

Nejvyužívanější jsou ilmenit a rutil, které lze nejsnadněji převést na TiO_2 a $TiCl_4$.

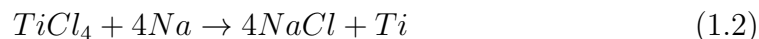
Objev titanu [6] lze shrnout do dvou na sobě nezávislých příběhů:

1. Průzkum magnetického písku z řeky Helford (Anglie, Cornwall, Menachanské údolí) ukázal, že z daného písku lze izolovat *černý písek* (později označen jako ilmenit), z něj odseparovat železo (magnetem) a užitím kyseliny chlorovodíkové se zbytkem písku získat oxid nového prvku. Výzkum vedl v roce 1791 William Gregor, který nový prvek označil jako mechanit.
2. V roce 1795 se podařilo z *maďarského minerálu* (nyní označen jako rutil) izolovat oxid téhož prvku. Tento experiment byl proveden berlínským chemikem Martinem Heinrichem Klaprothem, který se při označení inspiroval řeckou mytologií a nový prvek nazval titanium.

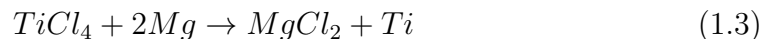
Po více než století od objevu titanu byly vyvinuty dva postupy, jakými je možné získat čistý titan. První krok obou postupů je shodný:



pro Hunterův proces, z roku 1910, je druhý krok:



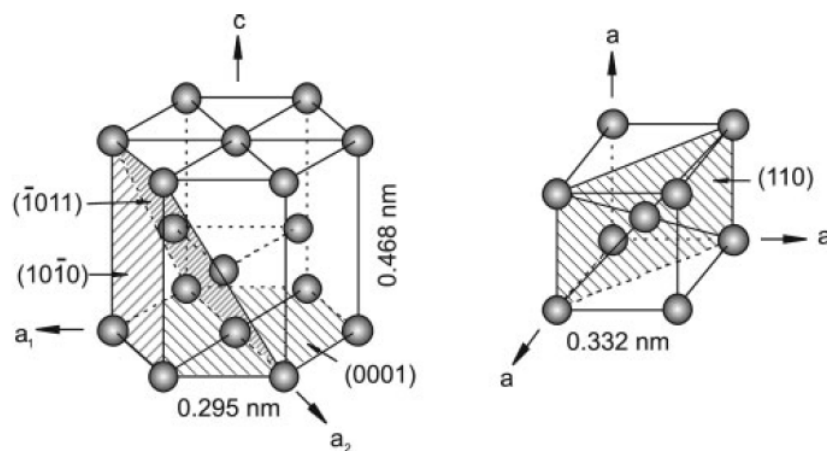
a pro Krollův proces, z roku 1940, je:



Kvůli finanční náročnosti Hunterova procesu (sodík je dražší než hořčík) se časem začal vyrábět titan podle Krollova procesu [8].

1.2.2 Struktura

Vlastnosti krystalických materiálů záleží na uspořádání atomů v krystalické mřížce a stejně jako některé další kovy je i titan alotropní kov, tj. může krystalizovat v různých krystalografických strukturách, přičemž každá z nich je stabilní v určité teplotní oblasti [6]. Alotropickou transformací lze nazvat transformaci z jedné fáze do jiné fáze a teplotu, při které nastává tato změna jako teplotu přechodu. Čistý titan krystalizuje ve dvou fázích (obr. 1.1): v nízkoteplotní fázi, tzv. α fázi, jejíž struktura je šesterečná těsně uspořádaná (angl. hexagonal close-packed — hcp) a ve vysokoteplotní fázi, tzv. β fázi, jejíž struktura je krychlová prostorově centrovaná (angl. body-centered cubic- bcc). Teplota β -přechodu je $882(2)^\circ\text{C}$.

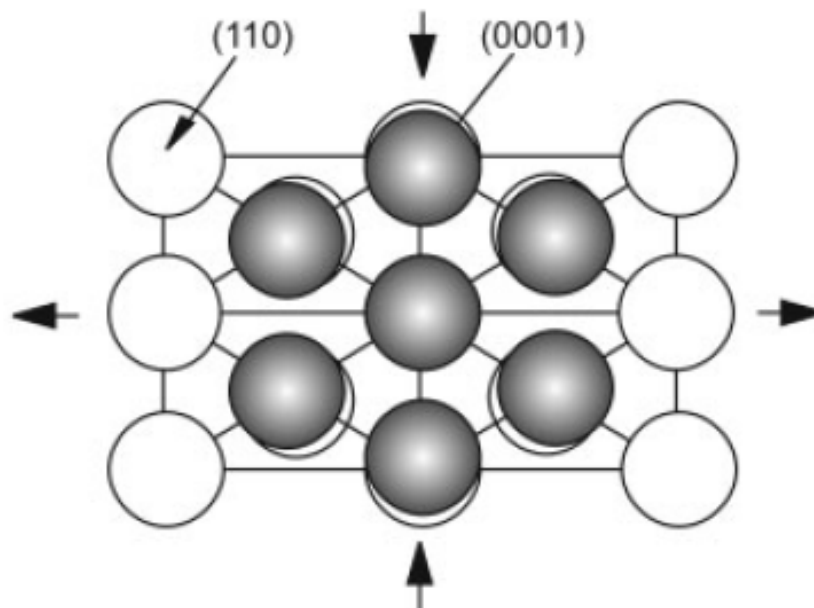


Obrázek 1.1: Fáze titanu, převzato z [6]

Při fázovém přechodu, ochlazování β fáze (bcc), v rovině $\{110\}$ β fáze musí dojít k malému posunu atomů, aby vznikla bazální rovina $\{0001\}$ α fáze (obr. 1.2). Během chlazení čistého titanu přes teplotu β -přechodu dochází k malému nárůstu objemu [9]. Z transformace skluzových rovin v β fázi (bcc) do bazálních rovin α fáze (hcp) a orientace skluzových směrů vyplývají následující orientační — Burgersovy vztahy:

$$\{0001\}_\alpha \parallel \{110\}_\beta \quad (1.4)$$

$$\langle 11\bar{2}0 \rangle_\alpha \parallel \langle 111 \rangle_\beta \quad (1.5)$$



Obrázek 1.2: β / α transformace podle Burgesových vztahů, převzato z [6]

Šest skluzových rovin a dva skluzové směry β fáze dávají celkem 12 možností orientace α fáze. Částice α v β matici titanu rostou ve formě tenkých lamel. Některé z 12 variant orientace α fáze vedou ke stejné orientaci α lamely. Výsledkem je, že můžeme pozorovat α lamely ve třech různých směrech [10].

1.3 Molybden

1.3.1 Charakterizace

Molybden je těžký ($10,28 \text{ g cm}^{-3}$), stříbrno-bílý kov nebo šedo-černý prášek, vysoce teplotně vodivý, odolný vůči korozi [5, 11, 12]. V přírodě se vyskytuje pouze ve sloučeninách (rudách) a nejčastěji [11] v:

- molybdenitu (MoS_2),
- wulfenitu (PbMoO_4),
- ferrimolybdatu ($\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$),
- powellititu (CaMoO_4).

Nejvyšší obsah molybdenu [13] mají tyto rudy:

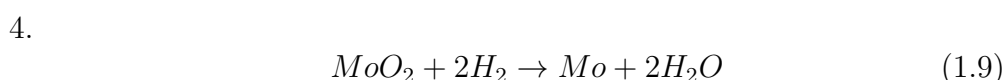
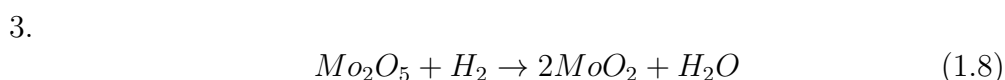
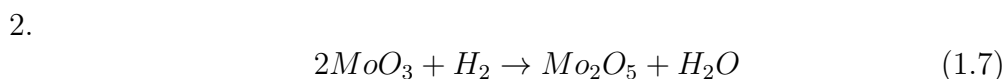
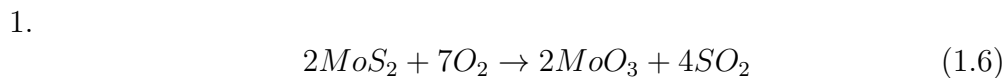
- tugarinovit (MoO_2) - 74,99%,
- molybdit (MoO_3) - 66,65%,
- ilsemanit ($\text{Mo}_3\text{O}_8 \cdot n\text{H}_2\text{O}$) - 66,34%.

Objev molybdenu [12] se datuje k roku 1778, kdy švédský chemik a farmaceut Carl Wilhelm Scheel objevil oxid nového prvku, který je nyní znám jako oxid molybdenu. O tři roky později švédský chemik Peter Jacob Hjelm vytvořil první kovový molybden. Po více než století, v roce 1895, se podařilo francouzskému

chemikovi Henri Moissanovi vyprodukovat první chemicky čistý kovový molybden (99.98 %), který umožnil další studium a výzkum kovu a jeho slitin.

Označení molybdenu [14] pochází z řečtiny – molybdos, znamenající „přímět, přivést“.

Čistý molybden lze získat tímto postupem [13]:



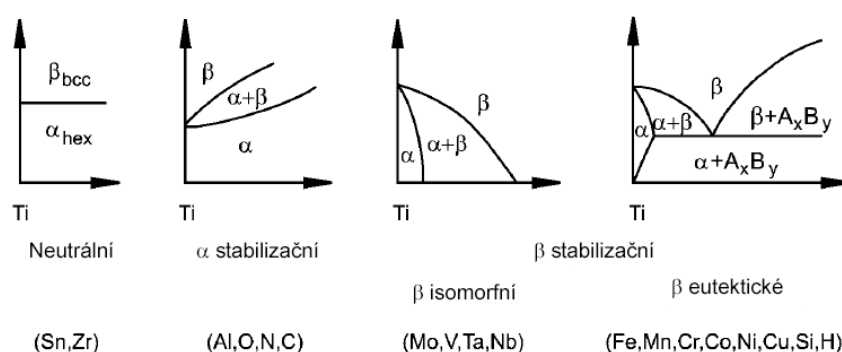
Výsledný molybden má práškovou podobu, která je následně slinována do kovové podoby při teplotě 2400 °C.

Při běžných podmínkách má molybden bcc strukturu a jiná experimentálně pozorována nebyla.

1.4 Slitiny titanu

1.4.1 Klasifikace

Podle ovlivnění teploty β -přechodu lze rozdělit příměsové prvky ve slitinách titanu (podle vlivu na fázové složení) do tří skupin (znázorněno na obrázku 1.3) [6].



Obrázek 1.3: Vliv legujících prvků na stabilitu fází ve slitinách titanu [6]

1. α stabilizační (zvyšují teplotu β -přechodu)

α stabilizátory jsou například hliník (Al), kyslík (O), dusík (N) a uhlík (C), které zvyšují teplotu β -přechodu. Dochází ke vzniku dvoufázové oblasti — α fáze a β fáze.

2. β stabilizační (snižují teplotu β -přechodu)

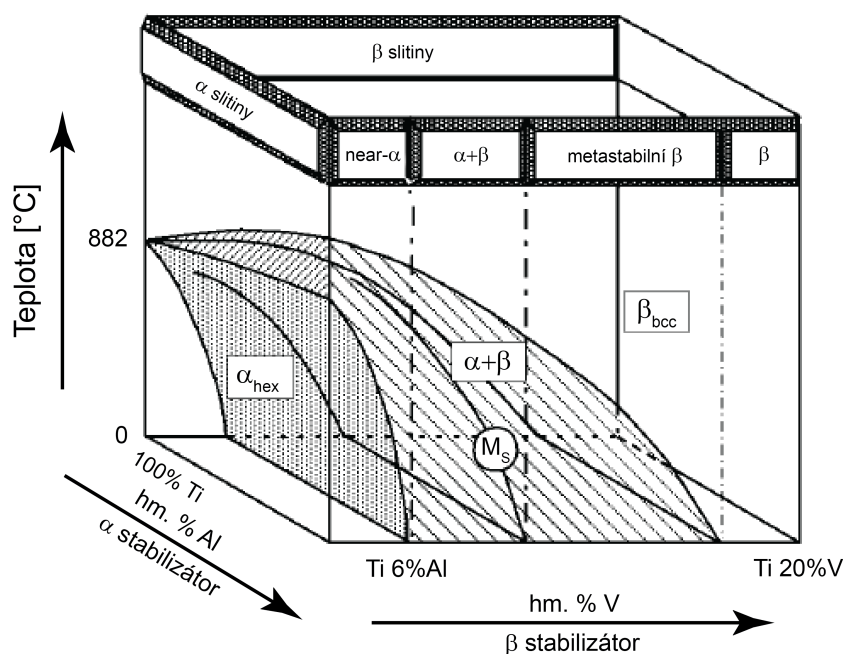
β stabilizátory lze rozdělit do dvou podkategorií — isomorfní, β_{iso} , (například molybden (Mo), vanad (V), tantal (Ta), které se velmi dobře rozpouští v titanu) a eutektické, β_{eut} , (například železo (Fe), mangan (Mn), chrom (Cr), kobalt (Co), nikl (Ni), měď (Cu), křemík (Si) a vodík (H), kde i malé množství může vést k tvorbě intermetalické fáze).

3. Neutrální (malý vliv na teplotu β -přechodu)

Neutrální prvky jsou například cín (Sn) a zirkonium (Zr), které nemají téměř žádný vliv na teplotu přechodu mezi α a β fází.

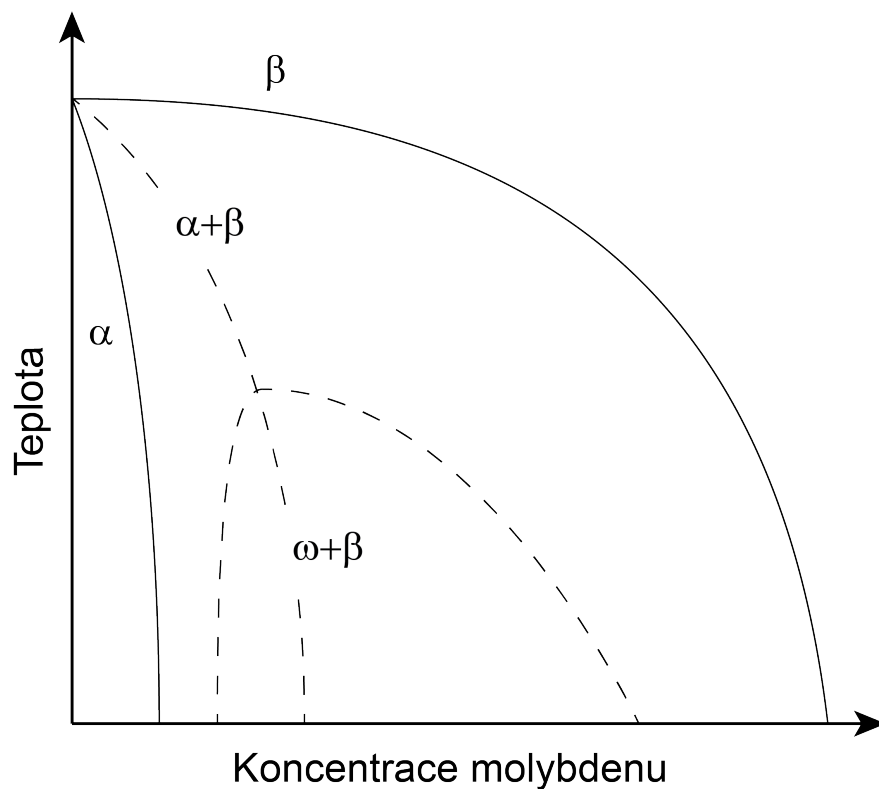
Obvykle se slitiny titanu dělí na α , $\alpha + \beta$ a β slitiny, přičemž se v některých případech používají specifické pojmy — slitiny s nízkým obsahem příměsových prvků (angl. near- α) a metastabilní β slitiny, což vhodně znázorňuje obrázek 1.4 [6].

Zkoumané binární slitiny titanu, $Ti-Mo$, jmenovitě se jedná o $Ti-(12hm. \%)Mo$, $Ti-(15hm. \%)Mo$ a $Ti-(18hm. \%)Mo$, jsou metastabilní β slitiny titanu, a proto se zaměříme právě na tuto kategorii slitin.



Obrázek 1.4: Dělení titanových slitin, převzato z [6])

Metastabilní β slitiny obsahují takové množství β stabilizátorů, které potlačí martensitickou transformaci (bezdifúzní fázová transformace, posun atomů na kratší než meziatomární vzdálenosti) při rychlém zakalení slitiny. Zůstává tak zachována β fáze (ukázáno na obrázku 1.5). Metastabilní β slitiny mají široké využití, protože při pokojové teplotě mají rovnovážný objemový podíl 5 – 40% β fáze. Na stabilizaci β fáze během kalení je potřeba alespoň 10hm % molybdenu [15].



Obrázek 1.5: Transformace v β slitinách titanu

1.4.2 Fáze a fázové transformace

Pro naši práci budou nejdůležitější transformace: $\beta \rightarrow \omega$ a $\beta \rightarrow \alpha$.

1.4.2.1 Fázová transformace $\beta \rightarrow \omega$

Fáze ω je metastabilní fáze vznikající v některých slitinách titanu bezdifúzní transformací (ω atermální — ω_{ath}) nebo difúzní transformací (ω isothermální — ω_{iso}). Fáze ω vzniká kolapsem roviny $\{111\}_\beta$ ve směru $\langle 111 \rangle$ (obr. 1.6) [16] [17]. Orientační vzahy mezi β a ω jsou [16]:

$$[1\bar{1}00]_\omega \parallel [\bar{1}\bar{1}2]_\beta \quad (1.10)$$

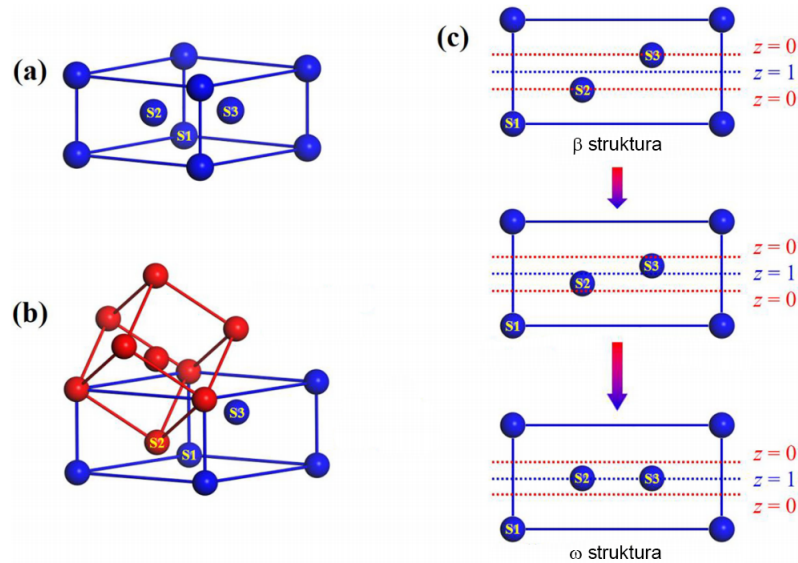
$$[0001]_\omega \parallel [111]_\beta \quad (1.11)$$

$$[11\bar{2}0]_\omega \parallel [1\bar{1}0]_\beta \quad (1.12)$$

Vztah mezi mřížkovými konstantami je následující:

$$a_\omega = \sqrt{2}a_\beta \quad (1.13)$$

$$c_\omega = \left(\frac{\sqrt{3}}{2} \right) a_\beta \quad (1.14)$$



Obrázek 1.6: Vznik ω fáze - a) jednotková buňka ω fáze; b) geometrický vztah mezi jednotkovými buňkami β a ω ; c) rovina atomů 1.12 ukazující mřížkový kolaps, převzato z [16]

Transformace $\beta \rightarrow \omega$ zahrnuje kolaps mřížky dle obrázku 1.6 a malou deformaci mřížky. Důsledkem deformace mřížky je změna objemu vzorku pozorovatelná při měření dilatometrie [18].

1.4.2.2 Fázová transformace $\beta \rightarrow \alpha$

V metastabilní fázi β mohou při ohřevu precipitovat částice α fáze. Částice α fáze vznikají ve formě lamel procesem nukleace a růstu. Mezi preferenční místa nukleace patří hranice zrn, dislokace, a precipitaci α fáze ovlivňují částice ω_{iso} fáze [19].

1.4.3 Studované slitiny

1.4.3.1 Ti-15Mo

Slitina *Ti-15Mo* byla v řadě vědeckých prací [20] [2] [3], je certifikována pro použití v medicíně a používá se v praxi [21]. Fázové transformace ve slitině *Ti-15Mo* byly studovány prostřednictvím měření elektrického odporu in-situ při ohřevu:

1. Teplotní interval -196°C - 220°C
Rozpouští se ω_{ath} fáze a klesá odpor.
2. Teplotní interval 220°C - 380°C
Formuje se ω_{iso} fáze a roste odpor.
3. Teplotní interval 380°C - 560°C
Rozpouští se ω_{iso} fáze a klesá odpor.
4. Teplotní interval 560°C - 730°C
Precipituje (vzniká a roste) α fáze a roste odpor.
5. Teplotní interval 730°C - 850°C
Rozpouští se α fáze a roste odpor.

Při teplotě 560°C dochází k náhlému rozpuštění ω_{iso} fáze zpět do β fáze [2].

Následující výzkum se zaměřil na objemový podíl jednotlivých fází během ohřevu slitiny [3]. Měřením neutronové difrakce se získaly poznatky o rozpouštění ω_{iso} fáze a vzniku α fáze. Bylo zjištěno, že při pomalém ohřevu ($1,9^{\circ}\text{C}/\text{min}$) existuje krátký teplotní interval, na kterém existuje ω_{iso} fáze a α fáze společně. Při vyšších rychlostech ohřevu (tj. $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$) již ω_{iso} fáze nejprve zanikne (zcela se rozpustí), a pak vznikne α fáze.

1.4.3.2 Ti-12Mo, Ti-18Mo

Binární slitiny *Ti-12Mo* a *Ti-18Mo* dosud nebyly systematicky studovány. Tyto slitiny byly využity pro studium vlivu obsahu molybdenu na modul pružnosti, pevnost a Portevinův-Le Chatelierův jev [4]. Jsou-li slitiny vystaveny teplotě 350°C dochází v nich ke vzniku ω_{iso} fáze. Z pozorování transmisní elektronové mikroskopie plyne, že objemový podíl ω_{iso} fáze je výrazně menší ve slitině *Ti-18Mo* než ve slitině *Ti-12Mo*. Slitina *Ti-12Mo* byla dále připravena plastickým vstřikováním kovů (angl. metal injection moulding = MIM). Slitina vykazovala dobré mechanické vlastnosti, vysokou korozní odolnost a dobrou biokompatibilitu [22].

2. Cíle práce

Cílem této bakalářské práce je studium fázových transformací, měření mikrotvrdosti a mikrostrukturní pozorování pomocí skenovacího elektronového mikroskopu ve dvou různých slitinách ($Ti-12Mo$ a $Ti-18Mo$). Pro splnění tohoto cíle byly provedeny následující experimentální práce:

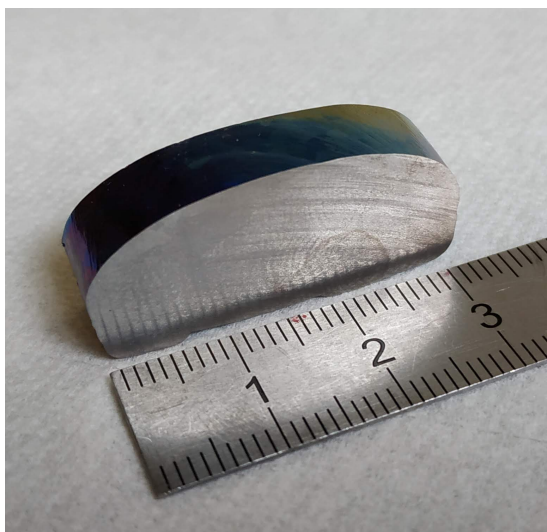
1. Studium fázových transformací pomocí in-situ metod: měření elektrického odporu, dilatometrie, diferenciální skenovací kalorimetrie (DSC).
2. Žíhání vzorků a příprava vzorků pro mikrostrukturní pozorování.
3. Mikrostrukturní pozorování pomocí skenovací elektronové mikroskopie.
4. Měření mikrotvrdosti.

3. Experimentální metody

3.1 Příprava vzorků

3.1.1 Odlití slitin

Studované slitiny byly odlity ve společnosti ÚJP Praha a. s. metodou obloukového tavení v čisté heliové atmosféře. Z odlitků o hmotnosti cca 250 g byly následně připraveny vzorky s různou geometrií pro jednotlivé experimentální metody.



Obrázek 3.1: Odlitá binární slitina titanu

Odlitky byly nejprve rozřezány pomocí metalografické pily. Vzhledem k houževnatosti a tvrdosti slitin byl použit diamantový dělicí kotouč a vhodné parametry řezání (nízká rychlost, optimální přítlak).

3.1.2 Mechanická příprava vzorků

Mechanická příprava vzorků zahrnuje dva kroky:

- mechanické broušení a leštění,
- vibrační leštění.

Broušením a leštěním připravíme vzorky požadovaných rozměrů s rovnými nebo planoparalelními plochami dle požadavků na geometrii pro různé experimentální metody. Pro tyto účely používáme automatickou metalografickou leštičku s brusnými kotouči různé zrnitosti ($8\text{ }\mu\text{m}$ - $125\text{ }\mu\text{m}$ [23]).

U experimentů, u kterých se vyžaduje vysoká kvalita povrchu, je závěrečným krokem tzv. vibrační leštění na přístroji Vibromet. Při této metodě probíhá leštění automaticky na leštících plátcích v několika krocích:

1. 6-8hod na plátnu se suspenzí Alumina $0,3\text{ }\mu\text{m}$,
2. 6-8hod na plátnu se suspenzí Alumina $0,05\text{ }\mu\text{m}$,
3. 3-4hod na plátnu se suspenzí Silica $0,04\text{ }\mu\text{m}$.

3.2 Experimentální studium

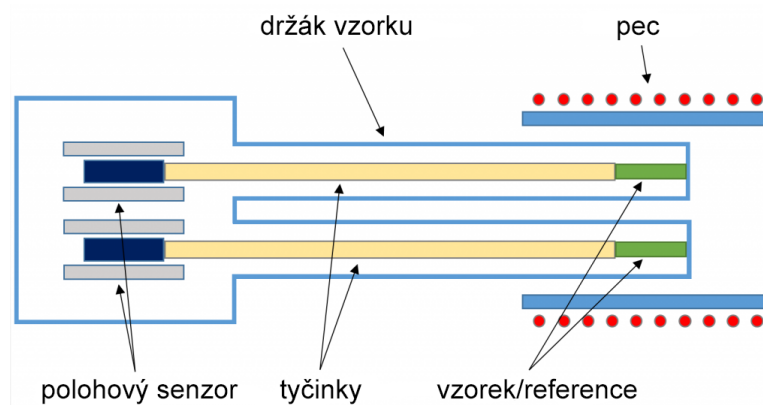
Experimenty použité v bakalářské práci lze podle svého charakteru rozdělit do následujících dvou skupin: in-situ a ex-situ.

3.2.1 In-situ metody

3.2.1.1 Dilatometrie

Dilatometrie (z latiny dilatare = rozpínat se) je experimentální metoda založená na měření změny objemu vzorku, resp. jeho roztažnosti, během ohřevu, chlazení nebo výdrže na konstantní teplotě. Jedná se o teplotní analýzu vzorku, která je popsána v [24].

V průběhu teplotního cyklu (ohřev, chlazení, izotermální ohřev) měřeného a referenčního vzorku se zaznamenává rozdíl jejich prodloužení. Změna délky vzorku je následně přímo korelována koeficienty teplotní roztažnosti, fázovými přechody, změnami v krystalické mřížce či morfologickými změnami.



Obrázek 3.2: Schéma dilatometru, převzato z [25]

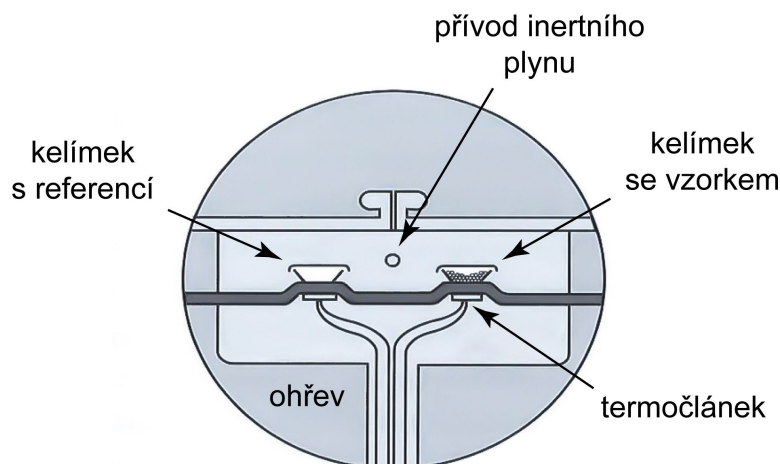
Obvykle se během experimentu měří minimálně dva teplotní cykly (ohřev a chlazení), rozdíly mezi jednotlivými průběhy pak pomáhají při interpretaci jevů ve zkoumaném materiálu. Při studiu fázových transformací je nutné použít relativně malou rychlost ohřevu (v našem případě $5\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$), během jednotlivých teplotních cyklů.

Měřený vzorek musí mít planoparalelní podstavy, které jsou čtvercové nebo kruhové (geometrie přístroje). Pro naše měření byly připraveny vzorky ve tvaru hranolu se čtvercovou podstavou. Vzorek musí být zbaven všech nečistot oplachováním acetonem a ethanolem.

3.2.1.2 Diferenciální skenovací kalorimetrie

Diferenciální skenovací kalorimetrie, DSC (angl. differential scanning calorimetry) je experimentální metoda založená na měření tepelného toku vzorkem, pokud je ohříván, chlazen nebo držen na konstantní teplotě. Jedná se o teplotní analýzu vzorku, která je komplexně popsána v [26].

Tepelný tok (Φ) vzorkem se měří v závislosti na čase nebo teplotě. Prakticky se měří rozdíl tepelných toků mezi kelímkem se vzorkem a prázdným kelímkem, resp. kelímkem s referenčním vzorkem (známá tepelná kapacita) [27].



Obrázek 3.3: Schéma diferenciálního skenovacího kalorimetru, převzato z [28]

V komoře přístroje jsou dva téměř identické kelímky, v jedné je měřený vzorek a druhá obsahuje referenční vzorek, ke každému kelímku je připojen termočlánek, který měří jejich teplotu. Prostor komory, a tedy i vzorků, se ohřívá předem definovanou rychlostí. Popsané schéma je znázorněno na obrázku 3.3. Kromě teploty komory a kelímků, přístroj rovněž zaznamenává rozdíl vstupní a aktuální teploty, což umožňuje identifikovat exo/endotermické reakce ve vzorku během teplotního cyklu. Signál, který je zaznamenáván, je funkcí aktuální teploty vzorku, $\Phi = \Phi(T_s)$ [27].

Při přípravě vzorku je důležité dbát na dobrý tepelný kontakt mezi kelímkem a vzorkem, což zajistíme vhodnou geometrií a vyleštěním dotykových ploch vzorku. Při měření je nutné propláchnutí měřicí komory pomocí čistého inertního plynu. Jako vhodná rychlost průtoku plynu byla zvolena 40 ml/min.

V grafickém znázornění závislosti rozdílu teplot ΔT (mezi vzorkem a referencí) na teplotě jsou píky směřující ve směru rozdílu teplot exotermické (uvolňuje se teplo) (např. krystalizace, oxidace, ... [29]), zatímco píky v opačném směru jsou endotermické (teplo se spotřebovává) (např. rozpouštění, vypařování, ... [29]) [30].

Podobně jako u dilatometrie, je nutné zvolit i v tomto případě relativně malou rychlost ohřevu, aby se podařilo zachytit průběh fázových transformací a identifikovat teplotní obory, ve kterých probíhají. V našem případě byla zvolena tatáž rychlost ohřevu jako u dilatometrie, 5 °C.

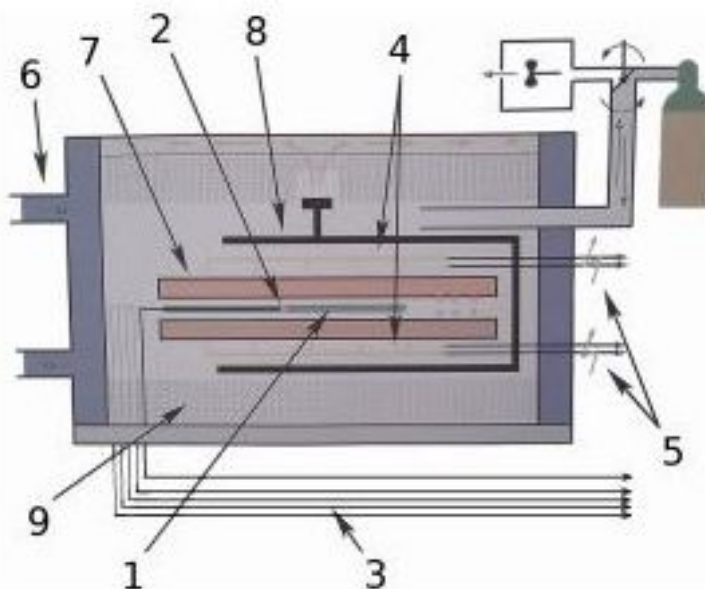
Měřený vzorek musí mít rovné podstavy (pro zajištění dobrého přenosu tepla), a výšku 1 mm (vyžaduje geometrie kelímků) Měřený i referenční vzorek musí mít stejnou hmotnost. Vzorek musí být před měřením dokonale očištěn v acetonu a ethanolu.

3.2.1.3 Měření elektrického odporu

Měření elektrického odporu je experimentální metoda založená na měření elektrického odporu vzorku, který charakterizuje reálnou strukturu vzorku a její

změny při ohřevu, chlazení nebo izotermálním držení na konstantní teplotě [31].

Aparatura rezistometrie je schématicky znázorněna na obrázku 3.4. Skládá se z následujících částí: komora s topnou cívkou, do které se vkládá vzorek (opatřen přívodními vodiči pro čtyř bodovou metodu) mezi dvě kovové destičky a termočlánek, vodní chlazení a ventil pro přívod inertního plynu.



Obrázek 3.4: Schéma aparatury rezistometrie [20]; 1 – vzorek, 2 – termočlánek, 3 – měření signálu, 4 – topná cívka, 5 – napájecí přívod, 6 – vodní chlazení, 7 – kovové destičky, 8 – svorka, 9 – izolace

Elektrický odpor ideálně čistého materiálu (krystalické mřížky bez poruch) je způsoben rozptylem volných elektronů na kmitech krystalické mřížky (fononech), který ze své podstaty závisí na teplotě. Reálný materiál však obsahuje poruchy (vakance, intersticiály, dislokace, hranice zrn a fázových rozhraní, hranice dvojčat, atd.), na kterých dochází rovněž k rozptylu elektronů. (Pro naši práci bude nejvýznamnější: vliv fázového složení, objemový podíl jednotlivých fází, rozhraní mezi fázemi a vnitřní pnutí krystalické mřížky způsobené precipitáty.) Tento typ rozptylu však závisí pouze na struktuře materiálu, na teplotě pouze minimálně. Celkový odpor reálného materiálu je tedy dán oběma složkami, teplotně závislým rozptylem na fononech (fononovém příspěvku) a strukturně závislou složkou odpovídající rozptylu na poruchách mřížky, tzv. Mathiessenovo pravidlo [31].

Změny elektrického odporu vzorku během teplotního cyklu jsou relativně malé a je tedy třeba měřit s vysokou přesností. Pro tyto účely je vhodná tzv. čtyřbodová metoda. Ke vzorku jsou nabodovány (bodově navařeny) dvě dvojice přívodních vodičů (z titanu). Jedna z nich slouží k měření napětí, druhá pak k měření proudu tekoucímu vzorkem. Pro měření obou veličin se používají přístroje s velmi vysokou citlivostí, které díky svému nezávislému připojení neovlivňují měřicí obvod, a tím je zajištěno stanovení odporu přímou metodou s vysokou přesností.

Pro zvýšení přesnosti měření se používá vzorek speciální geometrie, znázorněný na obrázku 3.5. Tato geometrie zvyšuje dráhu volných elektronů procházejících vzorkem a přispívá tak ke zvýšení velikosti měřeného odporu, a tím k efektivnímu zvýšení přesnosti měření. U této geometrie ale nelze kvantitativně

určit měrný odpor, z toho důvodu určujeme teplotní vývoj relativního odporu $R(T)/R_0$, kde $R(T)$ je měřená hodnota elektrického odporu při ohřevu a R_0 je elektrický odpor při pokojové teplotě (na počátku měření).

Pro zajištění dobrého tepelného přenosu s tělesem pece (kovové destičky) musí mít vzorek rovné plochy a výšku asi 1 mm. Před měřením musí být zbaven všech nečistot pomocí acetonu a ethanolu.



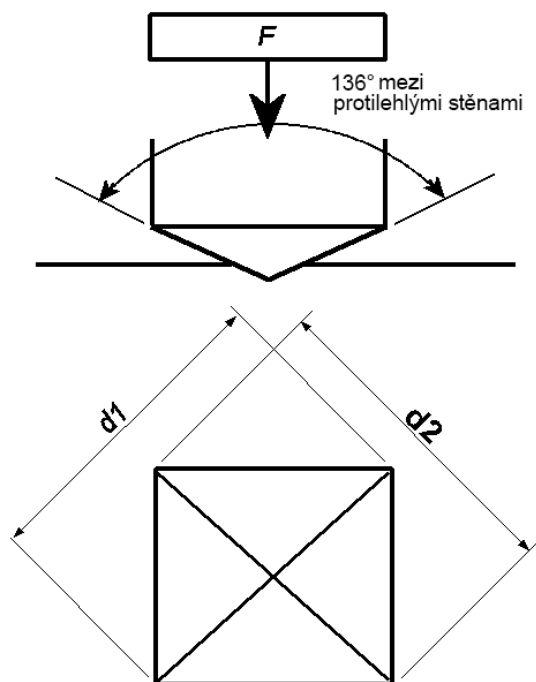
Obrázek 3.5: Připravený vzorek na měření elektrického odporu — rezistivity

3.2.2 Ex-situ metody

3.2.2.1 Mikrotvrдость

Měření mikrotvrlosti je metoda, kterou lze získat jednoduchým způsobem informace o mechanických vlastnostech materiálu. Měření a princip metody jsou popsány v [32, 33].

Nejběžnější a nejrozšířenější metodou měření mikrotvrlosti je tzv. Vickersova metoda. Při této metodě se jako indenter používá hrot, kterým je pravidelný čtyřboký diamantový jehlan, jehož vrcholový úhel mezi stěnami jehlanu je 136° tak, jak je schématicky znázorněno na obr. 3.6.



Obrázek 3.6: Schéma znázornění měření mikrotvrdosti Vickersovou metodou, převzato z [34]

Při měření mikrotvrdosti se indenter vtlačí do studovaného materiálu určitou silou po danou dobu. Poté se indenter oddálí a změří se plocha vtisku na povrchu materiálu. Na základě toho se potom udává jednotka mikrotvrdosti — kgf/mm^2 , kde kgf je odvozeno z anglického kilogram force. Tato jednotka se ale používá málo, častější je označení této jednotky HV (z anglického spojení Vickers Hardness number, neboli Vickersovo číslo tvrdosti).

Ze způsobu měření a používané jednotky potom plyne i postup výpočtu mikrotvrdosti dle následujícího vztahu:

$$HV = \frac{F}{A}, \quad (3.1)$$

kde F je označení síly vpichu indenteru a A je plocha vpichu. Plochu vpichu A , lze vyjádřit vztahem

$$A = 4 \left(\frac{1}{2} v a \right), \quad a = \frac{d}{\sqrt{2}}; \quad (3.2)$$

kde v je výška trojúhelníku (výška strany jehlanu) a a je strana trojúhelníku (strana podstavy pravidelného čtyřbokého jehlanu). Délky úhlopříček vpichu (d_1 , d_2) stanovíme pomocí optického mikroskopu a jejich průměrnou hodnotu označíme d . Plochu vpichu lze potom určit ze vztahu

$$A = 4 \left(\frac{1}{2} \cdot \frac{d}{2\sqrt{2} \sin \frac{136^\circ}{2}} \cdot \frac{d}{\sqrt{2}} \right) = \frac{d^2}{2 \sin \frac{136^\circ}{2}} \approx \frac{d^2}{1,854} \quad (3.3)$$

Dosazením do vztahu 3.1 potom dostaneme po úpravě výraz pro mikrotvrdost ve tvaru

$$HV = \frac{1,854F}{d^2} \quad (3.4)$$

Vzhledem k relativně jednoduchému principu provádíme obvykle opakované vpichy po celém povrchu vzorku, abychom zmapovali případnou nehomogenitu rozložení mikrotvrdomosti resp. zjistili střední hodnotu a statistickou odchylku v případě homogenního rozložení mikrotvrdomosti. Protože pevnost materiálu σ je přímo úměrná hodnotě mikrotvrdomosti podle vztahu

$$\sigma \sim 3 \text{ HV}, \quad (3.5)$$

umožňuje tato metoda jednoduchým způsobem charakterizovat mechanické vlastnosti studovaného vzorku.

Pro měření mikrotvrdomosti byl použit mikrotvrdoměr Qness, typ Q10 A+. Na vzorku bylo automaticky provedeno 30 vpichů silou 0,5 kg a dobou vpichu 10 s. Příslušnou hodnotu pak označujeme HV0,5. Vlastní měření i vyhodnocení jednotlivých hodnot mikrotvrdomosti probíhá automaticky. Nebyly pozorovány žádné významné odchylky hodnot HV0,5 mezi jednotlivými vpichy.

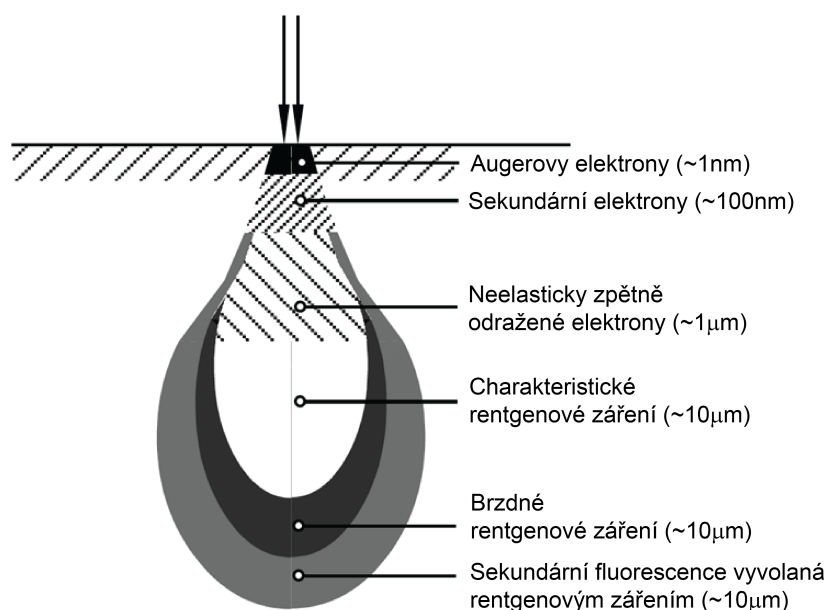
Požadované kvality vzorku bylo dosaženo leštěním na brusných papírech SiC do zrnitosti 2000 s následným vibračním leštěním až do plátna se suspenzí Silica 0,04 μm .

3.2.2.2 Skenovací elektronová mikroskopie

Skenovací elektronová mikroskopie, SEM, je metoda, kterou lze zkoumat mikrostrukturu vzorku s vysokým rozlišením [35]. Interakcí vysokoenergetických elektronů (energie obvykle 20 keV) se studovaným materiálem vzniká několik typů signálu, které nesou informace o topografii povrchu, lokálním chemickém složení a mikrostruktuře ve skenované oblasti vzorku [36].

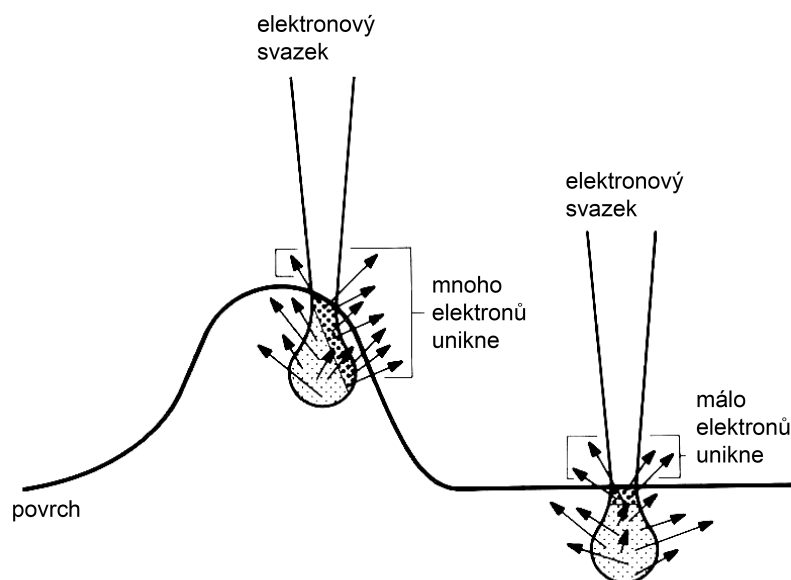
Elektronový mikroskop je složitý přístroj využívající řízení dráhy urychlených elektronů pomocí soustavy elektromagnetických cívek (čoček), které fokusují svazek na povrch vzorku. Systém vychylovacích cívek zajišťuje skenování po vybrané části povrchu vzorku a spouštava detektorů zpracovává jednotlivé signály a využívá je pro zobrazení.

V dalším textu se soustředím pouze na popis signálů, které budu využívat ve svojí práci, tedy signál sekundárních elektronů (SE) a zpětně odražených elektronů (BSE = back scattered electrons). BSE nesou informace o složení materiálu (kompoziční kontrast — Z kontrast) a lokální orientaci krystalického materiálu (orientační kontrast — channeling contrast). Při interpretaci obrazu je třeba uvážit objem části vzorku, ze které vzniká příslušný signál (interakční objem). Na obrázku 3.7 jsou schématicky znázorněny interakční objemy, ze kterých vychází jednotlivé signály.



Obrázek 3.7: Interakční objem pro jednotlivé signály, převzato z [37]

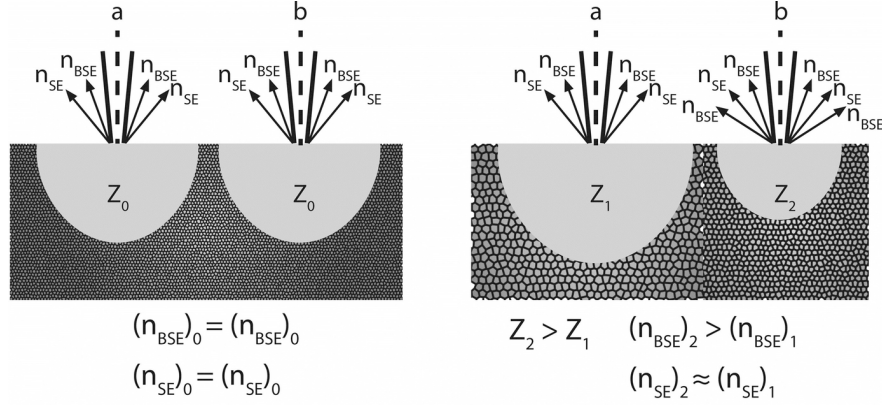
Elektron svazku vyrazí sekundární elektron z atomu vzorku. Tyto sekundární elektrony nesou informaci o topografii povrchu. Množství detekovaných sekundárních elektronů závisí na vstupním úhlu Φ primárních elektronů na povrch vzorku [38]. Množství SE vzroste s rostoucím vstupním úhlem nebo-li šikmá část vzorku bude světlejší, jak plyne z obr. 3.8. Vzhledem k asymetrickému umístění detektoru sekundárních elektronů pozorujeme topografii povrchu, jako by byla osvětlena z boku.



Obrázek 3.8: Kontrast vzorku tvořený sekundárními elektrony, převzato z [39]

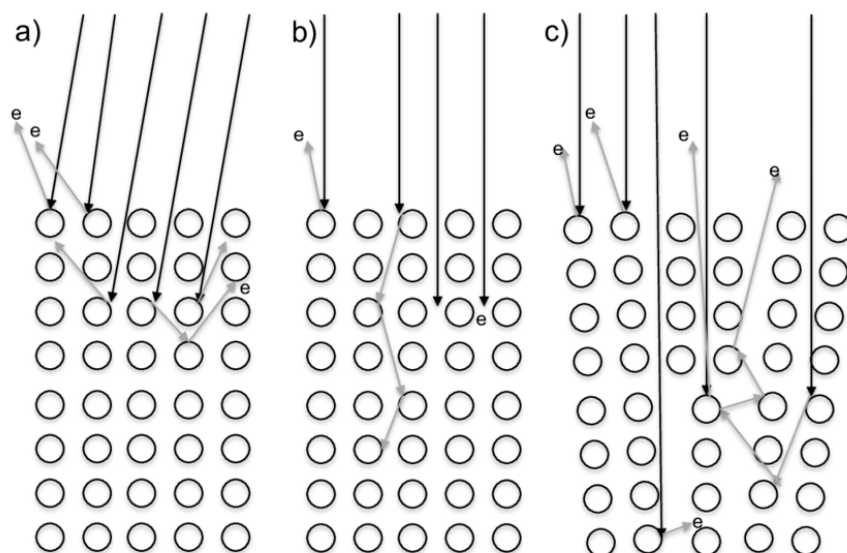
Zpětně odražené elektrony (BSE) jsou primární elektrony, které jsou při interakci s jádry atomů nebo elektrony zkoumaného vzorku rozptýleny zpět směrem k povrchu vzorku. Jak plyne z obr. 3.7 BSE jsou nositeli informace o struktuře pod povrchem vzorku do max. hloubek $1\mu\text{m}$ (závisí na urychlovacím napětí).

Prvky s vyšším atomovým číslem, tedy vyšší hustotou, rozptylují primární elektrony více, a tedy více BSE unikne ze vzorku. Proto se oblasti s vyšším podílem těžších atomů jeví světlejší. Tento jev nazýváme chemickým kontrastem nebo-li Z-kontrastem (obr. 3.9).



Obrázek 3.9: Princip Z-kontrastu vzorku [40]

Zároveň intenzita BSE závisí na lokální orientaci rovin krystalické mřížky vůči povrchu, a tedy i vůči dopadajícímu svazku. Zrna, která mají roviny s velkou mezirovinnou vzdáleností (nízkými Millerovými indexy) orientovány rovnoběžně nebo téměř rovnoběžně s primárním svazkem umožňují průnik primárních elektronů hluboko do vzorku a dochází k tzv. kanálování (angl. channeling contrast), viz obrázek 3.10 b). Při rozptylu elektronů hluboko pod povrchem je nízká pravděpodobnost, že se elektrony dostanou zpět na povrch, a proto se takové zrno bude jevit tmavší. Naopak zrna, která nemají roviny krystalické mřížky rovnoběžné s primárním svazkem (viz obrázek 3.10 a)), neumožňují průnik primárních elektronů hluboko do vzorku a rozptýlí se blízko povrchu. Proto se bude takové zrno jevit světlejší [38]. Podobným způsobem ovlivňuje kontrast BSE porucha krystalické mřížky, viz obr. 3.10 c).



Obrázek 3.10: Princip orientačního kontrastu: a) dopadající svazek není rovnoběžný s krystalickou mřížkou, b) dopadající svazek je rovnoběžný s krystalickou mřížkou, c) vliv poruchy krystalické mřížky, [41]

Vzorky pro SEM se nejprve leští na SiC papírech do zrnitosti 2000 a následně na vibrační leštičce až do plátka se suspenzí Silica $0.04\mu\text{m}$. Následně se vzorek nalepí vodivým lepidlem (tekutým stříbrem) na speciální držáček, tzv. stub.

4. Výsledky a diskuze

4.1 Rezistometrie

Rezistometrie je měření závislosti odporu materiálu na teplotě. Měření elektrického odporu probíhalo in-situ během ohřevu. Vzhledem k fononovému příspěvku roste odpor vodiče s rostoucí teplotou. Toto ale neplatí pro alotropní materiály, u nichž elektrický odpor ovlivňují fázové transformace. Transformace z jedné fáze do druhé ovlivňují materiál.

Vliv fázových transformací na elektrický odpor při ohřevu slitiny *Ti-15Mo* byl podrobně studován v diplomové práci [42] a v teoretickém úvodu v podkapitole 1.4.3.1. Následující text vychází z této podrobné analýzy.

Graf na obr. 4.1 reprezentuje závislost elektrického odporu na teplotě pro studované binární slitiny *Ti-12Mo*, *Ti-15Mo*, *Ti-18Mo* při ohřevu rychlostí 5 °C/min. Pro každou slitinu jsou v grafu uvedeny tři teploty, které označují významná minima a významné maximum v průběhu elektrického odporu. Tyto tři teploty rozdělují vývoj pro každou slitinu do čtyř oblastí. Tyto čtyři oblasti lze rozdělit a charakterizovat:

1. Pokles objemového podílu ω_{ath} fáze

Studované binární slitiny *Ti-Mo* po zakalení z teploty nad β -přechodem obsahují směs dvou fází: β a ω_{ath} . Během ohřevu slitiny se rozpustí ω_{ath} fáze. Snižuje se elektrický odpor, protože se zmenšuje rozhraní mezi β/ω_{ath} fází a snižuje se vnitřní pnutí v okolí koherentních částic ω_{ath} .

2. Růst ω_{iso} fáze

Od jisté teploty dochází k difúzní stabilizaci ω fáze. Tato fáze se označuje ω_{iso} . Při určité teplotě je rychlost mizení ω_{ath} fáze srovnatelná s rychlostí růstu ω_{iso} fáze. To se v grafu na obr. 4.1 projeví jako lokální minimum.

Děj vzniku a růstu ω_{iso} fáze pak zcela převýší mizení ω_{ath} fáze. Fáze ω_{iso} bude narůstat, postupně se bude zvyšovat její objemový podíl a plocha rozhraní ω_{iso}/β .

3. Rozpouštění ω_{iso} fáze

Z měření neutronové difrakce [3] víme, že v bodě maximálního elektrického odporu je maximální objemový podíl ω_{iso} fáze. V grafu je pozorováno lokální maximum.

Při rostoucí teplotě dochází k postupnému rozpouštění ω_{iso} fáze, jak plyne z fázového diagramu na obrázku 1.5. Rozpouštění ω_{iso} fáze vede k postupnému poklesu odporu.

4. Ukončené rozpouštění ω_{iso} fáze a precipitace α fáze / růst β fáze

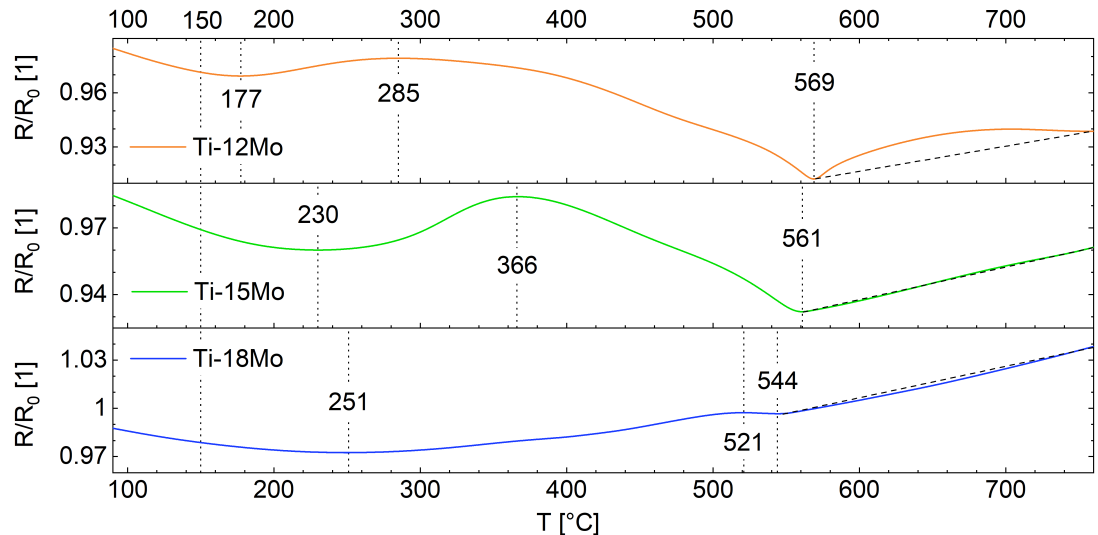
Při teplotním intervalu se skončí rozpouštění ω_{iso} fáze (ω_{iso} fáze se zcela rozpustí) a začne růst jiná fáze (podle množství molybdenu buď

α fáze nebo β fáze), jak bylo zjištěno výzkumem slitiny *Ti-15Mo* [2]. V grafu je vidět ostré lokální minimum. Při poslední vyznačené teplotě (pro slitinu *Ti-12Mo* se jedná o 569 °C, pro slitinu *Ti-15Mo* se jedná o 561 °C a pro slitinu *Ti-18Mo* se jedná o 544 °C) dojde k náhlému rozpuštění ω_{iso} fáze do β matrice.

U slitin *Ti-15Mo*, *Ti-18Mo* pozorujeme lineární nárůst elektrického odporu, který odpovídá fononovému příspěvku. U slitiny *Ti-12Mo* pozorujeme v rozsahu 580 °C — 740 °C nárůst a pokles elektrického odporu. Nárůst odpovídá precipitaci fáze α a následný pokles odpovídá klesajícímu rovnovážnému objemovému podílu fáze α . (Podle fázového diagramu na obrázku 1.5.)

Pokles v rozsahu 380 °C — 520 °C není rovnoměrný. Důvody tohoto zvlnění dosud nejsou vysvětleny. Je možné, že v průběhu rozpouštění ω_{iso} fáze vznikají místa, kde je chemická nehomogenita a kde je více titanu než molybdenu.

Z měření elektrického odporu vyplývá významný vliv obsahu molybdenu na fázové transformace ve studovaných slitinách. Teplota rovnováhy částic ω_{ath} fáze a částic ω_{iso} fáze, stejně jako teplota maximálního objemového podílu ω_{iso} fáze, roste se zvyšující se koncentrací molybdenu. Oproti tomu teplota, při které se rozpustí všechna ω_{iso} fáze, klesá se zvyšující se koncentrací molybdenu. Vyšší obsah molybdenu potlačuje vznik α fáze, což pozorujeme při teplotách vyšších než 580 °C. Obdobně vyšší obsah molybdenu potlačuje vznik ω_{iso} fáze, který pozorujeme zejména pro slitinu *Ti-18Mo*. I pro tuto slitinu, pozorujeme ostré lokální minimum pro teplotu zhruba 544(4) °C, které odpovídá náhlému rozpuštění ω_{iso} fáze [2]. Ve slitině *Ti-12Mo* pozorujeme maximální objemový podíl ω_{iso} fáze reprezentovaný lokálním maximem elektrického odporu při výrazně nižší teplotě než u slitiny *Ti-15Mo*. Teplota rozpuštění ω_{iso} fáze (569(1) °C) je vyšší u slitiny *Ti-12Mo* než v případě slitiny *Ti-15Mo* (561(1) °C).



Obrázek 4.1: Porovnání výsledků rezistometrie

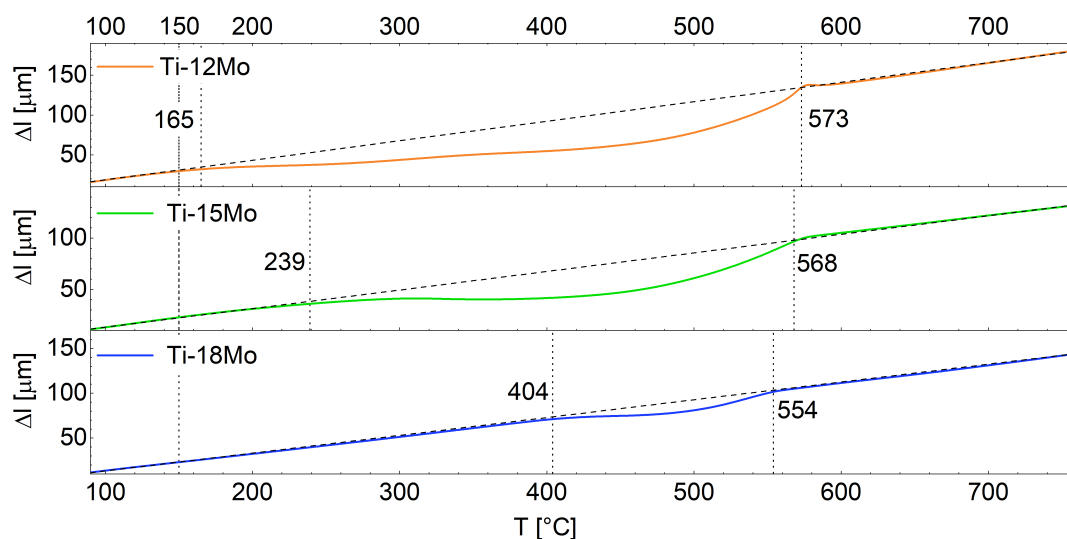
4.2 Dilatometrie

Dilatometrie je měření relativního prodloužení materiálu v závislosti na vzrůstající teplotě. Pro klasický materiál platí, že s rostoucí teplotou se materiál lineárně prodlužuje. Alotropní materiály jsou silně ovlivněny fázovými transformacemi.

Na obrázku 4.2 pozorujeme měření prodloužení vzorků studovaných slitin. V oblasti nízkých a vysokých teplot (do 150 °C, nad 600 °C) pozorujeme běžné lineární prodloužení, které je naznačené proloženou čárkovanou čarou. U jednotlivých studovaných slitin je teplotní interval, ve kterém je prodloužení menší, než by odpovídalo lineárnímu trendu (pozorujeme široký negativní pík). Negativní pík odpovídá vzniku ω_{iso} fáze. V rámci teplotního intervalu, na kterém se vyskytuje pík, probíhá růst ω_{iso} fáze, nabytí maximálního objemového podílu a rozpouštění do jiné fáze.

Z grafu je patrná závislost šířky píku, tj. teplotního intervalu, ve kterém je přítomna ω_{iso} fáze, na hm % β -stabilizačního prvku — molybdenu. Transformace do ω_{iso} fáze začíná okolo teploty 150 °C a závisí na dalších faktorech, při jaké teplotě se projeví. Vyšší koncentrace molybdenu potlačuje růst ω_{iso} fáze. Se zvyšující se koncentrací molybdenu se zmenšuje teplotní interval, ve kterém se slitina transformuje na ω_{iso} fázi a zároveň se snižuje nejvyšší teplota, při které se ještě vyskytuje ω_{iso} fáze.

Odchylka od lineárního trendu kvalitativně odpovídá objemovému podílu částic ω_{iso} fáze. Je zřejmé, že tento podíl je nejmenší u slitiny *Ti-18Mo*. Vývoj částic ω_{iso} fáze pozorovaný pomocí dilatometrických měření dobře odpovídá vývoji elektrického odporu, popsaneho v předchozí podkapitole 4.1. Dále si můžeme všimnout, že vznik α fáze ve slitině *Ti-12Mo* nemá vliv na prodloužení vzorku.



Obrázek 4.2: Porovnání výsledků dilatometrie

4.3 Diferenciální skenovací kalorimetrie

Diferenciální skenovací kalorimetrie je měření teplotní kapacity vzorku v závislosti na vzrůstající teplotě. Pro alotropní materiály lze pozorovat exotermní

(uvolnění tepla, pík směrem nahoru) a endotermní (odebrání tepla, pík směrem dolů) procesy, které se odehrávají v materiálu.

Pro vývoj DSC křivky při teplotách do 500 °C dosud není jasná interpretace. Pozorujeme slabé píky, které jsou červeně vyznačeny v grafu na obr. 4.3. Tyto píky se pro všechny studované slitiny vyskytují systematicky při teplotách cca o 70 °C nižších než je maximum v měření elektrického odporu. Tyto píky v DSC křivce mohou odpovídat vzniku ω_{iso} fáze, která je exotermní.

Z grafu na obr. 4.3 lze vyčíst, že se rozpustí ω_{iso} fáze, vznikne a roste α fáze při teplotách okolo 600 °C.

V blízkém okolí teplot, na nichž se vyskytuje čistá β fáze, lze tepelnou kapacitu aproximovat prodloužením závislosti z této oblasti teplot. Čárkovaná přímka naznačuje vývoj chování slitiny, která je tvořena β fází.

Průsečíky (čárkované přímky a závislosti teplotní kapacity na teplotě) udávají dva body ohraničující pík, ve kterém precipituje - nukleuje a roste α fáze, která následuje po rozpuštění ω_{iso} fáze.

Výsledky vycházející z grafu na obr. 4.3 lze shrnout následovně:

1. *Ti-12Mo*

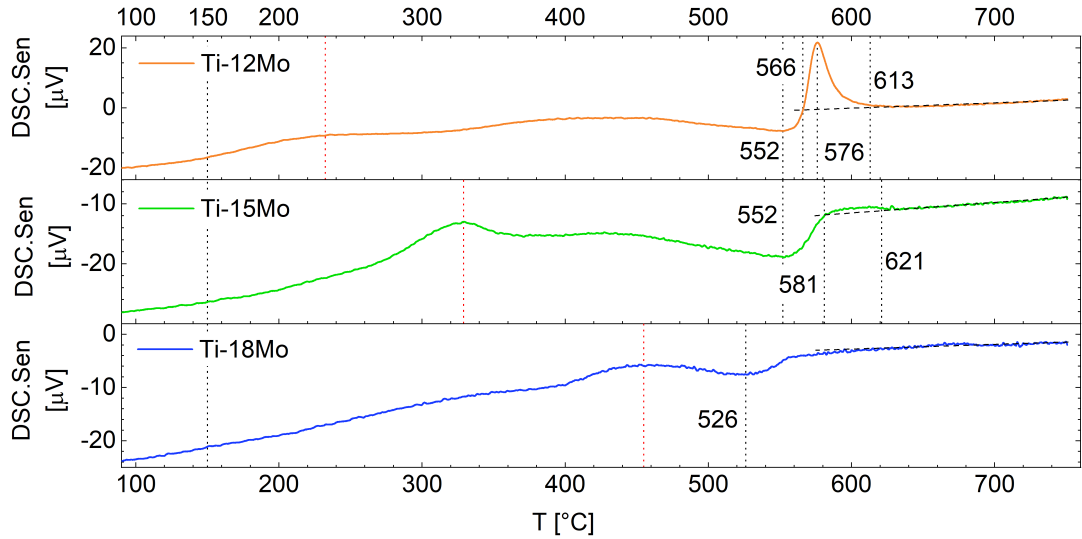
Daná slitina má 12 hm % molybdenu, tato koncentrace je příliš nízká na to, aby zabránila tvorbě dalších fází. Rozpuštění ω_{iso} fáze předchází vzniku α fáze a dochází k němu okolo teploty 552(5) °C. Na grafu na obr. 4.3 je vidět pík, kdy část slitiny precipituje do α fáze. Od teploty 566(5) °C do teploty 613(5) °C probíhá precipitace α fáze, která je exotermní reakce (mění se vysokoteplotní fáze β do nízkoteplotní fáze α).

2. *Ti-15Mo*

Na grafu na obr. 4.3 je vidět rozpuštění ω_{iso} fáze okolo 552(5) °C. Nepatrný pík může odpovídat precipitaci malého objemového podílu α fáze.

3. *Ti-18Mo*

Daná slitina má 18 hm % molybdenu. Tato koncentrace už je dostatečně vysoká, aby dokázala potlačit vznik α fáze. Rozpuštění ω_{iso} fáze dochází okolo teploty 526(5) °C.



Obrázek 4.3: Porovnání výsledků DSC

4.4 Porovnání metod

Nyní bude ukázáno, jaké komplexní informace udávají jednotlivé in-situ metody o dané slitině a jak se vzájemně doplňují.

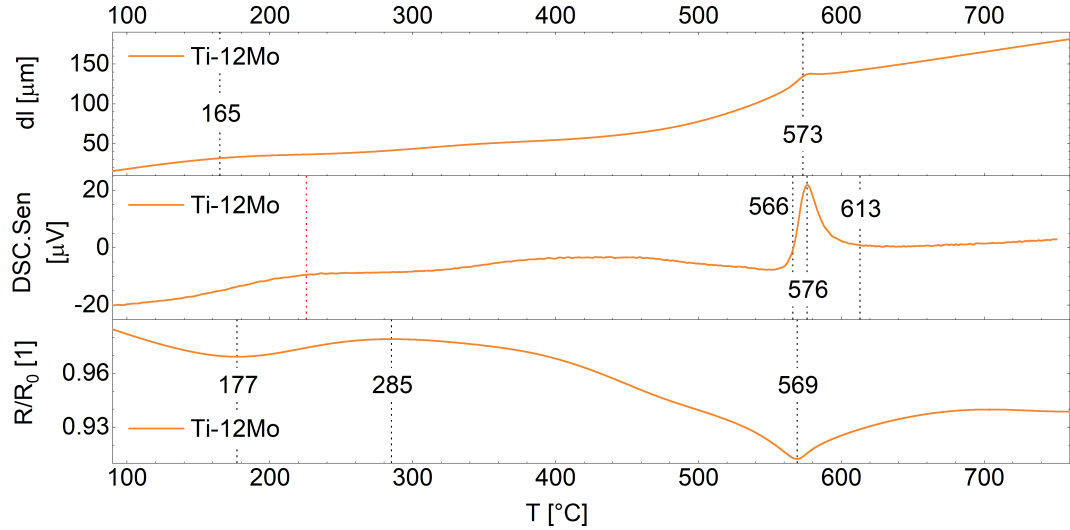
Je patrné, že jednotlivé metody jsou citlivé na různé změny v materiálu. Měření elektrického odporu poskytuje nejucelenější představu o fázovém složení materiálu. Diferenciální skenovací kalorimetrie je velmi citlivá na vznik α fáze. Dilatometrie nejlépe postihuje vývoj ω_{iso} fáze.

Na obrázku 4.4 jsou shrnuta měření třech in-situ metod pro slitinu *Ti-12Mo*.

Fáze ω_{ath} vzniká přímo během kalení. Vývoj ω_{ath} fáze během ohřevu je následující: část ω_{ath} fáze mizí a část se začne přeměňovat na ω_{iso} fázi, která vzniká a roste. Slitina přijímá teplo, aby mohla transformovat ω_{ath} fázi na fázi, která je stabilnější při vyšších teplotách, tj. ω_{iso} fázi. Během procesu transformace, ω_{ath} fáze mizí rychleji, než se ω_{iso} fáze tvoří, a proto odpor materiálu klesá.

Fázi ω_{iso} můžeme pozorovat od jejího vzniku až po její rozpuštění. Vzniká při postupném ohřevu slitiny, zhruba od 170°C a rozpustí se při teplotě zhruba 570°C . Vývoj ω_{iso} fáze se v dilatometrii projevuje jako negativní pík od lineárního trendu, zatímco v rezistivitě pozorujeme široký pozitivní pík. Náhlé rozpuštění ω_{iso} fáze při teplotě asi 570°C lze pozorovat všemi metodami.

Nad teplotou 577°C dochází k precipitaci a růstu α fáze. Precipitaci pozorujeme jako exotermní pík v křivce DSC. Změny objemového podílu α fáze lze kvalitativně určit změnou elektrického odporu.

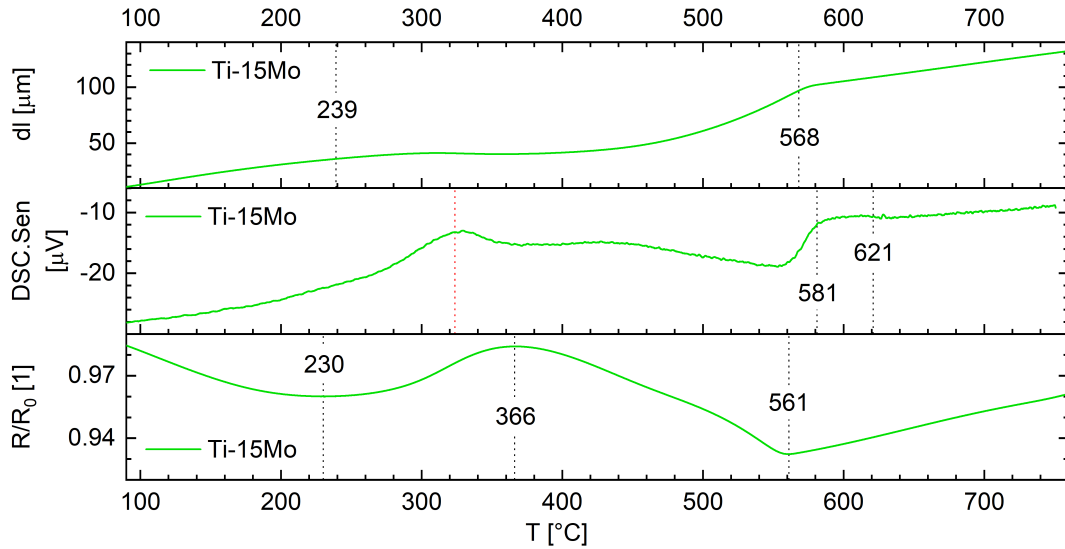


Obrázek 4.4: Porovnání metod pro Ti-12Mo

Obrázek 4.5 shrnuje měření třemi in-situ metodami pro slitinu *Ti-15Mo*.

Vývoj ω_{ath} fáze je ve slitině stejný jako u slitiny *Ti-12Mo*. U této slitiny je patrné, že ω_{iso} fáze se začne výrazně formovat, až při vyšší teplotě, než tomu bylo u slitiny *Ti-12Mo*.

Vznik α fáze u slitiny *Ti-15Mo* při ohřevu 5 °C/min není průkazný.

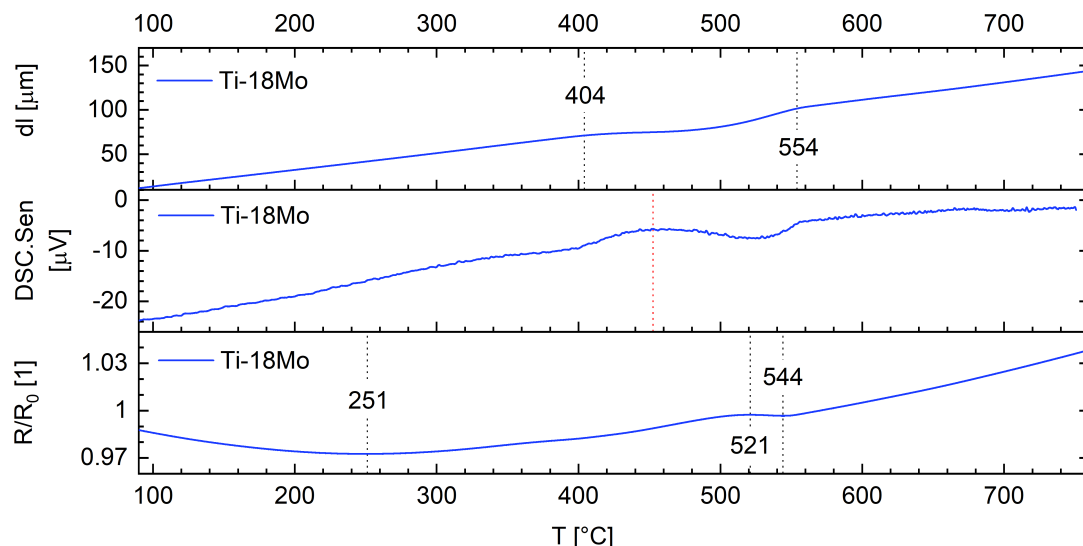


Obrázek 4.5: Porovnání metod pro Ti-15Mo

Poslední zkoumaná slitina, *Ti-18Mo* je nejvíce β stabilizovaná slitina, čemuž odpovídají výsledky v grafu na obr. 4.6. Množství vzniklé ω_{iso} fáze je dle porovnání z grafu na obr. 4.1 nejmenší. Fáze α nevznikla při koncentraci 15 hm % molybdenu, β -stabilizačního prvku, a tedy při koncentraci 18 hm % vzniknout nemůže.

Vznik ω_{iso} fáze je výrazně potlačen, čemuž odpovídá malá odchylka od lineárního trendu při měření dilatometrie a malý pík při měření elektrického odporu. Objemový podíl ω_{iso} fáze je výrazně nižší než u slitin *Ti-12Mo* a *Ti-15Mo*. Tato fáze také vzniká ve výrazně užším teplotním intervalu.

Detailní pozorování DSC křivek na grafech na obr. 4.4, 4.5 a 4.6 umožňuje rozlišit pík, znázorněný červenou čarou. Tento pík pozorujeme systematicky při teplotě o zhruba 70 °C nižší než pozorujeme maximum při měření elektrického odporu. Píky mohou odpovídat vzniku ω_{iso} fáze, který je exotermní. Poloze těchto píků dobře odpovídá největší nárůst elektrického odporu.



Obrázek 4.6: Porovnání metod pro Ti-18Mo

4.5 Skenovací elektronová mikroskopie

Pomocí skenovacího elektronového mikroskopu lze pozorovat strukturu materiálů, viz podkapitola 3.2.2.2.

Většina pozorování SEM byla provedena pomocí detektoru zpětně odražených elektronů (BSE), které umožňuje pozorování fázového složení a identifikaci zrn β fáze. Byly pozorovány všechny studované slitiny, po kalení do vody a také po následném izotermálním žíhání při teplotách 300 °C, 400 °C, 500 °C. Jedná se tedy o odlišnou termální historii než v případě in-situ metod.

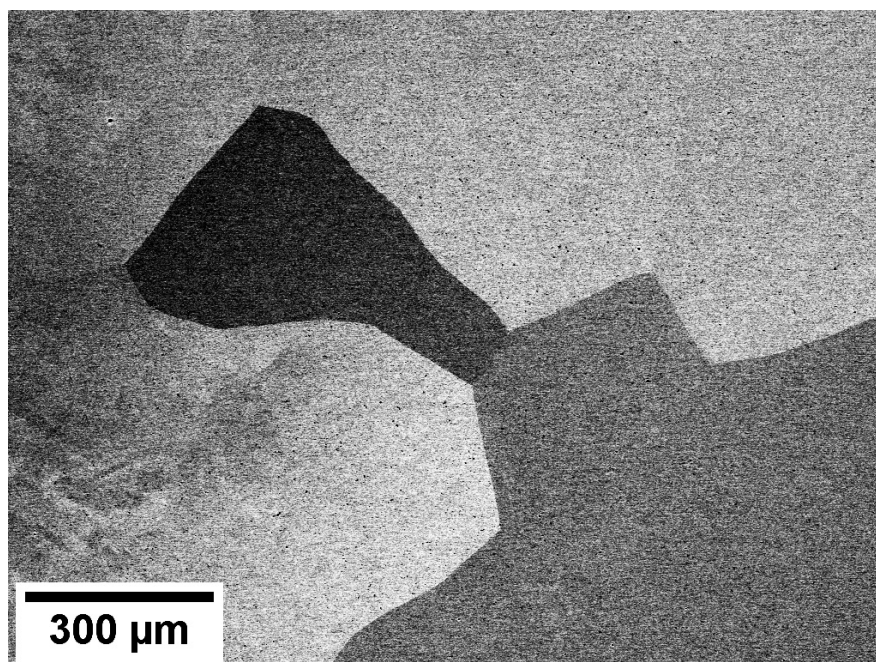
α fáze vzniká podél Burgesových vztahů (viz 1.4, 1.5) a zároveň podél rozhraní β zrn, taková α fáze se pak značí α_{GB} (angl. α grain boundary). Fáze α nemá ráda molybden a více váže titan. To znamená, že na obrázcích z mikroskopu bude tmavější (elektrony mají delší volnou dráhu v lehčím kovu, proniknou hlouběji a odražené elektrony se již nedostanou v takové míře na povrch). Pro názornost jsou na snímcích z mikroskopu zvýrazněny některé α lamely, červenou elipsou, a částice α_{GB} , růžovou šipkou, (α_{GB} tvoří na snímku černý pruh na hranici β zrn a šipka tak míří pouze na část hranice).

ω_{ath} fáze, resp. ω_{ath} částice jsou příliš malá na detekci v mikroskopu.

ω_{iso} fáze, resp. ω_{iso} částice vznikají na místech, kde je menší koncentrace molybdenu, resp. tyto částice taková místa vytvářejí. Tedy v okolí ω_{iso} částice budou světlá místa - molybden je na snímcích z mikroskopu světlejší (je to těžší kov, více rozptyluje). Pro názornost je na příslušných snímcích tato fáze zvýrazněna žlutým kroužkem okolo částice nebo částic ω_{iso} .

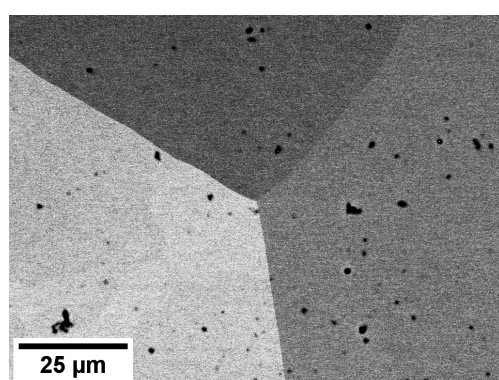
Na poměry skenovacího elektronového mikroskopu jsou to jedinečné obrázky s extrémním zvětšením, zvláště pak pozorování ω_{iso} částic.

Na obrázku 4.7 je připravená slitina $Ti-12Mo$ po kalení do vody (angl. water quenching = WQ). Pozorujeme β zrna s velikostí $100\ \mu m$ díky orientačnímu kontrastu. Částice ω_{ath} diskutované v předchozích sekcích nelze pozorovat na SEM, kvůli jejich velikosti.

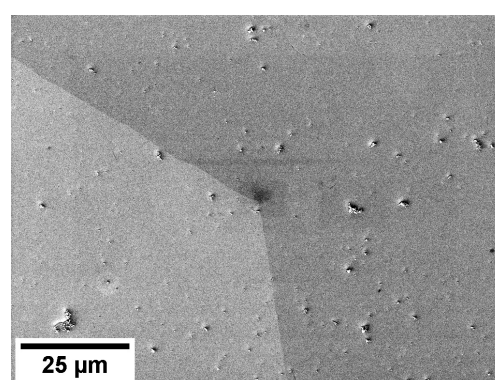


Obrázek 4.7: Připravená slitina $Ti-12Mo$

Na obrázku 4.8a je slitina $Ti-12Mo$ při větším zvětšení. Je patrné rozhraní mezi třemi zrny β fáze. Černé tečky na snímku jsou nečistoty na povrchu vzorku, tj. kapičky acetonu, ethanolu, popř. prachové částice. To, že se jedná pouze o nečistoty na povrchu, dokazuje obrázek 4.8b, který zachycuje stejnou oblast pomocí sekundárních elektronů, tj. ukazuje topografii povrchu.



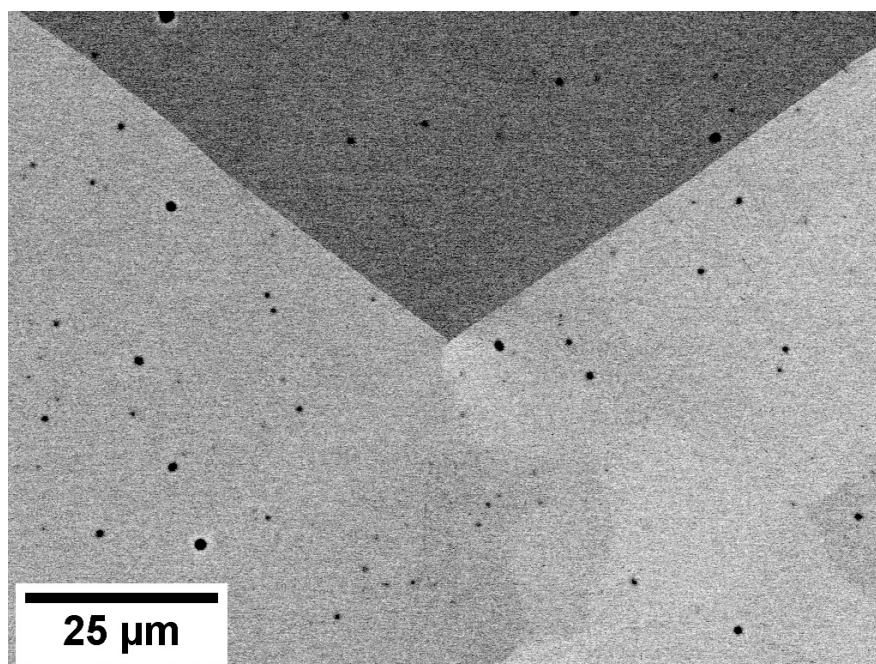
(a) snímek pomocí BSE detektoru



(b) snímek pomocí SE detektoru

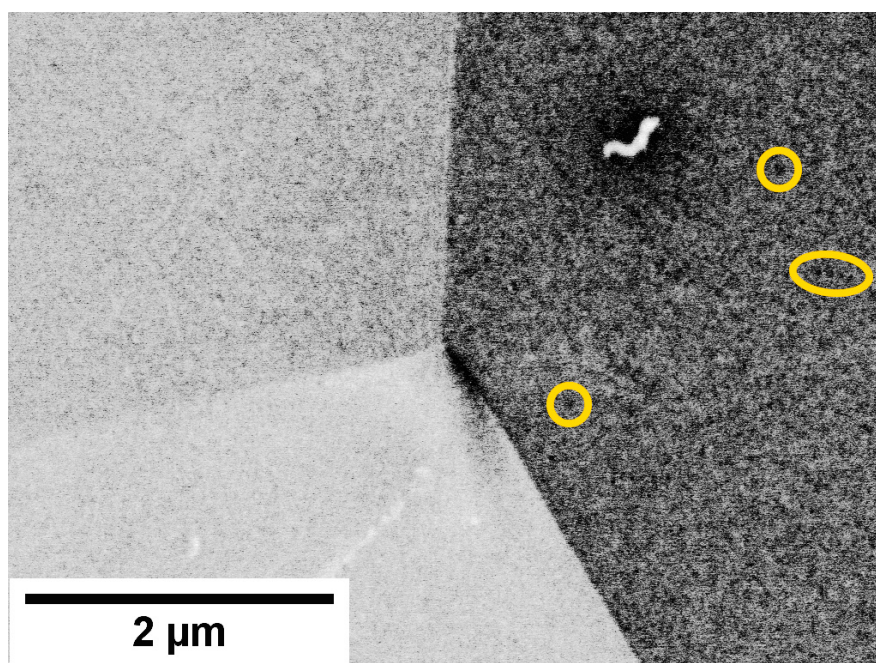
Obrázek 4.8: Připravená slitina $Ti-12Mo$, detail

Obrázek 4.9 zachycuje slitinu $Ti-12Mo$, která byla žíhána na $300\ ^\circ C$ po dobu 16 hod. Snímek vypadá obdobně jako obrázek 4.8a. Fázi ω_{iso} , kterou identifikujeme in-situ metodami nelze pozorovat, protože je příliš malá, aby byla viditelná.



Obrázek 4.9: *Ti-12Mo*, 300 °C, 16 hod

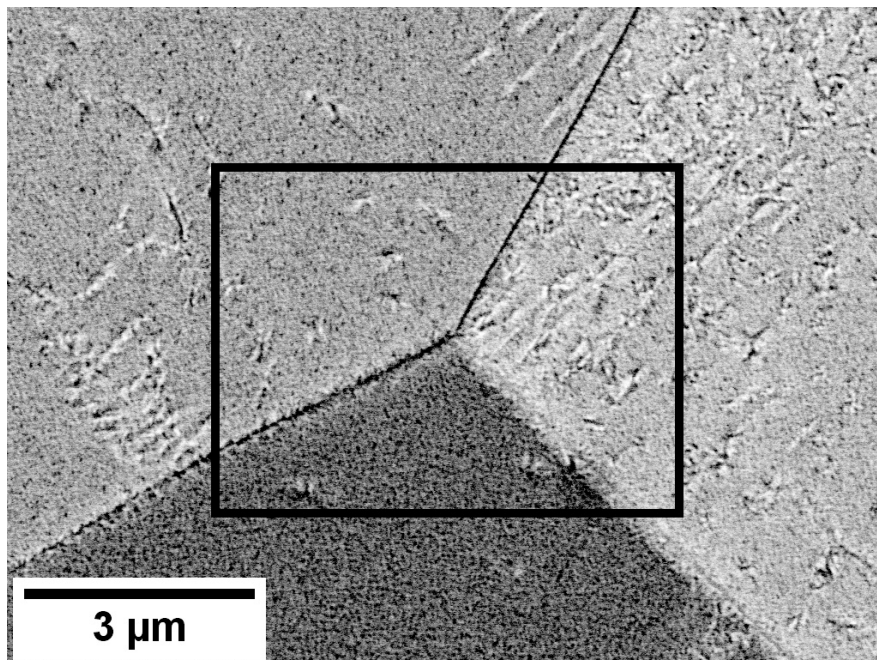
Obrázek 4.10 zachycuje slitinu *Ti-12Mo*, která byla žíhána na 400 °C po dobu 16 hod. Je vidět rozhraní mezi třemi zrna β fáze. Malé černé shluky (nejlépe viditelné v pravém — nejtmavším zrna) jsou částice ω_{iso} fáze (některé zvýrazněny žlutým kroužkem). Fáze ω_{iso} obsahuje menší množství těžšího molybdenu, a proto se ω_{iso} fáze jeví tmavá.



Obrázek 4.10: *Ti-12Mo*, 400 °C, 16 hod

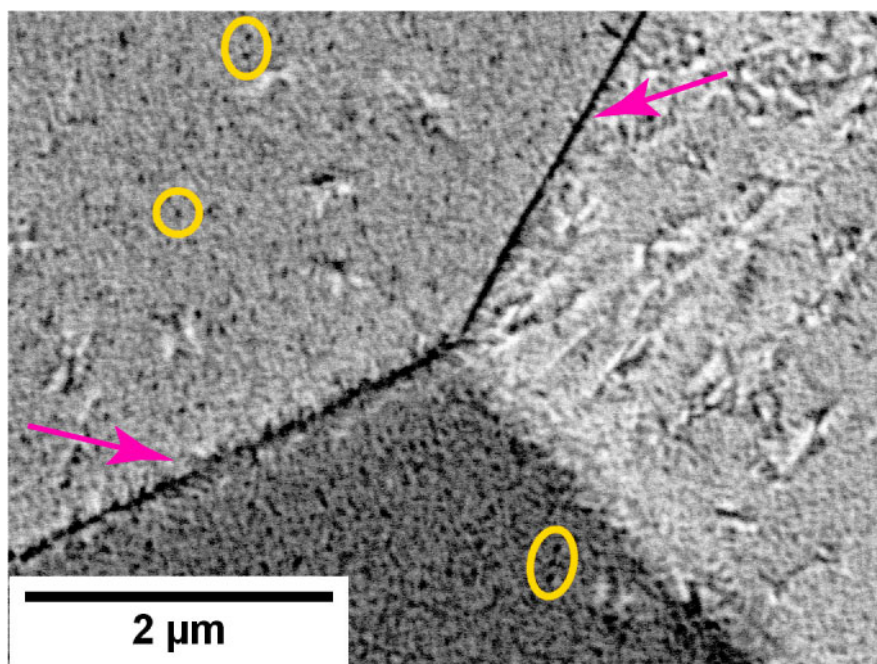
Snímek 4.11 zachycuje slitinu *Ti-12Mo*, která byla žíhána na 500 °C po dobu 2 hod. Jsou zde zastoupeny již všechny tři fáze - α , β a ω_{iso} . Pozorujeme tři zrna β fáze. Fáze α se zde vytvořila podél hranic β fáze a označuje se jako α_{GB} (tj.

α grain boundary = α na hranici zrn) [43]. Fáze α "nemá ráda" molybden (je to β stabilizační prvek), a proto se na snímcích (stejně jako ω_{iso}) jeví tmavá. Fázi ω_{iso} vidíme jako malé černé kuličky v celém snímku. Zvýrazněný výřez ukazuje pozici detailnějšího obrázku 4.12, ve kterém jsou všechny zmíněné fáze barevně znázorněny.



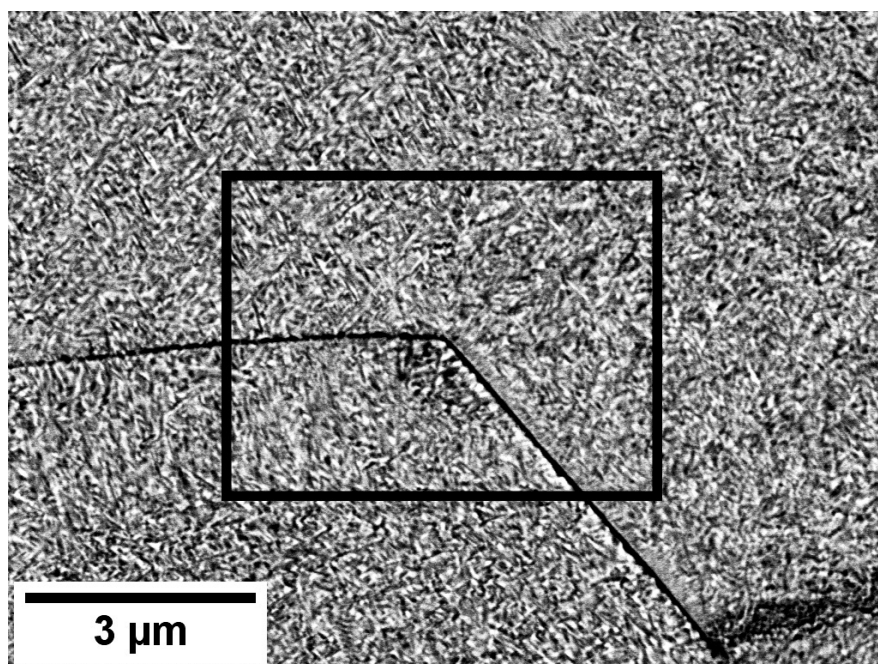
Obrázek 4.11: *Ti-12Mo*, 500 °C, 2 hod

Detailnější snímek 4.12 zachycuje slitinu *Ti-12Mo*, která byla žíhána na 500 °C po dobu 2 hod. Je zde lépe patrná ω_{iso} fáze (označena žlutými kroužky) a α_{GB} fáze (označena růžovými šipkami).



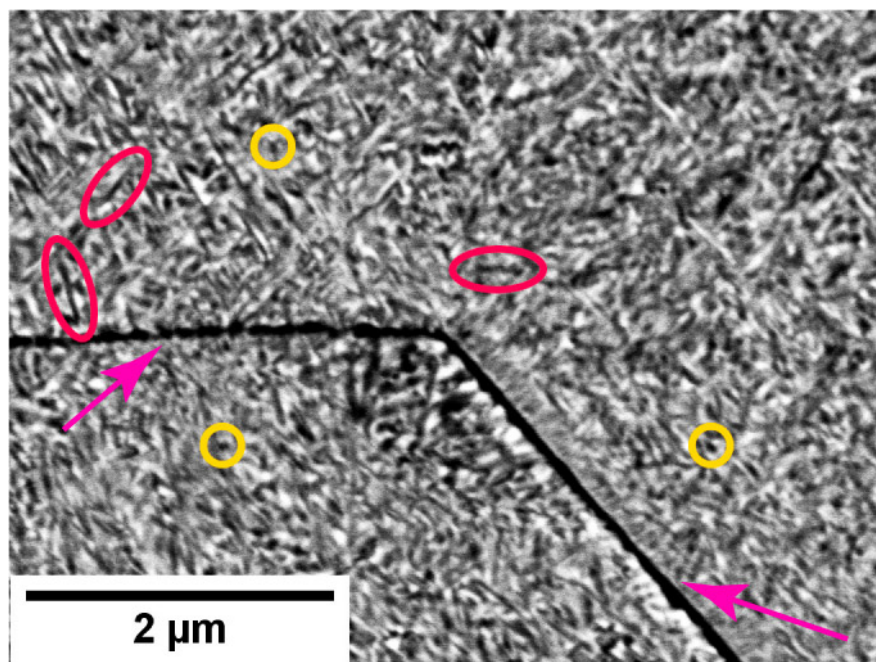
Obrázek 4.12: *Ti-12Mo*, 500 °C, 2 hod, detail

Obrázek 4.13 zachycuje slitinu *Ti-12Mo*, která byla žíhána na 500 °C po dobu 16 hod. Je patrné, jak s rostoucí dobou žíhání a vyšší teplotou dochází ke zvýšení počtu vyskytující se α fáze. Pozorujeme opět všechny tři fáze. Největší jsou zrna β fází. Podél hranice β zrn se vytvořila α_{GB} . Fáze α precipituje v metastabilních β slitinách titanu heterogenně [43]. Hranice β zrn je preferenčním místem α fáze, která tudíž vzniká při nižších teplotách a kratších časech žíhání. Tmavé lamely v celém vzorku jsou α fáze, které jsou tvořeny podél tří směrů (dle vztahů 1.4 a 1.5). Fáze, která je rozprostřena v celém objemu, je ω_{iso} fáze — černé drobné tečky. Zvýrazněný výřez ukazuje pozici detailnějšího obrázku 4.14, ve kterém jsou všechny zmíněné fáze barevně znázorněny.



Obrázek 4.13: *Ti-12Mo*, 500 °C, 16 hod

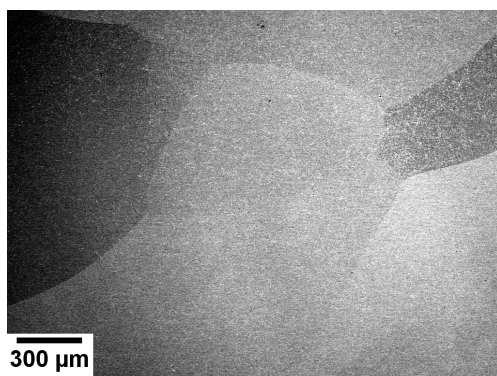
Detailnější obrázek 4.14 zachycuje slitinu *Ti-12Mo*, která byla žíhána na teplotě 500 °C po dobu 16 hod. Jsou zde více patrné fáze: α (zvýrazněné červenými elipsami), α_{GB} (zvýrazněné růžovými šipkami) a ω_{iso} (zvýrazněné žlutými kroužky). Jedná se o směs fází α a ω_{iso} .



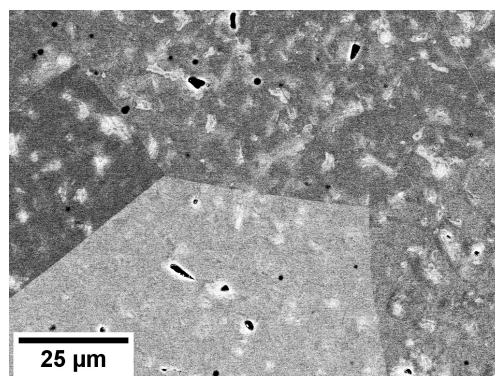
Obrázek 4.14: *Ti-12Mo*, 500 °C, 16 hod, detail

Na obrázku 4.15a je připravená slitina *Ti-18Mo* po kalení do vody (angl. water quenching = WQ). Opět jsou viditelná pouze β zrna. Snímek je velmi podobný obrázku 4.7.

Na obrázku 4.15b je připravená slitina *Ti-18Mo* po kalení do vody (angl. water quenching = WQ). Jsou zde patrná pouze β zrna. Slitina je velmi β stabilizována, a proto je poměrně měkká a snadno na ní ulpívají nečistoty a zanechávají škrábance. Škrábance jsou patrné v pravém horním rohu, jako rovné dlouhé čáry. Nečistoty jsou bílé nebo černé fleky na vzorku, může se jednat o kapičky ethanolu, acetonu nebo prachové částice.



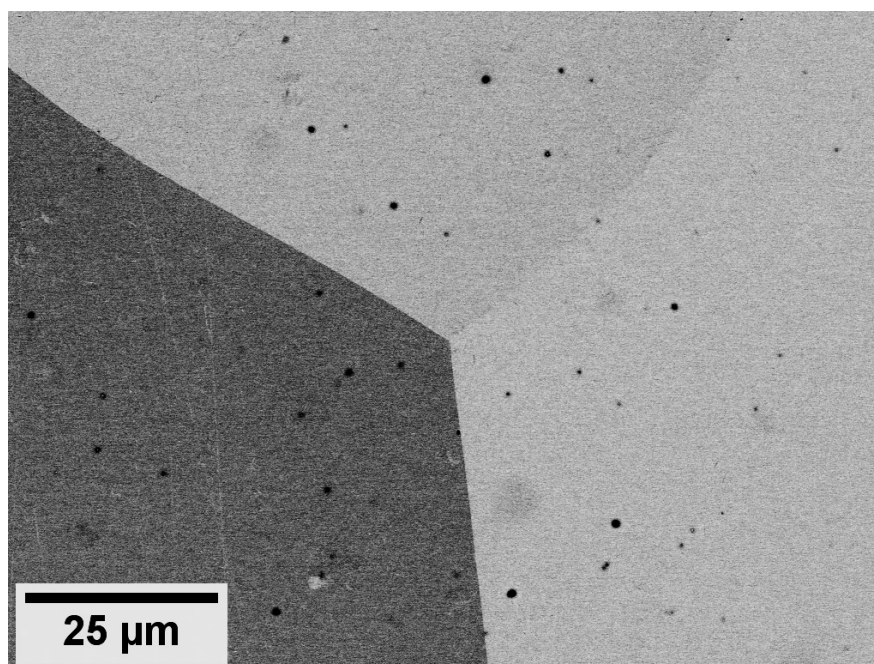
(a) širší záběr



(b) detail

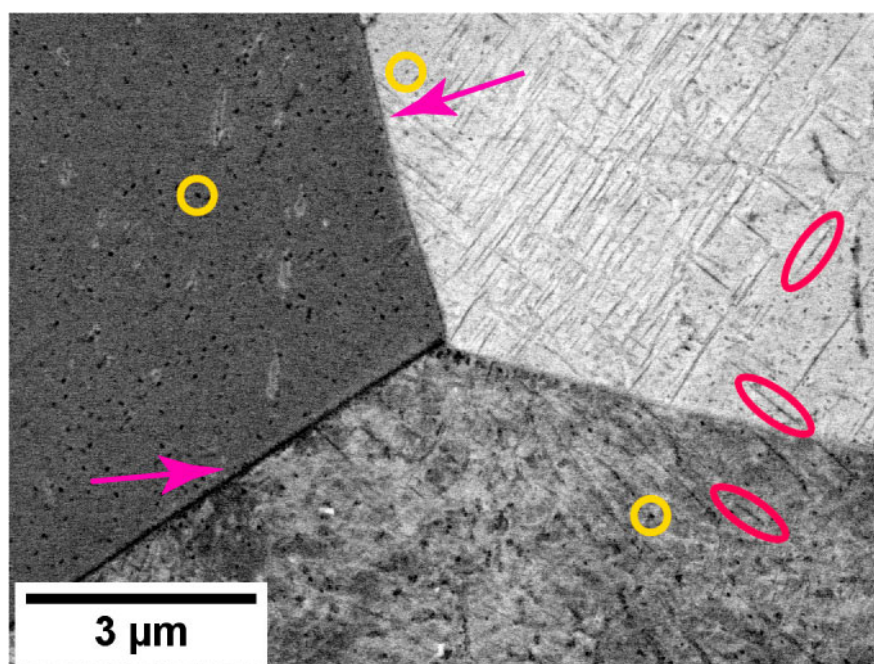
Obrázek 4.15: Připravená slitina *Ti-18Mo*

Obrázek 4.16 zachycuje slitinu *Ti-18Mo*, která byla žíhána na 300 °C po dobu 16 hod. Obrázek je téměř shodný s obrázkem 4.9 nebo s obrázkem připravené slitiny 4.15b. Oproti připravenému vzorku je patrné, že materiál je po žíhání tvrdší, lépe se leští a nezanechává na svém povrchu škrábance a nečistoty. Na základě toho se domnívám, že ω_{iso} fáze je již přítomna, ale je velmi malá na pozorování.



Obrázek 4.16: *Ti-18Mo*, 300 °C, 16 hod

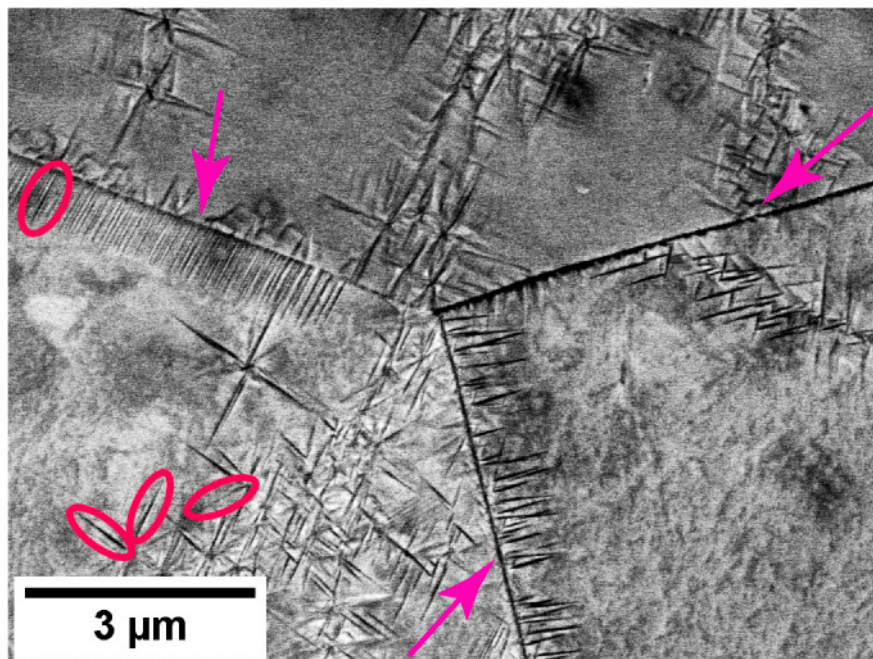
Obrázek 4.17 zachycuje slitinu *Ti-18Mo*, která byla žíhána na 400 °C po dobu 16 hod. Na tomto snímku jsou ukázkově, krásně viditelné jednotlivé fáze. Spojení třech β zrn, α_{GB} fáze na hranici β zrn (vyznačeny růžovými šipkami) a α lamely (vyznačené červenými elipsami) v jednotlivých β zrnech (nejlépe viditelné jsou v pravém horním rohu). Lamel α je mnohem méně, než u slitiny *Ti-12Mo* a má tedy malý vliv na mikrotvrdost. Černé tečky v celém snímku jsou ω_{iso} fáze (vyznačené žlutými kroužky).



Obrázek 4.17: *Ti-18Mo*, 400 °C, 16 hod

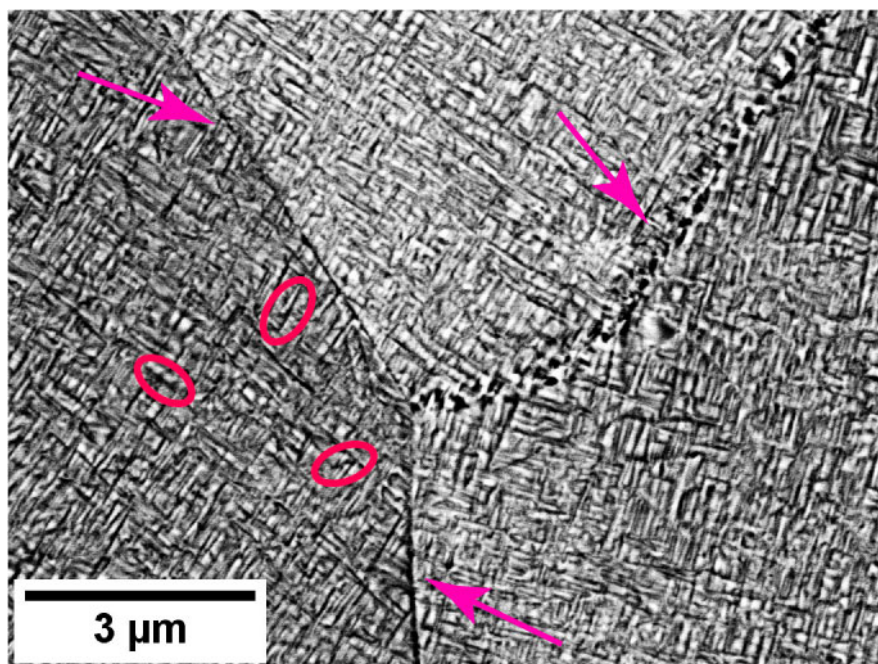
Snímek 4.18 zachycuje slitinu *Ti-18Mo*, která byla žíhána na 500 °C po dobu

2 hod. Na obrázku jsou dokonale viditelné dvě fáze a postupný růst α fáze. Podél hranice β zrn roste α_{GB} fáze (růžové šipky), ze které vyrůstají následně α lamely. α lamely (červené elipsy) vyrůstají v jednotlivých zrnech β fáze na místech, kde je nějaký defekt v krystalické mřížce (usnadnění precipitace α fáze), nebo kde je chemická nehomogenita v podobě snížené koncentrace molybdenu (např. po ω fázi). Opět je viditelné, jak α lamely zachovávají pouze tři směry růstu (podle vztahů 1.4 a 1.5).



Obrázek 4.18: *Ti-18Mo*, 500 °C, 2 hod

Snímek 4.19 zachycuje slitinu *Ti-18Mo*, která byla žíhána na 500 °C po dobu 16 hod. Po delší době žíhání je viditelné, jak narostly α lamely (červené elipsy), oproti obrázku 4.18. Fáze α je v celém objemu vzorku, rovněž podél hranic β zrn, kde se nachází α_{GB} fáze (růžové šipky), která závisí na vzájemném natočení β zrn (menší vzájemné natočení způsobí nerovný růst α_{GB} podél hranice).



Obrázek 4.19: *Ti-18Mo*, 500 °C, 16 hod

Potvrzuje se, že takové snímky ze skenovacího elektronového mikroskopu jsou v úžasném rozlišení. Byl krásně zachycen vznik a růst jednotlivých fází.

Snímky ze skenovacího elektronového mikroskopu jednoznačně neurčují, které černé shluky jsou ω_{iso} fáze a které α fáze. Rozlišení mezi těmito fázemi lze uskutečnit pouze na základě znalostí jejich tvarů. Fáze α tvoří dlouhé lamely, zatímco ω_{iso} fáze tvoří elipsoidy (na obrázku kolečka). Nejvhodnější metody, jak jednoznačně určit o jakou fázi se jedná, jsou transmisní elektronový mikroskop (TEM) a rentgenová difrakce (XRD), které budou náplní další práce.

4.6 Mikrotvrдость

Mikrotvrдость studovaných slitin závisí zejména na jejich fázovém složení. Nejtvrdší je materiál, pokud směs fází obsahuje ω_{iso} částice, následuje materiál obsahující α fázi a relativně nejměkčí je materiál, který obsahuje pouze β fázi [43].

Obrázek 4.20 znázorňuje závislost mikrotvrlosti na době žíhání pro jednotlivé teploty.

Slitiny *Ti-12Mo* a *Ti-18Mo* po zakalení mají podobou mikrotvrдость. Vyšší mikrotvrдость u slitiny *Ti-12Mo* odpovídá vyššímu podílu ω_{iso} fáze.

Žíhání slitiny *Ti-12Mo* na teplotě 300 °C po dobu 1 hod způsobí difúzní transformaci a vznik ω_{iso} fáze, která zpevní slitinu. Delší čas žíhání na teplotě 300 °C nezpůsobí velké změny mikrotvrlosti.

Žíhání slitiny *Ti-12Mo* na teplotě 400 °C po dobu 1 hod způsobí vznik a růst velkého množství ω_{iso} fáze, a proto je mikrotvrдость zhruba o 90 HV vyšší než v případě stejné slitiny žíhané po stejný čas na nižší teplotě (300 °C). S rostoucí dobou žíhání roste podíl ω_{iso} fáze. Nárůst mikrotvrlosti mezi dobou žíhání 1 hod a 16 hod je zhruba 40 HV.

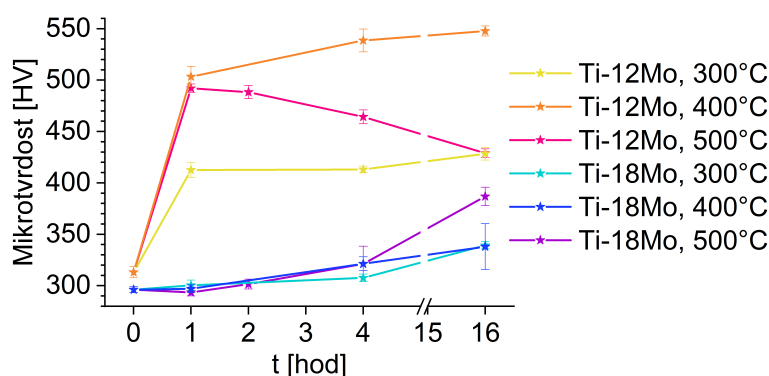
Žíhání slitiny *Ti-12Mo* na teplotě 500 °C po dobu 1 hod způsobí opět vznik velkého množství ω_{iso} fáze. Následující žíhání slitiny *Ti-12Mo* na teplotě 500 °C

ukazuje postupné snížení mikrotvrdosti. To způsobuje precipitace α fáze. Zmíněný důvod snížení mikrotvrdosti dokládají i snímky z mikroskopu (obrázky 4.12, 4.14). Mikrotvrdost se během žíhání sníží zhruba o 60 HV. Vzhledem k tomuto sestupnému trendu by se dalo předpokládat, že větší množství ω_{iso} fáze mohlo vzniknout dříve než za 1 hod.

Žíhání slitiny *Ti-18Mo* na teplotách 300 °C, 400 °C, 500 °C až po dobu 4 hod ukazuje téměř stejnou závislost. Drobný nárůst mikrotvrdosti o zhruba 20 HV může být způsoben růstem ω_{iso} fáze nebo precipitací α fáze.

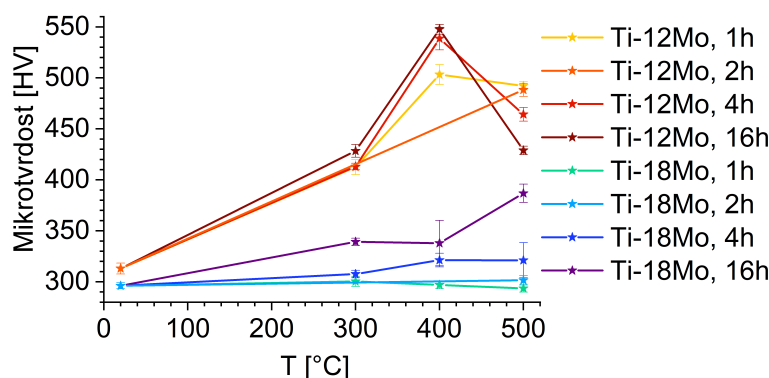
Slitina *Ti-18Mo* žíhaná na teplotě 300 °C i 400 °C po dobu 16 hod vykazuje stejnou mikrotvrdost, i když snímky z mikroskopu (obrázky 4.16, 4.17) vykazují různou mikrostrukturu. To by mohlo znamenat, že daná slitina žíhaná na 300 °C po dobu 16 hod obsahuje částice ω_{iso} fáze, ale pro mikroskopické pozorování jsou příliš malé, zatímco slitina žíhaná na 400 °C po stejný čas obsahuje malé množství větších ω_{iso} částic a drobné lamely α fáze.

Poslední bod v grafu odpovídá slitině *Ti-18Mo* žíhané na teplotě 500 °C po dobu 16 hod. Celkový nárůst mikrotvrdosti je zhruba 90 HV a jedná se tak o nejtvrďší stav slitiny *Ti-18Mo*. To je způsobeno precipitací jemných částic α fáze (obrázek č. 4.19).



Obrázek 4.20: Závislost mikrotvrdosti na čase

Na grafu na obr. 4.21 pozorujeme vývoj mikrotvrdosti v závislosti na teplotě žíhání. Je patrné, že slitina *Ti-12Mo* má nejvyšší mikrotvrdost pro všechny časy žíhání na teplotě 400 °C. Oproti tomu má slitina *Ti-18Mo* nejvyšší mikrotvrdost při nejdelších časech žíhání, zvláště pak, při nejvyšší teplotě, tj. 500 °C.



Obrázek 4.21: Závislost mikrotvrdosti na teplotě

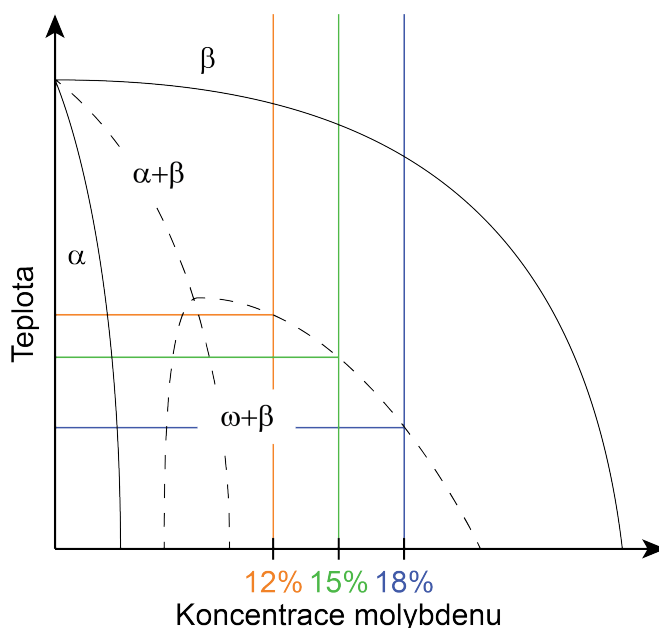
4.7 Porovnání slitin

Studované binární slitiny titanu mají různé koncentrace β stabilizačního prvku — molybdenu. Na obrázku 4.22 vidíme upravený schématický fázový diagram, ze kterého vyplývají základní vlastnosti jednotlivých slitin.

Ze schématického fázového diagramu plyne, že slitina s větší koncentrací molybdenu je více β stabilizovaná, protože molybden potlačuje vznik ω_{iso} fáze. Toto lze pozorovat pomocí všech in-situ metod, kterými byly slitiny zkoumány (rezistometrie, dilatometrie a diferenciální skenovací kalorimetrie). Vznik ω_{iso} fáze pozorujeme na dilatometrickém měření jako odchylku od lineárního trendu, zatímco u měření rezistivity jako první lokální minimum. Pro vyšší obsah molybdenu je vznik ω_{iso} fáze posunut do vyšších teplot (165°C pro slitinu *Ti-12Mo*, 239°C pro slitinu *Ti-15Mo*, 404°C pro slitinu *Ti-18Mo*). Podobně s rostoucím obsahem molybdenu klesá množství ω_{iso} fáze a její vznik se posunuje do vyšších teplot. Tato skutečnost je demonstrována posunem lokálního maxima v měření rezistivity a systematickým posunem píku v křivkách DSC.

Ve schématickém fázovém diagramu, obrázek 4.22, jsou vyznačeny teploty rozpuštění ω_{iso} fáze (angl. ω solvus), která klesá s rostoucím obsahem molybdenu. Tuto teplotu lze nejefektivněji určit z měření elektrického odporu [2]. Tato teplota klesá z 569°C pro slitinu *Ti-12Mo* na teplotu 544°C pro slitinu *Ti-18Mo*. Toto pozorování je v plném kvalitativním souladu s fázovým diagramem na obrázku 4.22.

Podle rovnovážného fázového diagramu, obr. 4.22, by vývoj fáze α mohl být srovnatelný. Pro všechny studované slitiny avšak podle in-situ měření při rychlosti ohřevu $5^\circ\text{C}/\text{min}$ (obrázek 4.1, 4.3) byla prokazatelně pozorována α fáze pouze ve slitině *Ti-12Mo*. Fáze α vznikla procesem nukleace a růstu. Proces nukleace vyžaduje překonání energetické bariéry pro vznik zárodku. Ve slitinách *Ti-15Mo* a *Ti-18Mo* je nukleace α fáze potlačena při ohřevu $5^\circ\text{C}/\text{min}$. Při izotermálním žíhání vzniká α fáze i ve slitině *Ti-18Mo*. Teplota a čas žíhání jsou v tomto případě dostatečné pro nukleaci a růst α fáze.



Obrázek 4.22: Schématický fázový diagram se zkoumanými slitinami

Je patrné, že ve slitině s menším množstvím molybdenu, snadněji, rychleji a ve větším množství rostou částice ω_{iso} a fáze α , zvláště pak α_{GB} . Fáze α_{GB} vzniká ve všech slitinách při nižší teplotě a kratším čase žíhání, vzhledem k preferenční nukleaci α částic na hranicích β zrn.

Na obrázku, slitiny *Ti-18Mo*, 4.17 je více částic α fáze než na obrázku, slitiny *Ti-12Mo*, 4.10. To samé platí i pro snímek, slitiny *Ti-18Mo*, 4.18 a snímek, slitiny *Ti-12Mo*, 4.12. Jedná se o neočekávaný a kontrainduktivní výsledek. Možným vysvětlením je, že masivní vznik ω_{iso} fáze ve slitině *Ti-12Mo* částečně potlačí vznik α fáze. Pro podrobnější určení objemových podílů jednotlivých fází bude vhodné použít rentgenovou difrakci (XRD).

Na snímcích z mikroskopu (4.14 a 4.19) lze opět pozorovat rozdílnou mikrostrukturu. Slitina *Ti-12Mo* žíhaná na teplotě 500 °C po dobu 16 hod obsahuje stále částice ω_{iso} fáze, α_{GB} a lamely α fáze. Oproti tomu, slitina *Ti-18Mo* žíhaná na teplotě 500 °C po dobu 16 hod obsahuje pouze α_{GB} fázi a lamely α fáze.

5. Závěr

V bakalářské práci byly studovány fázové transformace pomocí měření mikrotvrdosti a mikrostrukturního pozorování pomocí skenovacího elektronového mikroskopu ve dvou různých binárních slitinách — *Ti-12Mo* a *Ti-18Mo*. Dále byl zjišťován vliv molybdenu na stabilitu β fáze pomocí dilatometrie, diferenciální skenovací kalorimetrie a rezistometrie.

Pomocí in-situ metod byl ve slitinách *Ti-12Mo*, *Ti-18Mo* potvrzen podobný vývoj fázového složení při ohřevu, jako u dříve studované slitiny *Ti-15Mo*. Nižší obsah molybdenu (*Ti-12Mo*) umožňuje precipitaci α fáze při lineárním ohřevu rychlostí 5 °C/min. Naopak při stejném ohřevu slitiny s vyšším obsahem molybdenu (*Ti-18Mo*) k precipitaci α fáze nedochází a současně je výrazně potlačen vznik ω_{iso} fáze. Tento výsledek je v souladu s β stabilizačním vlivem molybdenu.

Zatímco dilatometrie je citlivá na vznik a vývoj ω_{iso} fáze, v křivce DSC (slitiny *Ti-12Mo*) pozorujeme výrazný pík odpovídající precipitaci α fáze. V křivkách DSC pro všechny slitiny však pozorujeme méně výrazný pík, který může odpovídat vzniku ω_{iso} fáze. Poloha tohoto píku dobře odpovídá teplotě vzniku ω_{iso} fáze v jednotlivých slitinách.

Díky vysokému rozlišení skenovacího elektronového mikroskopu jsme mohli pozorovat nejen lamely fáze α , ale i malé částice fáze ω_{iso} . Bylo potvrzeno, že rostoucí obsah molybdenu potlačuje vznik ω_{iso} fáze i po izotermálním žíhání. Pozorování dále prokázalo snažší vznik α fáze na hranicích zrn (α_{GB}), která je přítomna ve všech slitinách po žíhání při teplotách 400 °C a 500 °C. Po izotermálním žíhání při teplotě 500 °C po dobu 16 hod precipituje α fáze v celém objemu i ve slitině *Ti-18Mo*.

Na mikrotvrdost má největší vliv ω_{iso} fáze a nejvyšší mikrotvrdost lze dosáhnout ve slitině *Ti-12Mo* po žíhání na teplotě 400 °C. Materiál obsahující směs fází $\alpha + \beta$ vykazuje vyšší mikrotvrdost než materiál po zakalení, ale nižší než fázové složení $\beta + \omega_{iso}$.

Využití několika komplementárních experimentálních metod umožňuje podrobný kvalitativní popis fázového složení binární slitiny *Ti-Mo* s různou historií. V další práci by bylo vhodné získaná data doplnit pozorováním transmisního elektronového mikroskopu (TEM) a měřením rentgenové difrakce (XRD).

Seznam použité literatury

- [1] Pavel Zháňal et al. Phase transformations in Ti-15Mo investigated by in situ electrical resistance. *Acta physica polonica A*, 128:779–782, 2015.
- [2] Pavel Zháňal, Petr Hrcuba, Michal Hájek, Bohumil Smola, Josef Stráský, Jana Šmilauerová, Jozef Veselý, and Miloš Janeček. Evolution of ω phase during heating of metastable β titanium alloy Ti-15Mo. *Journal of Materials Science*, 53(1):837–845, 2018.
- [3] Pavel Zháňal, Petr Hrcuba, Josef Stráský, Jana Šmilauerová, Přemysl Beran, Thomas C. Hansen, Hanuš Seiner, and Miloš Janeček. Transformation pathway upon heating of metastable β titanium alloy Ti-15Mo investigated by neutron diffraction. *Materials*, 12(21):3570, 2019.
- [4] Shiyuan Luo, Philippe Castany, and Sandrine Thuillier. Microstructure, thermo-mechanical properties and Portevin-Le Chatelier effect in metastable β Ti-xMo alloys. *Materials Science and Engineering: A*, 756:61–70, 2019.
- [5] Wikipedie. Abundance of elements in Earth’s crust. https://en.wikipedia.org/wiki/Abundance_of_elements_in_Earth%27s_crust. Citace: 2020-05-01.
- [6] Christoph Leyens and Manfred Peters. *Titanium and titanium alloys: fundamentals and applications*. John Wiley & Sons, 2003.
- [7] Michael L. Free. A brief introduction to production of titanium dioxide and titanium tetrachloride. In *Extractive Metallurgy of Titanium*, pages 13–18. Elsevier, 2020.
- [8] D. Fray. *Advances in Titanium Production*. Elsevier, 2016.
- [9] Christoph Leyens and Manfred Peters. Titanium and titanium alloys: fundamentals and applications. page 6. John Wiley & Sons, 2003.
- [10] Christoph Leyens and Manfred Peters. Titanium and titanium alloys: fundamentals and applications. page 8. John Wiley & Sons, 2003.
- [11] Jonas Tallkvist and Agneta Oskarsson. Molybdenum. In *Handbook on the Toxicology of Metals*, pages 1077–1089. Elsevier, 2015.
- [12] Chun Tsin Wang and Alexander Sutulov. Molybdenum processing. <https://www.britannica.com/technology/molybdenum-processing>, 2018. Citace: 2020-04-19.
- [13] Prvky.com. Molybden, chemický prvek Mo, popis a vlastnosti. <http://www.prvky.com/42.html>, 2017. Citace: 2020-05-04.
- [14] Royal Society of Chemistry. Molybdenum. <https://www.rsc.org/periodic-table/element/42/molybdenum>, 2020. Citace: 2020-05-04.
- [15] Christoph Leyens and Manfred Peters. Titanium and titanium alloys: fundamentals and applications. page 40. John Wiley & Sons, 2003.

- [16] Peiyu Cao, Fuyang Tian, and Yandong Wang. Theoretical investigation of β - ω phase transformation mechanism in Ti-Mo alloys. *Computational Materials Science*, 171:109277, 2020.
- [17] Muhammad Luqman Hashmi and Abdul Wadood. Microstructural, mechanical and shape memory characterizations of Ti-Mo-Sn alloys. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 30(3):688–700, 2020.
- [18] Bin Tang, Yudong Chu, Mengqi Zhang, Caisi Meng, Jiangkun Fan, Hongchao Kou, and Jinshan Li. The ω phase transformation during the low temperature aging and low rate heating process of metastable β titanium alloys. *Materials Chemistry and Physics*, 239:122125, 2020.
- [19] Rongpei Shi, Yufeng Zheng, Rajarshi Banerjee, Hamish L. Fraser, and Yunzhi Wang. ω -assisted α nucleation in a metastable β titanium alloy. *Scripta Materialia*, 171:62–66, 2019.
- [20] Pavel Zháňal. Study of phase transformations in Ti alloys. Master’s thesis, Univerzita Karlova, Matematicko-fyzikální fakulta, 2016.
- [21] Allegheny Technologies Incorporated. ATI 15Mo™ titanium alloy, technical data sheet. https://www.atimetals.com/Products/Documents/datasheets/titanium/alloyed/ati_15Mo_Titanium_Alloy_en_v4%20final.pdf, 2014. Citace: 2020-06-04.
- [22] W. Xu, X. Lu, L.N. Wang, Z.M. Shi, S.M. Lv, M. Qian, and X.H. Qu. Mechanical properties, in vitro corrosion resistance and biocompatibility of metal injection molded Ti-12Mo alloy for dental applications. *Journal of the mechanical behavior of biomedical materials*, 88:534–547, 2018.
- [23] Sizes. Sandpaper (coated abrasives). <https://www.sizes.com/tools/sandpaper.htm>, 2019. Citace: 2020-04-06.
- [24] Martin Hunkel, Holger Surm, and Matthias Steinbacher. Dilatometry. In *Handbook of Thermal Analysis and Calorimetry*, volume 6, pages 103–129. Elsevier, 2018.
- [25] Katedra Fyziky Materiálů, MFF, UK. Dilatometrie. https://material.karlov.mff.cuni.cz/drupal/sites/default/files/foto/Pristroje/Dilatometrie/dilatometert_schematics_1024px.png, 2009. Citace: 2020-04-06.
- [26] Matthias Wagner. Differential scanning calorimetry. In *Thermal Analysis in Practice*, pages 67–143. Elsevier, 2018.
- [27] W. M. Groenewoud. Differential scanning calorimetry. In *Characterisation of Polymers by Thermal Analysis*, chapter 1, pages 10–60. Elsevier, 2001.
- [28] Eleni Papadopoulos. Solutions to blistering: Modification of a poly (urea-co-urethane) coating applied to concrete surfaces. page 55. Flinders University, Faculty of Science and Engineering., 2008.

- [29] Nur AziraTukiran and Ismail Amin. Advances in differential scanning calorimetry for food authenticity testing. In *Advances in Food Authenticity Testing*, pages 311–335. Elsevier, 2016.
- [30] Jo-Anne Bonesteel Eli M. Pearce Stanley R. Sandler, Wolf Karo. Experiment 16 differential scanning calorimetry. In *Polymer Synthesis and Characterization*, pages 120–130. Elsevier, 1998.
- [31] Jenő Gubicza. Effect of lattice imperfections on electrical. In *Defect Structure and Properties of Nanomaterials*, chapter Resistivity of Nanomaterials. Elsevier, 2017.
- [32] G. Sundararajan and M. Roy. *Hardness Testing*. Elsevier, 2001.
- [33] Min Wang and Chong Wang. Bulk properties of biomaterials and testing techniques. *Reference Module in Biomedical Sciences: Encyclopedia of Biomedical Engineering*, 2019.
- [34] Gordon England. Vickers hardness test. <https://www.gordonengland.co.uk/hardness/vickers.gif>, 2020. Citace: 2020-04-08.
- [35] B.J. Inkson. Scanning electron microscopy (SEM) and transmission electron microscopy (TEM) for materials characterization. In *Materials characterization using nondestructive evaluation (NDE) methods*, pages 17–43. Elsevier, 2016.
- [36] A.M. Paredes. Microscopy | scanning electron microscopy. In *Encyclopedia of Food Microbiology*, pages 693—701. Elsevier, 2014.
- [37] GlobalSino. Specimen interaction volume during microanalysis. <https://www.globalsino.com/micro/1/images/1micro9992%20Electron%20auger%20x-rays.gif>, 2012. Citace: 2020-04-08.
- [38] Michio Inagaki and Feiyu Kang. *Materials science and engineering of carbon: characterization*. Butterworth-Heinemann, 2016.
- [39] Frank Krumeich. SEM: Imaging with secondary electrons. <https://www.microscopy.ethz.ch/images/edge.jpg>, 2018. Citace: 2020-04-08.
- [40] Anwar Ul-Hamid. Contrast formation in the SEM. In *A Beginners’ Guide to Scanning Electron Microscopy*, page 107. Springer, 2018.
- [41] Jonas Saarimäki. *Effect of Dwell-times on Crack Propagation in Superalloys*. PhD thesis, Linköping University, 12 2015.
- [42] Pavel Zháňal. *Studium fázových transformací ve slitinách Ti*. PhD thesis, Univerzita Karlova, Matematicko-fyzikální fakulta, 2014.
- [43] Kristina Bartha. *Phase transformations in ultra-fine grained titanium alloys*. PhD thesis, Univerzita Karlova, Matematicko-fyzikální fakulta, 2019.

Seznam obrázků

1.1	Fáze titanu, převzato z [6]	3
1.2	β / α transformace podle Burgesových vztahů, převzato z [6]	4
1.3	Vliv legujících prvků na stabilitu fází ve slitinách titanu [6]	5
1.4	Dělení titanových slitin, převzato z [6])	6
1.5	Transformace v β slitinách titanu	7
1.6	Vznik ω fáze - a) jednotková buňka ω fáze; b) geometrický vztah mezi jednotkovými buňkami β a ω ; c) rovina atomů 1.12 ukazující mřížkový kolaps, převzato z [16]	8
3.1	Odlitá binární slitina titanu	11
3.2	Schéma dilatometru, převzato z [25]	12
3.3	Schéma diferenciálního skenovacího kalorimetru, převzato z [28]	13
3.4	Schéma aparatury rezistometrie [20]; 1 – vzorek, 2 – termočlánek, 3 – měření signálu, 4 – topná cívka, 5 – napájecí přívod, 6 – vodní chlazení, 7 – kovové destičky, 8 – svorka, 9 – izolace	14
3.5	Připravený vzorek na měření elektrického odporu — rezistivity	15
3.6	Schéma znázornění měření mikrotvrdosti Vickersovou metodou, převzato z [34]	16
3.7	Interakční objem pro jednotlivé signály, převzato z [37]	18
3.8	Kontrast vzorku tvořený sekundárními elektrony, převzato z [39]	18
3.9	Princip Z-kontrastu vzorku [40]	19
3.10	Princip orientačního kontrastu: a) dopadající svazek není rovnoběžný s krystalickou mřížkou, b) dopadající svazek je rovnoběžný s krystalickou mřížkou, c) vliv poruchy krystalické mřížky, [41]	20
4.1	Porovnání výsledků rezistometrie	22
4.2	Porovnání výsledků dilatometrie	23
4.3	Porovnání výsledků DSC	25
4.4	Porovnání metod pro Ti-12Mo	26
4.5	Porovnání metod pro Ti-15Mo	26
4.6	Porovnání metod pro Ti-18Mo	27
4.7	Připravená slitina <i>Ti-12Mo</i>	28
4.8	Připravená slitina <i>Ti-12Mo</i> , detail	28
4.9	<i>Ti-12Mo</i> , 300 °C, 16 hod	29
4.10	<i>Ti-12Mo</i> , 400 °C, 16 hod	29
4.11	<i>Ti-12Mo</i> , 500 °C, 2 hod	30
4.12	<i>Ti-12Mo</i> , 500 °C, 2 hod, detail	30
4.13	<i>Ti-12Mo</i> , 500 °C, 16 hod	31
4.14	<i>Ti-12Mo</i> , 500 °C, 16 hod, detail	32
4.15	Připravená slitina <i>Ti-18Mo</i>	32
4.16	<i>Ti-18Mo</i> , 300 °C, 16 hod	33
4.17	<i>Ti-18Mo</i> , 400 °C, 16 hod	33
4.18	<i>Ti-18Mo</i> , 500 °C, 2 hod	34
4.19	<i>Ti-18Mo</i> , 500 °C, 16 hod	35
4.20	Závislost mikrotvrdosti na čase	36

4.21	Závislost mikrotvrdosti na teplotě	36
4.22	Schématický fázový diagram se zkoumanými slitinami	37