



Universiteit Antwerpen
Universitaire Instelling Antwerpen
Departement Natuurkunde
2^{de} licentie Natuurkunde
Academiejaar 1999–2000

MICROSTRUCTURELE
KARAKTERISATIES VAN
FASETRANSFORMATIES IN
SMELT-GESPONNEN $\text{Ni}_{25}\text{Ti}_{50}\text{Cu}_{25}$

Alessandro Ledda

Eindverhandeling ingediend
tot het bekomen van de titel
van licentiaat in de natuurkunde.

Promotor:
Prof. dr. Dominique Schryvers

© 2000 Alessandro Ledda. All rights reserved.

No part of this publication may be altered, sold, falsified, published or distributed in any form or by any means, mechanical, electronic, photocopying, recording, or otherwise, without prior permission of Alessandro Ledda, except to make a backup copy.

Dankwoord

Het lijkt misschien of je een thesis op je eentje maakt, maar dat is het allerminst. Dit werkstuk is er gekomen dank zij de hulp van een heleboel mensen.

Allereerst wens ik mijn promotor, prof. dr. Dominique Schryvers, te bedanken voor alle moeite die hij in mij gestoken heeft en de momenten dat hij steeds beschikbaar was als er vragen of problemen waren.

Ook prof. dr. Van Dyck, prof. dr. Van Landuyt en prof. dr. Van Tendeloo bedank ik, omdat ze het risico genomen hebben mij bij EMAT te laten werken.

Langs deze weg wil ik Pavel ontzettend hard bedanken voor de vele uitleg die ik gekregen heb en voor de interessante discussies die we gevoerd hebben. Pavel, thank you for this interesting and instructive year.

De foto's die ik genomen heb, kon ik zonder problemen toevertrouwen aan Alexa, Freddy en André. En het resultaat mocht er steeds wezen.

Een microscoop vertoont af en toe kuren. Gelukkig waren Jan en Roger altijd in de buurt om het toestel terug aan de praat te krijgen.

Voor het “chemische” gedeelte stonden Ludo en Gertie steeds klaar in geval van nood.

De dames van het secretariaat wens ik ook te bedanken, want zonder hen zou het bij EMAT maar een chaos zijn . . .

Toen ik in september begon te werken, was ik nog een complete leek. Dank zij Peggy, Cindy, Sara, Bart, Philippe, Mohammed, Steven, Herman, Jo, Wouter, Christine, Wim, en mensen die ik hier vergeet, heb ik bepaalde technieken onder de knie gekregen, gevonden wat ik zocht en antwoorden op mijn vragen gekregen. Ook was het in hun gezelschap steeds leuk vertoeven

op de vierde verdieping.

Zeker niet vergeten is mijn bureau-genote. Nellie, it was fun having you as my office-companion.

Verder waren Edwin en Jan steeds aanspreekbaar om L^AT_EX- en andere computerproblemen op te lossen.

Een speciale “dank u” aan Joke voor de vertalingen.

Tot slot wil ik langs deze weg mijn ouders, mijn zus Laura en mijn vriendin An bedanken, voor de mogelijkheden en de steun die ik de afgelopen jaren en maanden heb gekregen.

Inhoudsopgave

Dankwoord	i
Voorwoord	1
1 Inleiding	3
1.1 Wat zijn SMA's?	3
1.2 De martensitische transformatie	4
1.2.1 Kenmerken	5
1.2.2 Voorbeelden	6
1.3 Theorie	7
1.3.1 De Baintransformatie	7
1.3.2 Theorie van Bowles en Mackenzie	10
1.3.3 Verbetering van de theorie	11
2 Gebruikte technieken	13
2.1 Het preparaat	13
2.1.1 Het materiaal aanmaken	13
2.1.2 Het specimen behandelen	14
2.1.3 In-situ en ex-situ verhitten	16
2.2 De elektronenmicroscop	17
2.2.1 Reëel en gediffracteerd beeld	19
2.3 EDX	22
2.3.1 De plasma cleaner	24
2.4 Software	25
3 Ni₂₅Ti₅₀Cu₂₅	27
3.1 Karakteristieken van Ni _{50-x} Ti ₅₀ Cu _x	27
3.2 Karakteristieken van Ni ₂₅ Ti ₅₀ Cu ₂₅	31
3.2.1 Samenstelling en structuur	31
3.2.2 Roosterparameters	34
3.2.3 Transformatietemperaturen	35

4	Kristallisatie en precipitatie	37
4.1	Van amorf tot kristallijn	37
4.2	Precipitatie	41
5	Fasetransformaties in $\text{Ni}_{25}\text{Ti}_{50}\text{Cu}_{25}$	45
5.1	Verhitting tot 500°C	45
5.1.1	Korrelgrootte	45
5.1.2	Ouderfase	45
5.1.3	Transformatietemperatuur	47
5.1.4	Martensietfase	47
5.2	Verhitting tot 700°C	49
5.2.1	Transformatietemperatuur	49
5.2.2	Martensietfase	51
	Besluit	57
	Bijlagen	58
A	Samenstellingen	59
A.1	Samenstelling van het amorf materiaal	59
A.2	Samenstelling van de precipitaten	60
A.3	Samenstelling van de martensiet ($T_{max} = 700^{\circ}\text{C}$)	61
B	Kristallisatie en precipitatie	63
B.1	Kristallisatietemperatuur	63
B.2	Precipitatietemperatuur	63
C	Roosterparameters	65
C.1	Roosterparameter van de B2-structuur	65
C.1.1	Ná verhitting	65
C.1.2	Tijdens verhitting	66
C.1.3	Vóór verhitting	67
C.2	Roosterparameters van de B19-structuur	68
C.2.1	Na verhitting tot 500°C	68
C.2.2	Na verhitting tot 700°C	68
	Bibliografie	69

Voorwoord

Het materiaal dat onderzocht werd, is de metaallegering $\text{Ni}_{25}\text{Ti}_{50}\text{Cu}_{25}$. Dit is een vormgeheugenmateriaal. Het is de bedoeling na te gaan of de veronderstellingen die gedaan waren, wat betreft structuur en transformatiegedrag, correct zijn. Het onderzoek spitst zich toe op in-situ waarnemingen en we vergelijken de resultaten met in-situ en ex-situ experimenten uit de literatuur.

In Hoofdstuk 1 wordt uitgelegd wat vormgeheugenmaterialen zijn. Een theoretische schets van de martensitische transformatie die aan de basis ligt van het vormgeheugeneffect wordt eveneens gegeven.

Hoofdstuk 2 behandelt de gebruikte technieken voor het onderzoek. Hier vinden we terug: de TEM en zijn verschillende technieken, EDX, specimenbereiding en -behandeling, en gebruikte software.

Hoofdstuk 3 is gewijd aan het onderzochte materiaal $\text{Ni}_{25}\text{Ti}_{50}\text{Cu}_{25}$, evenals het algemenere $\text{Ni}_{50-x}\text{Ti}_{50}\text{Cu}_x$. Er zal bekeken worden welke eigenschappen het materiaal bezit en welke resultaten andere onderzoekers reeds gevonden hebben.

In Hoofdstuk 4 zullen we zien wat de invloed is van de temperatuur op het materiaal. We hebben enerzijds het metaal opgewarmd tot 500°C , anderzijds werd het verhit tot 700°C .

Hoofdstuk 5 is samen met Hoofdstuk 4 een bespreking van het onderzoek, maar in dit hoofdstuk behandelen we de martensitische transformatie en de structuur van de ouder- en martensietfase.

Tot slot formuleren we een besluit.

Hoofdstuk 1

Inleiding

1.1 Wat zijn SMA's?

SMA's, *Shape Memory Alloys*, zijn vormgeheugenmaterialen. De laatste jaren wordt er meer onderzoek op verricht en aandacht aan besteed, wegens de fascinerende eigenschappen van deze legeringen.

Wat is er nu zo speciaal aan deze metalen? Een eerste eigenschap is het vormgeheugeneffect. Stel: het materiaal bevindt zich in een bepaalde vorm. Vervormen we dit voorwerp dan gebeurt er nog niets speciaals. Maar wanneer we de temperatuur opdrijven tot boven een welbepaalde temperatuur, zal het materiaal zich terug in zijn oorspronkelijke vorm buigen. Indien de legering naar zijn oorspronkelijke vorm terugkeert, zowel bij het opwarmen als bij het afkoelen, dan spreken we van *twee-richting vormgeheugenlegeringen*. Anders hebben we te maken met *één-richting vormgeheugenlegeringen*. Het zijn voornamelijk de two-way materialen die van technologisch belang zijn.

Een andere eigenschap is de superelasticiteit. Buigen we het materiaal, dan zal het zijn oorspronkelijke vorm terug aannemen wanneer we het voorwerp loslaten.

Deze bijzondere kenmerken spreken uiteraard tot de verbeelding en kunnen gebruikt worden voor allerlei toepassingen, ware het niet dat de kostprijs een groot minpunt is. SMA's worden in verschillende gebieden gebruikt. De belangrijkste sector is de medische: wegens de hoge biocompatibiliteit van een aantal legeringen (zoals NiTi), kunnen SMA's perfect gebruikt worden in de orthodontie als beugel [14], of als orthopedisch implantaat om breuken te laten genezen [12], of de superelasticiteit kan aangewend worden in de endochirurgie om een geheugenprobe in de aderen binnen te brengen [20]. Ook in de ruimtevaart kan het vormgeheugeneffect van dienst zijn om antennes

te laten openklappen bijvoorbeeld. Aangezien het vormgeheugeneffect tot uiting komt bij een verandering van de temperatuur, kan een SMA gebruikt worden als temperatuurregelaar [21] of branddetector [23]. Commerciële toepassingen bedenken is geen probleem (een superelastisch brilmontuur, of een zelfreinigende kattenbak [15], ...), enkel de prijs (zo'n 6000 frank per kilogram in 1996 [14]) is nog iets te hoog.

Er bestaan verschillende legeringen waar het vormgeheugenkarakter aanwezig is, zoals NiAl, CuZn, CuZnAl, FePt, NiTi of NiTiX met X bijvoorbeeld Cu, Nb of Hf. Door te spelen met de verhoudingen van de metalen, met de gebruikte elementen, evenals met de bereidingswijze, kunnen we de karakteristieke temperaturen (zie verder, sectie 1.2) naar onze eigen wensen aanpassen (zie ook sectie 3.1).

1.2 De martensitische transformatie

¹ Wat is nu de fysica die hierachter zit? Alle SMA's hebben hun vormgeheugeneigenschap te danken aan de *martensitische transformatie*. Een martensitische transformatie is een fasetransformatie die voorkomt bij coöperatieve atoombewegingen (displacieve transformaties). Ze is te zien bij metaallegeringen, maar ook bij sommige niet-metallische verbindingen. Kenmerken van de martensitische transformatie zijn het diffusieloze karakter, oppervlakteverheffing en de aanwezigheid van vele roosterfouten. Het product van een martensitische transformatie noemen we *martensiet*. De term martensiet komt van de Duitse metalograaf Martens, die de structuur van afgeschrikt staal bestudeerde.

Bij een martensitische transformatie gebeurt het volgende: een kristal bevindt zich in de ouderfase (*austeniet* fase) in een welbepaald temperatuurgebied. Beneden een temperatuur M_s ('martensite start') beginnen de atomen zich collectief te verplaatsen en het materiaal krijgt een ander kristalrooster (bijvoorbeeld van lichaamsgecenterde kubus (b.c.c.) naar vlakkegecenterde tetragonaal (f.c.t.)). In de praktijk loopt er een transformatiefront door het materiaal, waardoor de atoombeweging zich voortplant op een domino-achtige manier, en dit met een snelheid die ongeveer de geluidssnelheid is. Beneden een temperatuur M_f ('martensite final') worden geen martensitische plaatjes meer gevormd (zie verder). Er zijn dus twee stabiele fasen: de austeniet fase bij hogere temperatuur en de martensiet fase bij lagere temperatuur. Deze transformatie is enkel martensitisch indien op z'n minst de genoemde kenmerken aanwezig zijn.

¹Zie ook [40] en [28].

Het effect superelasticiteit maakt ook gebruik van de martensitische transformatie, maar hier is het een aangebrachte druk die de transformatie teweegbrengt, in plaats van een temperatuurwijziging.

1.2.1 Kenmerken

Diffusieloze karakter van de transformatie

Aangezien onder de microscoop geen andere fasen te zien zijn dan de austeniet en martensiet fase, kunnen we besluiten dat er geen chemische ontbinding plaatsvindt. De transformatie gebeurt dus diffusieloos. Er is dan een gemeenschappelijke verplaatsing van de atomen, zodat het kristalrooster vervormd wordt.

Habitus vlak

Er is een vlak dat gemeenschappelijk is aan de twee fasen. Dit noemen we het *habitusvlak*.

Roosteroriëntatierelaties

Er bestaat tevens een verband tussen de assen en vlakken van de beide fasekristallen.

Oppervlakte-verheffing – vormverandering

Aan het oppervlak van het martensietkristal kunnen we zien, als het oppervlak eerst gepolijst is, dat er een verheffing van het oppervlak opgetreden is ten gevolge van de martensitische transformatie. De hoek die het oppervlak maakt is niet willekeurig, maar heeft een welbepaalde waarde naargelang de kristaloriëntatie.

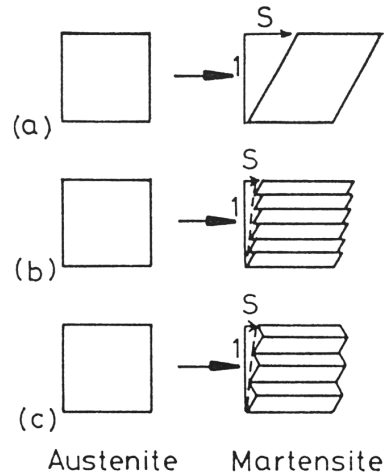
Transformatie door coöperatieve beweging van atomen

Uit de vorige vier eigenschappen kunnen we afleiden dat de atomen zich niet afzonderlijk verplaatsen, maar een verplaatsingstransformatie ondergaan.

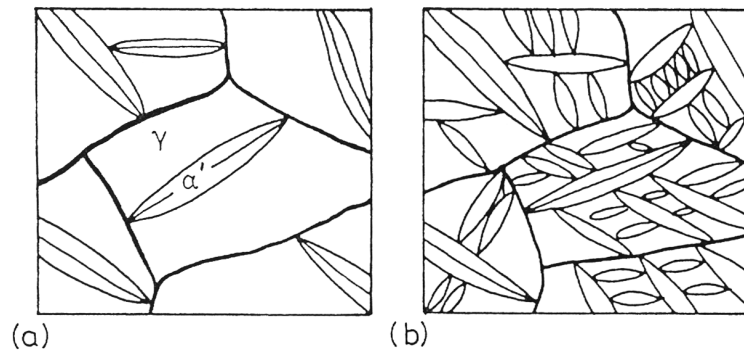
Vorming van roosterdefecten

Een verandering van kristalstructuur zorgt voor inwendige spanningen. Een elastische verrekking compenseert deze spanningen niet, daarom is een plastische vervorming nodig om de energie te verlagen. Deze bijkomende vervorming kan bekomen worden door de beweging van dislocaties. Op die manier

krijgen we afschuivingen of tweelingvorming (de martensitische plaatjes waar eerder over gesproken werd) (figuur 1.1). Doordat de bewegingen coöperatief zijn, zullen de plaatjes zich binnen de korrelgrenzen van de ouderfase bevinden (figuur 1.2).



Figuur 1.1: (b) Afschuivingen of (c) tweelingvorming compenseren de inwendige spanningen. [31]



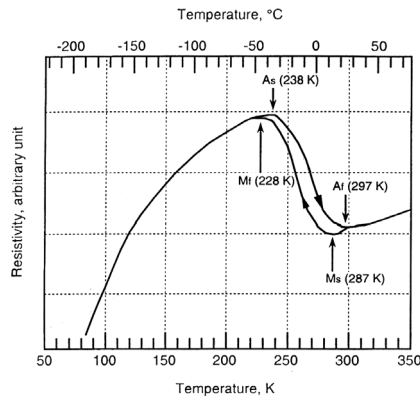
Figuur 1.2: Groei van martensiet binnen de korrelgrens van de austeniet. [31]

1.2.2 Voorbeelden

Er zijn ontzettend veel legeringen die een martensitische fase hebben. Een kleine selectie: FeC-staal, FeNi, NiTi, NiTiX, CoNi, TiAl, NiAl, ... Het

temperatuurgebied waarin de transformatie gebeurt is voor elk materiaal verschillend. Er zijn legeringen die martensiet zijn bij kamertemperatuur, andere zijn austeniet.

Gaan we nu terug in de omgekeerde richting, dan moeten we een nieuwe temperatuur definiëren, A_s ('austenite start'), die aangeeft wanneer de transformatie van martensiet naar austeniet begint. Boven A_f ('austenite final') verandert er niets meer. Merk op dat over het algemeen $M_s \neq A_f$ en $M_f \neq A_s$. Dit heeft tot gevolg dat een temperatuur-ervorming-curve of een temperatuur-elektrische weerstand-curve een hysteresis is (figuur 1.3).



Figuur 1.3: Hysteresis voor een $\text{Ti}_{49.2}(\text{Ni}, \text{Cu})_{50.8}$ -film. [8]

1.3 Theorie

² Er bestaan verscheidene theorieën om de martensitische transformatie te beschrijven. De thermodynamische theorieën echter veronderstellen thermisch evenwicht en houden geen rekening met de microstructurele en kristallografische eigenschappen van de martensitische transformatie. We zullen daarom een fenomenologische theorie van naderbij bekijken, die kenmerken als het habitusvlak, coöperatieve bewegingen en dislocaties bevat.

1.3.1 De Baintransformatie

In 1924 stelde Bain [3] een model op om een f.c.c. rooster om te zetten in een b.c.c. rooster, en dit op zo'n manier dat de atomaire verplaatsingen mini-

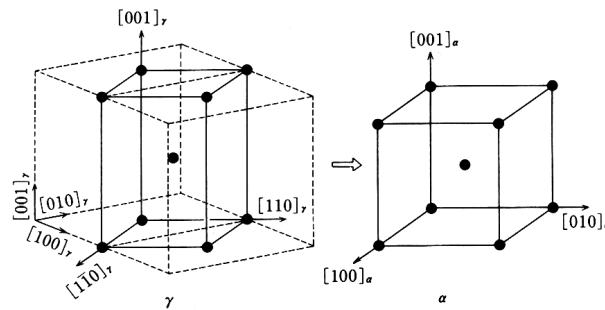
²Zie ook [40] en [28].

maal zijn (aangetoond door Jaswon en Wheeler (1948) [19]), hetgeen ervoor zorgt dat de vervormingsenergie minimaal is. Dit is de *Baintransformatie* of *Baindistorsie*. Zodoende is er sprake van een *Baincorrespondentie* tussen de twee roosters. Merk op dat op deze manier atoomburen behouden blijven. De transformatie heeft volgende vorm:

$$\begin{pmatrix} x_1 \\ x_2 \\ x_3 \end{pmatrix}_{bcc} = \begin{pmatrix} 1 & -1 & 0 \\ 1 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} x_1 \\ x_2 \\ x_3 \end{pmatrix}_{fcc} \quad (1.1)$$

Een roostervector in het f.c.c. rooster wordt met behulp van de 3×3 -matrix (\mathbf{B}) omgezet in een b.c.c. roostervector.

In figuur 1.4 is te zien hoe uit een f.c.c. rooster een tetragonaal rooster gegenereerd wordt. Door nu de langste as (de c-as) te verkorten en tegelijkertijd de twee andere assen te verlengen, wordt een b.c.c. rooster bekomen.

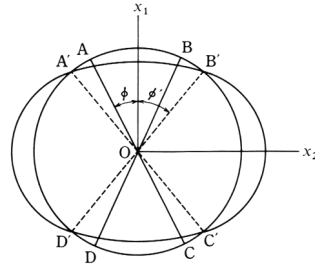


Figuur 1.4: Roostervervorming van f.c.c. naar b.c.c. voor de martensitische transformatie. [28]

Het concept van de Baincorrespondentie was oorspronkelijk voorgesteld voor een f.c.c.-naar-b.c.c. martensitische transformatie, maar kan ook voor andere martensitische transformaties gebruikt worden, mits rekening gehouden wordt met het feit dat andere roostervervormingen plaatsgrijpen.

Om te kunnen spreken over een martensitische transformatie moet er een invariant vlak zijn dat gedurende de transformatie niet vervormd of getoerd wordt. Om te controleren of de Baindistorsie zo'n vlak bevat, gebruiken we volgend grafisch plaatje (figuur 1.5):

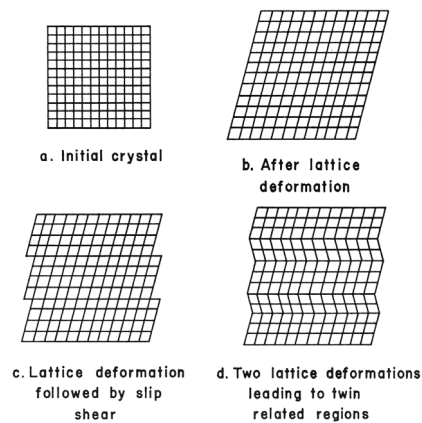
De sfeer stelt het kristal in de ouderfase voor, de ellipsoïde is het kristal in de Baingetransformeerde fase. Een vector \vec{OA} wordt omgezet in een vector $\vec{OA'}$ met dezelfde grootte. Enkel de vectoren op de kegels AOB en



Figuur 1.5: Het grafisch analogon van de Baintransformatie (doorsnede). [28]

COD zullen invariant zijn. Een vlak van het b.c.c. rooster (de sfeer met eenheidsstraal) wordt opgespannen door twee vectoren, waarvan er hoogstens één invariant kan zijn. We kunnen besluiten dat de Baintransformatie geen habitusvlak heeft.

Daarom voeren we een tweede vervorming in, die de inkrimping in de richting loodrecht op het blad in figuur 1.5 tenietdoet. De vervorming is microscopisch inhomogeen, maar macroscopisch homogeen, omdat de kristalstructuur niet mag veranderen. In de praktijk is deze roosterinvariante vervorming een afschuiving van vlakken of tweelingvorming. In figuur 1.5 zal de gevormde ellipsoïde omgevormd worden in een andere ellipsoïde.



Figuur 1.6: (a) Oorspronkelijk kristal; (b) kristal na roostervervorming; (c) roostervervorming gevolgd door afschuivingen; (d) twee roostervervormingen die leiden tot tweelingvorming. [40]

1.3.2 Theorie van Bowles en Mackenzie

³ De volgende theorie is equivalent met die van Wechsler, Lieberman en Read [41]. Dit werd aangetoond door Christian in 1955–56 [9]. De roosterinvariante vervorming zorgt voor een onverwongen habitusvlak, maar dit vlak kan nog steeds roteren. Daarom moet een derde operator de rotatie over de hoek ϕ compenseren. De martensitische transformatie wordt dan:

$$\mathbf{P}_1 = \mathbf{R}\mathbf{P}\mathbf{B} \quad (1.2)$$

waarbij \mathbf{B} de roostervervorming (zoals de Bainvervorming), \mathbf{P} de invariante roostervervorming (de afschuivingen of mathematisch equivalente tweelingvorming [41]) en \mathbf{R} de starre lichaamsrotatie is. \mathbf{R} , \mathbf{P} en \mathbf{B} zijn 3×3 -matrices. Het blijkt dat we de operaties \mathbf{P} en \mathbf{B} kunnen omwisselen, dus vergelijking 1.2 wordt (door \mathbf{P} te vervangen door $\mathbf{B}\mathbf{P}\mathbf{B}^{-1}$):

$$\mathbf{P}_1 = \mathbf{R}\mathbf{B}\mathbf{P} \quad (1.3)$$

We herschrijven deze vergelijking:

$$\mathbf{P}_1\mathbf{P}_2 = \mathbf{R}\mathbf{B} = \mathbf{S} \quad (1.4)$$

met $\mathbf{P}_2 = \mathbf{P}^{-1}$.

\mathbf{P}_2 is een vervorming door een invariante-vlak-spanning en kan geschreven worden als:

$$\mathbf{P}_2 = \mathbf{I} + \mathbf{d}_2\mathbf{p}_2^t \quad (1.5)$$

met \mathbf{I} de eenheidsmatrix, \mathbf{p}_2^t de getransponeerde van de normaal op een vlak en \mathbf{d}_2 de richting en grootte van de afschuiving. Er geldt orthogonaliteit:

$$\mathbf{p}_2^t \cdot \mathbf{d}_2 = 0 \quad (1.6)$$

De transformatie \mathbf{P}_1 is ook een invariante-vlak-spanning en kan dus analoog (zoals vergelijking 1.5) geschreven worden als:

³Zie ook: [5], [25] en [26].

$$\mathbf{P}_1 = \mathbf{I} + \mathbf{d}_1 \mathbf{p}_1^t \quad (1.7)$$

Het product $\mathbf{P}_1 \mathbf{P}_2 = \mathbf{R} \mathbf{B} = \mathbf{S}$ (vergelijking 1.4) is een invariante-lijnspanning, bepaald door de snijlijn van de twee vlakken die invariant zijn onder \mathbf{P}_1 en \mathbf{P}_2 . Indien we \mathbf{S} kunnen bepalen, kunnen we alle onbekende elementen van \mathbf{P}_1 en \mathbf{P}_2 berekenen. Als we de overgang tussen de roosters van de austeniet en martensiet kennen, dan kennen we \mathbf{B} . Uitgaande van een vlak \mathbf{p}_2 en een vector \mathbf{d}_2 voor de afschuiving, kunnen we \mathbf{R} berekenen, en daaruit bepalen we $\mathbf{S} = \mathbf{R} \mathbf{B}$. Met behulp van deze gegevens kunnen we de martensitische transformatie \mathbf{P}_1 berekenen.

Er bestaat ook nog een andere fenomenologische theorie, gebaseerd op oppervlaktedislocatie, voorgesteld door Bullough en Bilby [6]. Deze theorie is op haar beurt equivalent met de theorie van Bilby en Frank [4], gebaseerd op “prisma overeenkomsten” (“*prism matching*”). We zullen hier niet verder op ingaan.

Recent werd de theorie nog aangepast. In het artikel van James en Hane [18] wordt een overzicht gegeven van de laatste ontwikkelingen betreffende de martensitische transformatie en vormgeheugenmaterialen. Met behulp van continuïteitsmechanica wordt een vrije energie functie opgesteld die, door middel van energie minimalisatie, de relatie tussen austeniet en martensiet beschrijft. Ook het verband met de kristalstructuur kan bepaald worden en de verschillende microstructuren die in martensiet kunnen voorkomen en hun gedrag kunnen theoretisch uitgedrukt worden. Een aantal bevindingen van deze theorie moeten nog experimenteel gecontroleerd worden.

1.3.3 Verbetering van de theorie

Om de theorie van Bowles en Mackenzie beter overeen te laten komen met het experiment, moeten we rekening houden met verscheidene factoren die van de transformatie een complex geheel maken:

- Vervormingen die de theorie toelaat, zijn in werkelijkheid veel groter. Als hoofdreden kunnen we hiervoor stellen dat het martensietrooster niet volledig coherent is met het austenietrooster, wat voor onvermijdelijke spanningen zorgt aan het contactvlak. In eerste benadering zijn deze coherentiespanningen(/vervormingen) isotroop, zodat de transformatie kan geschreven worden als:

$$\mathbf{P}_1 = \delta \mathbf{R} \mathbf{P} \mathbf{B} \quad (1.8)$$

met δ (een scalair) de *isotrope dilatatie parameter*.

De waarde van δ ligt tussen 0.98 en 1.02. Als $\delta = 1$, dan is de coherentiespanning gelijk aan nul.

- Een meer realistische transformatie is er een waarbij we een *anisotrope dilatatie parameter* invoeren.⁴
- Als extra correctie kunnen we ook twee in plaats van één invariante roostervervormingen gebruiken. Dit werd voorgesteld door Crocker en Bilby (1961) [10].
- Een andere verbetering van de theorie stelt dat er plastische vervorming in de ouderfase voorkomt, die de transformatiespanningen moet opvangen.

⁴Hiertoe werd bijgedragen door o.a. Otte [30] en Mackenzie.

Hoofdstuk 2

Gebruikte technieken

Om onderzoek te verrichten op een materiaal moet je het op de een of andere manier aanmaken en behandelen. Nadien kan je verscheidene onderzoekstechnieken op het preparaat loslaten. Voor deze thesis werd hoofdzakelijk gebruik gemaakt van een elektronenmicroscop, evenals EDX. We zullen nu de verschillende topics behandelen, alsook een korte bespreking van de gehanteerde computersoftware.

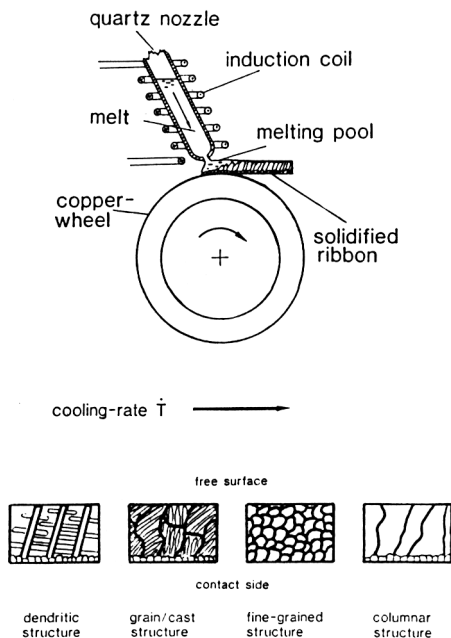
2.1 Het preparaat

In deze sectie zullen we zien hoe het materiaal voor deze thesis werd aangeemaakt (dit gebeurde niet door ons, maar door een gespecialiseerd bedrijf), en hoe het behandeld werd om bekeken te worden met de microscoop.

2.1.1 Het materiaal aanmaken

¹ Met de *melt-spinning*-techniek wordt het materiaal vloeibaar gemaakt en vervolgens, onder een bepaalde druk, op een snel draaiend wiel gespoten, waardoor het zeer snel afkoelt (figuur 2.1). Op die manier krijgen we een lint van 5–10 mm breed (in ons geval 7.6 mm) en met een dikte van ongeveer 40 μm . Snel afkoelen zorgt voor de vorming van een homogene microstructuur (onafhankelijk van de rotatiesnelheid van het wiel). Hoe sneller afgekoeld wordt, hoe minder kristallijn het materiaal is, maar ook hoe minder goed de kwaliteit van het lint is. In ons geval is het materiaal amorf, dus zeer snel gekoeld. Het metaal werd verhit tot net minder dan 100 graden boven het smeltpunt (ongeveer 1180°C [1]) en afgekoeld aan een snelheid van zo'n $5 \cdot 10^5$ K/s (schatting).

¹Zie ook [11].



Figuur 2.1: Procédé voor het maken van melt-spun ribbons. Onderaan: verschillende microstructuren die bekomen kunnen worden. [11]

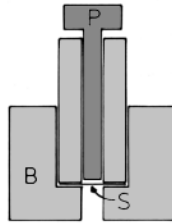
2.1.2 Het specimen behandelen

Aangezien we werken met een TEM, waarbij de T staat voor “transmissie” (sectie 2.2), mag het specimen niet te dik zijn, zodat de elektronenbundel op het fluorescentiescherm kan invallen met voldoende intensiteit (zie verder, sectie 2.2). Er bestaan enkele manieren om een preparaat te behandelen. Voor deze thesis werd gebruik gemaakt van *elektrolytisch polijsten*.

Allereerst moeten we het materiaal tot een geschikte grootte brengen. De preparaathouders van de TEM kunnen schijfjes van 3 mm bevatten. Deze schijfjes maken we door het specimen te ponsen. In figuur 2.2 zien we hoe het specimen (S) door een gleuf in de basis (B) moet geschoven worden, zodat we door met een hamer een tik op de pin (P) te geven, een schijfje uit het lint kloppen.

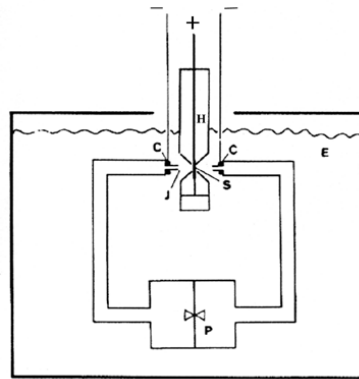
Met behulp van elektrolytisch polijsten wordt een klein gaatje in het schijfje gemaakt, waar aan de rand van dit gaatje het specimen dun genoeg is om te bestuderen met de microscoop.

We dompelen het materiaal onder in een elektrolysebad. Het materiaal zelf fungeert als anode, terwijl een gedeelte van dit materiaal wordt losgemaakt door het elektrolyt en afgezet wordt op een kathode. Het preparaat wordt in



Figuur 2.2: Schijfjes van 3 mm maken. [13]

een speciale teflonhouder (H in figuur 2.3) geplaatst, zodat slechts een klein gebiedje (S) blootgesteld kan worden aan de elektrolytstraal. De straal wordt in het midden van dit gebiedje gericht.



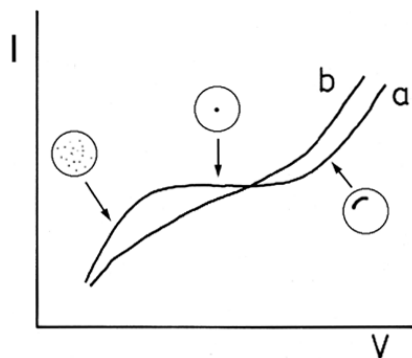
Figuur 2.3: Schema van de elektrolytische polijstmachine. [13]

Om een mooi resultaat te krijgen, moeten een aantal parameters goed ingesteld worden.

Om te beginnen is er het elektrolyt. Voor TiNiCu bestaat deze vloeistof uit azijnzuur met 8 % perchloorzuur.

Vervolgens moeten we de stroomsnelheid regelen, zodat de elektrolytstraal inwerkt op het midden van het specimen en het dun gepolijste gebied niet kapotspuit.

Belangrijke parameters zijn de aangelegde spanning V en de stroom I . Op figuur 2.4 is een polijstcurve te zien. De bedoeling is een mooi gaatje te krijgen. Worden V en I slecht ingesteld, dan wordt er geëet in plaats van gepolijst, en hebben we geen transparant gebied aan de rand van het gat.



Figuur 2.4: (a) Ideale polijstcurve; (b) werkelijke polijstcurve. [13]

Tenslotte is er de lichtgevoeligheid van de fotodiode.² Een lichtstraaltje wordt op het specimen gestuurd, en aan de andere kant bevindt zich een fotodiode. Afhankelijk van de ingestelde gevoeligheid van de diode zal het preparaat (1) in orde zijn, of (2) te veel verdund zijn, zodat het gat te groot is en de dunne randen weggepolijst zijn.

Na het polijsten wordt het specimen achtereenvolgens eventjes in methanol, gedistilleerd water en ethanol gehouden om te reinigen.

2.1.3 In-situ en ex-situ verhitten

Het gesponnen lint dat we ter beschikking hebben is amorf.³ Om het specimen kristallijn te krijgen, moeten we het verhitten tot boven de kristallisatietemperatuur. Dit kan gebeuren in de microscoop zelf, dat wil zeggen na de verdunning, of ervoor.

In-situ

In dit geval is het preparaat gepolijst wanneer we het in de microscoop bekijken, maar nog steeds amorf. Met behulp van een opwarmhouder (*heating holder*), die verbonden is met een voeding, kunnen we het materiaal bij een gewenste temperatuur tussen kamertemperatuur en $\pm 800^{\circ}\text{C}$ bestuderen. Het is deze techniek die hoofdzakelijk wordt gebruikt in deze thesis.

²In feite kan de temperatuur ook een rol spelen, maar die zullen we hier niet behandelen. In ons geval hebben we steeds bij kamertemperatuur gepolijst, maar vaak wordt bij lage temperaturen gewerkt (bvb. -20°C).

³Legeringen met een lagere Cu-inhoud ($< 25\%$) kunnen niet in een volledig amorf toestand gesponnen worden [35].

De preparaathouder is ook verbonden met twee slangetjes, waardoor water loopt dat voor de koeling moet zorgen. Om een bepaalde temperatuur te verkrijgen, stellen we een bepaalde stroom in. We lezen dan de overeenkomstige temperatuur af, maar deze is niet erg nauwkeurig, omdat het contact van het thermokoppel en/of het verwarmingstoestel met het preparaat niet altijd optimaal is. Ook de dikte van het specimen kan een rol spelen (een dikker specimen heeft meer stroom nodig om tot een bepaalde temperatuur te komen). Temperatuuraflezingen zijn dus hoogstens goede schattingen.⁴

Voor de thesis werd gebruik gemaakt van een Gatan 628-0500 verhittings-toestel, thermokoppel inclusief.

Ex-situ

Wat normaal gezien wordt gedaan, is het laten kristalliseren van het specimen in een oventje, voordat het gepolijst wordt. Het specimen wordt in een houder van kwartsglas gelegd, die vacuüm gepompt wordt. Deze wordt vervolgens verhit. In tegenstelling tot in-situ opwarming, gebeurt de kristallisatie (zie ook sectie 4.1) nu vóór het polijsten, wat tot gevolg heeft dat deze kristallisatie homogeen gebeurt en zouden we aldus dezelfde morfologie moeten terugvinden aan de rand van het gepolijste specimen, als verder weg van de rand. Dit is noodzakelijk als we hoge resolutie opnamen wensen te maken, want daarvoor zijn enkel heel dunne gebiedjes geschikt.

2.2 De elektronenmicroscop

⁵ Het belangrijkste instrument dat gehanteerd werd, is de elektronenmicroscop, om precies te zijn: de “transmissie elektronenmicroscop” (TEM), aangezien er verscheidene types bestaan, zoals de scanning elektronenmicroscop (SEM), een combinatie van beide (STEM), de analytische elektronenmicroscop (AEM), . . .

Een TEM heeft uiterlijk misschien niet zoveel gemeen met een optische microscoop, maar de opbouw is wel gelijkaardig (zie figuur 2.5).

Een optische microscoop beschikt over een lichtbron die een lichtbundel uitzendt. Deze bundel wordt gefocusseerd met behulp van een stel glaslenszen.

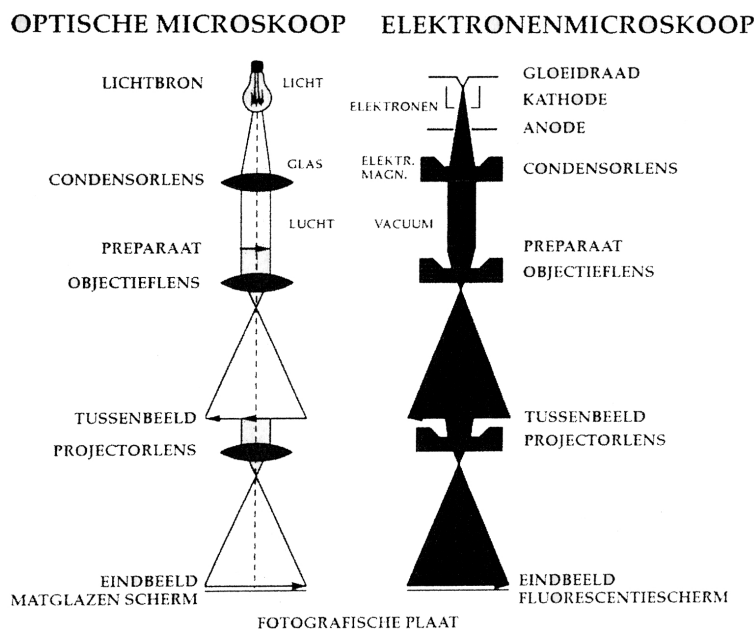
Een optische microscoop kan men bij atmosferische druk gebruiken.

In een elektronenmicroscop vervangt een elektronenbron in een elektronenkanon het lampje, en straalt het een elektronenbundel door het preparaat.

⁴Laten we stellen dat de fout op de meting ongeveer 4 % is.

⁵Zie ook [22], [42] en [43].

Aangezien glaslenzen geen effect hebben op elektronen, worden elektromagnetische lenzen gebruikt. De bundel valt parallel in op het preparaat. De doorgelaten elektronen vallen in op een fluorescentiescherm dat voor een beeld zorgt. Om de baan van de elektronen niet te verstoren, is het noodzakelijk met een vacuüm te werken.



Figuur 2.5: Vergelijking van de optische microscoop met de elektronenmicroscoop. [22]

Waarom werken we met een TEM? De *resolutie* van een microscoop wordt bepaald door het zogenaamde *Airy schijfje*. De diameter d van dit schijfje is de resolutie R , en deze is:

$$R = d = \frac{0.61\lambda}{n \sin \alpha} \quad (2.1)$$

met λ de golflengte van de gebruikte straling, n de brekingsindex van het medium ten opzichte van het lensmateriaal, en α de hoek waaronder het beeld van een punt door de lens gezien wordt.

Het is de λ die het verschil maakt! Een optimale lichtmicroscoop kan een resolutie halen van 2000 \AA , wat overeenkomt met ongeveer 1000 atoomdiameters. Om op atomaire schaal, of op z'n minst toch nanoschaal, waarnemingen

te kunnen doen, worden elektronen gebruikt. De golflengte hangt af van de aangelegde spanning V , volgens:

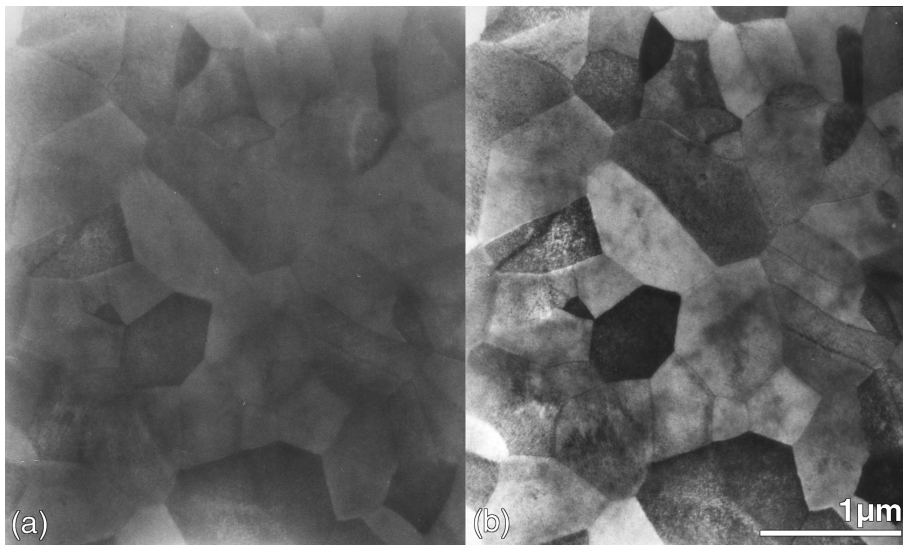
$$\lambda = \frac{12.3}{\sqrt{V}} \quad (2.2)$$

Voor een versnelspanning van 200 kV is de resolutie in het ideale geval⁶ gelijk aan 1.7 Å.

2.2.1 Reëel en gediffracteerd beeld

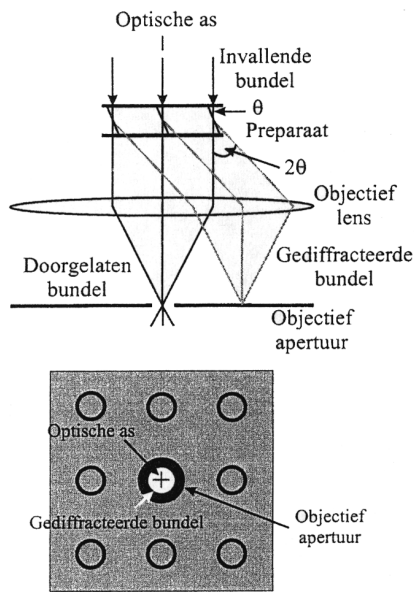
Helveld beeld

Allereerst kunnen we een reëel beeld in de microscoop vormen. Zonder apertuur is dit beeld vrij contrastloos. Om het contrast te verhogen plaatsen we een apertuur tussen de objectief- en de projectorlens (cfr. figuur 2.5) die enkel de doorgelaten bundel laat passeren en de gediffracteerde bundels tegenhoudt. Op deze wijze komen we tot een *helveid* beeld, waarin kristal-korrels met verschillende oriëntaties een verschillend contrast hebben. Dit kunnen we zien in figuur 2.6. Een schematische voorstelling is te zien in figuur 2.7.



Figuur 2.6: (a) Gewoon reëel beeld; (b) helveld beeld hiervan.

⁶Dit is een theoretische waarde, zonder rekening te houden met lensfouten e.d.!



Figuur 2.7: Schematische weergave hoe een helder beeld gemaakt wordt. [22]

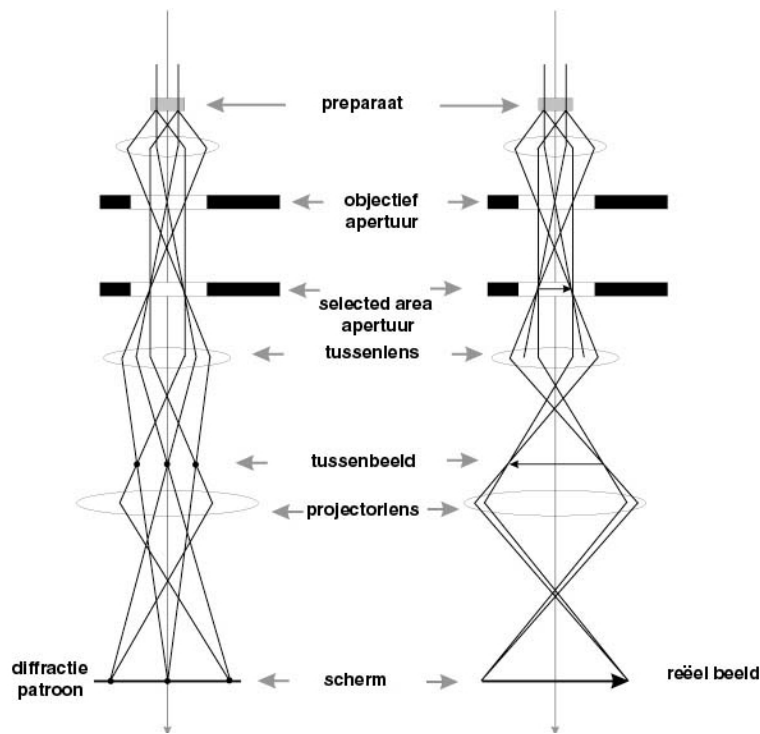
Diffractie aan een geselecteerd gebied (SAED)

In een TEM kunnen we gemakkelijk overschakelen van gewoon beeld naar gediffracteed beeld. Uit het diffractiebeeld kan informatie over structuur, roosterparameters en oriëntatie gehaald worden. Deze afbeeldingswijze werd dan ook vaak gebruikt en is geschematiseerd in figuur 2.8.

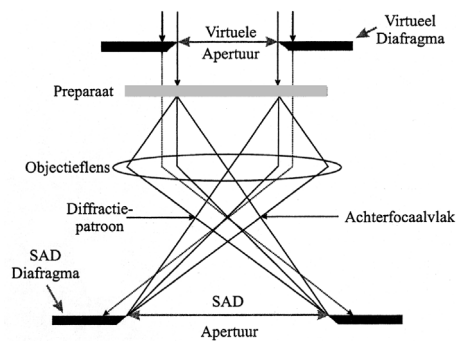
De bestudeerde kristalkorrels, zoals te zien in figuur 2.6, zijn vrij klein. Een diffractiebeeld van die figuur zou informatie bevatten over verschillende richtingen, en moeilijk te interpreteren zijn. Daarom wordt een beperkt gebied geselecteerd met behulp van een apertuur in het beeldvlak van de objectieflens. Deze techniek heet *Selected Area (Electron) Diffraction* (SA(E)D). In figuur 2.9 is te zien wat een SAED-apertuur doet.

Ringpatronen

Het kleinste SAED-apertuur dat we kunnen invoegen, is van de orde van $1 \mu\text{m}$. Voor kristalkorrels met een kleinere grootte zitten we dus met een klein probleempje. Een mogelijke aanpak is de volgende: we nemen een SAED-apertuur dat groot genoeg is, of simpelweg geen (indien geen onzuiverheden of dergelijke zich in het beeld bevinden), zodat het diffractiebeeld de informatie van talrijke verschillend georiënteerde kristalletjes bevat. Dit uit zich in



Figuur 2.8: Vorming van een diffractiebeeld (a) vs. vorming van een reëel beeld (b). [22]



Figuur 2.9: Bundeldiagram ter illustratie van de vorming van een SAED-patroon. [22]

ringenpatronen. Dit polykristallijne diffractiebeeld bevat minder gegevens dan SAED (we kunnen de zoneas niet bepalen, want het zijn er een hoop verschillende), maar de reflecties zijn karakteristiek voor het kristalrooster. We zijn dus wel in staat een veronderstelde structuur te bevestigen of te verwerpen, evenals roosterparameters te bepalen wanneer we de structuur kennen.

De TEM die voor deze thesis werd gebruikt, is een Philips CM20 met een LaB₆ filament en een zij-ingang houder met dubbele tilt. De ene tiltas kan van -45° tot +45° draaien, de andere tiltas heeft een bereik tussen -30° en +30°. Zo kunnen we bijna elke gewenste kant van het specimen bekijken. In het vlak bewegen is uiteraard ook mogelijk. Omschakelen van reëel beeld naar diffractiemode is te verwezenlijken met een druk op een knop. Van het waargenomen beeld kan een foto genomen worden. Er werd met de maximale versnelspanning gewerkt, namelijk 200 keV. De CM20 kan een resolutie van 2.7 Å halen, indien de uitlijning van de microscoop perfect is.

2.3 EDX

EDX staat voor *Energy Dispersive X-ray Analysis* en laat toe de scheikundige samenstelling van het onderzochte materiaal te weten te komen.

X-stralen werden in 1895 ontdekt door W.C. Röntgen, en door bijdragen van M. von Laue, H.G.-J. Moseley en W.H. en W.L. Bragg werden de eigenschappen van deze straling vastgelegd. Maar het waren R. Castaing (1948) [7] en K. Keil (1968) die de techniek leverden om X-stralen microanalyse uit te voeren.

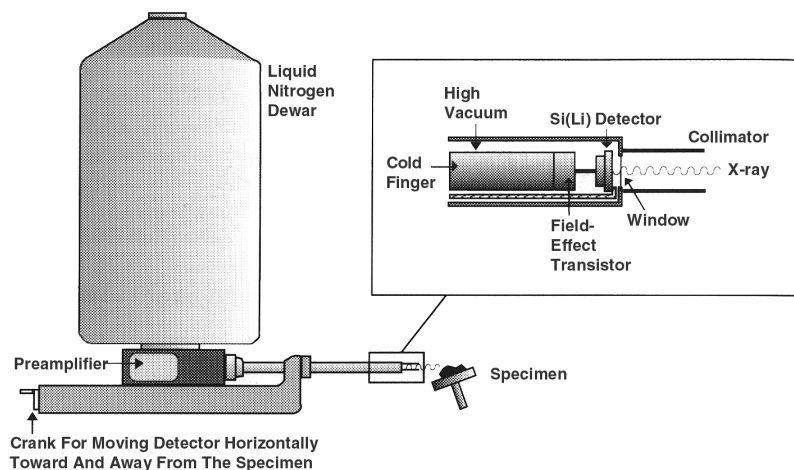
Wanneer in de TEM de elektronenbundel met een diameter kleiner dan 1 μm gefocuseerd wordt op het specimen, zullen er voldoende hoogenergetische elektronen zijn die het specimen X-straling doen uitzenden, zodat metingen zinvol worden. Vangen we deze straling op, dan komen we zo de samenstelling van ons materiaal te weten, aangezien de energie van de X-straling direct gerelateerd is met het atoomnummer van het element dat deze straling heeft uitgezonden.

Het belangrijkste element van het EDX-meettoestel is de detector. Dit is een halfgeleider waarin de X-stralen elektron-gat paren creëren, die dan een signaal geven waarmee het energiespectrum gevormd wordt. Om *lekstromen*⁷ te voorkomen, wordt de detector in een met vloeibare stikstof gekoelde cryostaat geplaatst. In figuur 2.10 zijn de detector, cryostaat en voorver-

⁷Dit zijn signalen veroorzaakt door thermische agitatie, die niets met het te meten signaal te maken hebben.

sterker te zien. De signalen moeten daarna door een versterker en multi-channel analyser verwerkt worden en het spectrum kan dan met behulp van een computer en een printer afgeplot worden.

Om de efficiëntie van de apparatuur te waarborgen, is het nodig onder hoog vacuüm te werken.⁸ Een ander preventief middel tegen contaminatie is het plaatsen van een venster vervaardigd uit Beryllium of een dun organisch polymeer. Zonder venster werken zorgt ervoor dat ook de laagst energetische X-stralen de detector bereiken.



Figuur 2.10: De detector, cryostaat en voorversterker voor EDX. [24]

Om een optimale inval van X-stralen op de detector te verkrijgen, moet het specimen een welbepaalde oriëntatie hebben. Voor de CM20 moet de tilter op -20° staan.

Om EDX-metingen uit te voeren, wordt het specimen in een analytische houder van Be geplaatst, opdat de houder geen bijdrage levert tot de waargenomen X-straling.

Deadtime

De *deadtime* is het verschil tussen de *reële tijd* (de werkelijk verlopen tijd bij een meting) en de *levenstijd* (de reële tijd min de tijd die verloren wordt, wanneer de spectrometer geen X-stralen kan opnemen). De deadtime is dus

⁸Het zijn de veld-effect transistor (FET), die deel uitmaakt van de voorversterker, de gekoelde detector en de “koude vinger”, waarop de FET en de detector gemonteerd zijn, die onder HV staan.

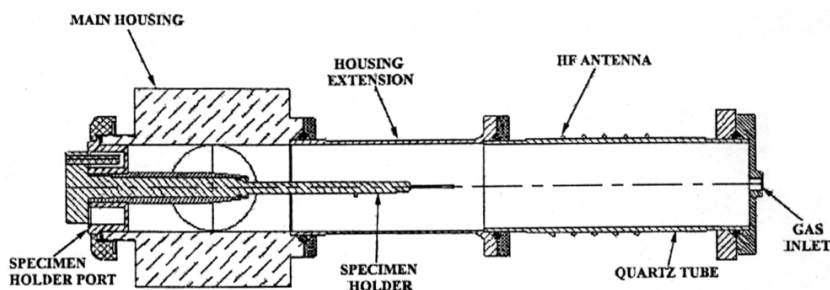
een gevolg van de fysieke traagheid van enkele componenten in het toestel, die “zichtbaar” wordt wanneer twee X-stralen (bijna) tegelijkertijd op de detector invallen. Indien de intensiteit van de straling te klein is, wordt niet optimaal gebruik gemaakt van de capaciteiten van de spectrometer, maar een te hoge intensiteit zal, ten gevolge van de deadtime, geen extra gegevens, en dus nauwkeurigheid, leveren.

Het toestel dat gebruikt werd voor deze thesis heeft een optimale deadtime van ongeveer 40 %. De deadtime stijgt als het specimen dikker wordt, de deadtime daalt als een grotere waarde van “spot size” met de microscoop wordt gekozen.

2.3.1 De plasma cleaner

Als we EDX-metingen willen uitvoeren, is het belangrijk dat ons preparaat geen onzuiverheden van buitenaf bevat, zoals koolwaterstoffen, die onze metingen zouden kunnen vervalsen. Deze koolwaterstoffen kunnen gevormd zijn gedurende de preparaatbereiding. De hoeveelheid hangt af van de bindingscoëfficiënt van het materiaal, en het vacuüm van de microscoop speelt een rol, evenals de stroomdichtheid van de elektronenbundel. Een efficiënte manier om het specimen te zuiveren is door gebruik te maken van *plasma cleaning*.

Een plasma van elektronen en positieve ionen wordt gecreëerd door middel van een hoog frequent elektromagnetisch veld dat de gasatomen, een mengsel van argon en 25 % zuurstof, exciteert. De plasma ionen vallen in op het oppervlak van het preparaat en de preparaathouder met een energie kleiner dan 20 eV. Het reinigen gebeurt doordat gascomponenten chemisch interageren met de onzuiverheden op het oppervlak. Uit de reactie komen H_2O , CO en CO_2 tevoorschijn, die dan door een vacuümsysteem worden verwijderd. Figuur 2.11 toont een schema van de plasma cleaner.



Figuur 2.11: Schema van de plasma cleaner. [17]

De tijd om een specimen te behandelen met een plasma cleaner is van de orde van enkele minuten. Onze specimens werden 2 à 3 minuten behandeld.

In de praktijk werd voor de EDX-metingen gebruik gemaakt van een Link Analytical QX 2000; de gebruikte plasma cleaner is een E.A. Fischione Plasma Cleaner, model 1020.

2.4 Software

Over dit gedeelte kunnen we vrij kort zijn. De foto's werden in de computer gescand met behulp van *Agfa Fotolook* en een scanner van het merk Agfa, type Arcus II. Vervolgens werden ze bewerkt met *Adobe Photoshop*. De meting van hoeken en roosterafstanden gebeurde in dit programma, maar ook met vergrotingen op fotopapier.

Door gebruik te maken van het softwarepakket *CrystalKit* konden verscheidene diffractiepatronen gesimuleerd worden van willekeurige kristalstructuren. Deze werden dan vergeleken met experimentele patronen om de zoneas te bepalen.

Voor de ringpatronen werd een beroep gedaan op het programma *Electron Diffraction*. Dit programma is in staat de intensiteit van de ringen, behorend bij een welbepaalde reflectie, te berekenen, evenals de vlaksafstanden en de reciproke roosterafstanden.

Hoofdstuk 3

De vormgeheugenmetaallegering $\text{Ni}_{25}\text{Ti}_{50}\text{Cu}_{25}$

Dit hoofdstuk geeft een overzicht van de karakteristieken van $\text{Ni}_{25}\text{Ti}_{50}\text{Cu}_{25}$ (at. %). We zullen het hebben over de roosterparameters, over de karakteristieke temperaturen M_s , M_f , A_s en A_f en over de invloed van het aandeel koper in de legering. Maar laten we eerst een algemeen overzicht van NiTiCu bekijken.

3.1 Karakteristieken van $\text{Ni}_{50-x}\text{Ti}_{50}\text{Cu}_x$

NiTi is reeds lang gekend om zijn vormgeheugeneffect.¹ Zoals in [27] wordt aangehaald, transformeert bijna equiatomische NiTi van de kubische B2-structuur (meer hierover in sectie 3.2.1) naar de monokliene B19'-structuur². Door nikkel door koper te substitueren, zal het transformatiegedrag, evenals de vormgeheugenkarakteristieken, veranderen. Tot zo'n 10 % Cu zal de B2-structuur transformeren tot een monokliene B19'-structuur, alsook tot een orthorombische B19³, die op zijn beurt verandert in een monokliene B19'. Tussen 10 en 15 % Cu zal de B2 naar B19 en vervolgens naar B19' transformeren. Een groter percentage Cu zal ervoor zorgen dat de B2 transformeert in een B19. Een transformatiediagram is te zien in figuur 3.1. Boven 25 at. %

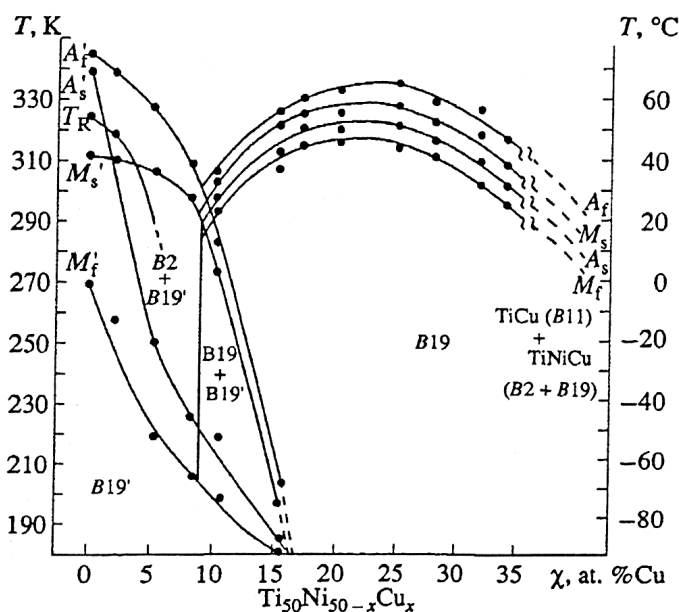
¹Denk maar aan het commerciële *Nitinol* (Nickel Titanium Naval Ordnance Laboratory).

²Monoklien: roosterparameters $a \neq b \neq c$ en $\beta \neq 90^\circ$.

³Orthorombisch: roosterparameters $a \neq b \neq c$.

Cu is de B2 matrix overgesatureerd en vindt decompositie plaats [35].⁴ Dit is te zien aan de transformatietemperaturen die maximaal zijn bij 25 at. % Cu.

In de artikels van Pushin *et. al.* wordt er ook gesproken over een rhombohedrische R-fase voor een minieme hoeveelheid koper.

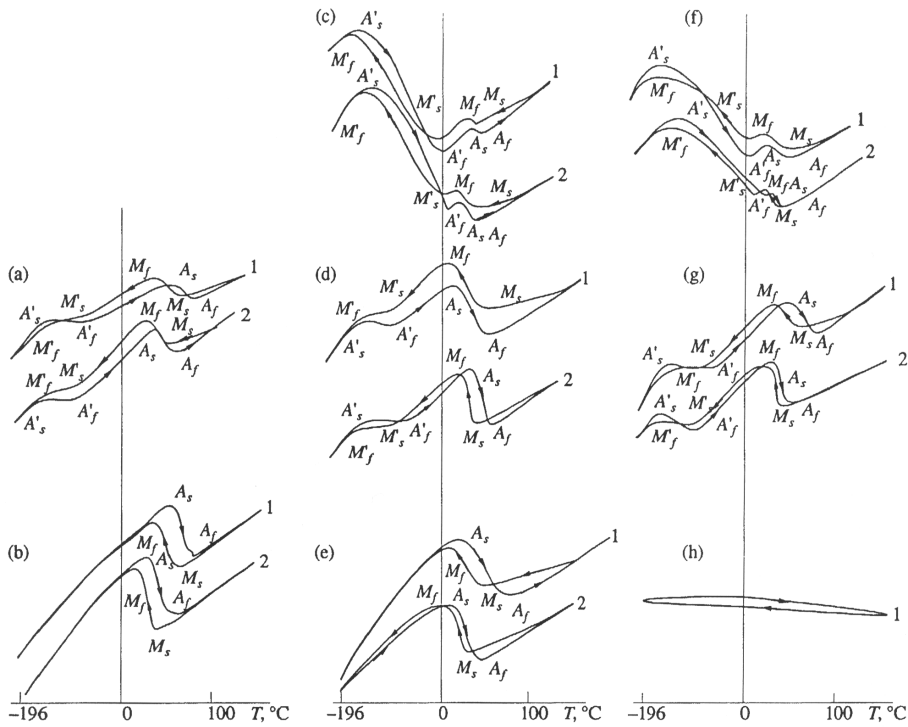


Figuur 3.1: Effect van de hoeveelheid Cu op de martensitische transformatie (in gesponnen linten). [35]

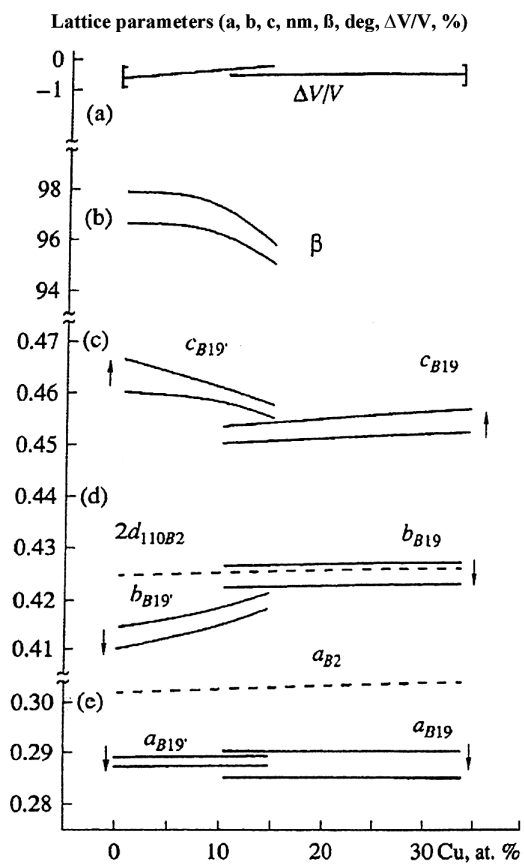
Door de toename van de hoeveelheid koper zal de volumeverandering een volumeverkleining ($\Delta V = -0.005$ voor 20 at. % Cu) zijn in plaats van een volumevergroting ($\Delta V = 0.004$ voor 7.5 at. % Cu), en de hysteresis⁵ zal dalen (van 12 K voor 7.5 at. % Cu tot 4 K voor 20 at. % Cu) [27]. In figuur 3.2 is te zien hoe de hysteresis verandert in functie van de samenstelling, evenals wat het effect is van verschillende koelsnelheden en van de dikte van het specimen. Er zijn dus verscheidene parameters die de transformatiekenmerken beïnvloeden. Ook de waarden van de roosterparameters veranderen als de hoeveelheid koper wordt gewijzigd. Figuur 3.3 geeft een beeld van deze verandering.

⁴Reeds boven 10 at. % Cu begint het materiaal broos te worden. [44]

⁵Het verschil tussen M_s en A_f , of tussen M_f en A_s .



Figuur 3.2: Elektrische resistiviteit i.f.v. de temperatuur voor $Ni_{50-x}Ti_{50}Cu_x$ met 15 at. % Cu (a, d, g), 10 at. % Cu (c, f), en 25 at. % Cu (b, e, h) bekomen d.m.v. *melt-quenching* met koelsnelheden 10^4 K/s (a, b), 10^5 K/s (c, d, e), en 10^6 K/s (f, g, h). Curves 1: dikte specimen 20–100 μm ; curves 2: dikte specimen 5 μm . [2]



Figuur 3.3: Roosterparameters i.f.v. de hoeveelheid Cu, evenals van de temperatuur (van 55°C naar -170°C). [35]

3.2 Karakteristieken van $Ni_{25}Ti_{50}Cu_{25}$

In deze sectie zullen we het hebben over de samenstelling die we onderzoeken, terwijl de vorige sectie hopelijk een beeld heeft geschapen over het veranderen van de verschillende karakteristieken wanneer een hoeveelheid nikkel door koper wordt vervangen.

3.2.1 Samenstelling en structuur

Allereerst onderzoeken we of de samenstelling van onze legering klopt. We moeten dus nagaan of de atoomverhoudingen tussen nikkel, titaan en koper respectievelijk 25 %, 50 % en 25 % zijn. Zoals uitgelegd in sectie 2.3, is EDX een manier om de samenstelling van een materiaal te weten te komen.

Dit hebben we dan ook gedaan en kwamen tot volgend gemiddeld resultaat voor het niet-behandelde (amorfe) materiaal (cfr. bijlage A.1):

$$\text{Ni: } 25.2 \text{ \%}; \text{ Ti: } 51.2 \text{ \%}; \text{ Cu: } 23.6 \text{ \%} \quad (3.1)$$

In werkelijkheid is de nauwkeurigheid niet zo groot als de waarden in de bijlage doen vermoeden ($\pm 0.2\%$). De waarde van de deadtime en andere niet zo voor de hand liggende factoren, zorgen ervoor dat een meetfout van 1 à 2 % realistischer is. We kunnen daaruit besluiten dat de samenstelling in orde is.

In de austenietfase (ouderfase) is de structuur van $Ni_{25}Ti_{50}Cu_{25}$ ⁶ een geordende lichaamsgecenterde eenheidsceel, zoals de bekende CsCl-structuur, waarbij hier de titaan zich in het midden van de kubische eenheidsceel bevindt en omringd wordt door acht nikkel/koperatomen (of omgekeerd). Ni en Cu zijn onderling random verdeeld. Deze structuur (figuur 3.4) noemen we $B2$.⁷

In de martensietfase is de structuur van $Ni_{25}Ti_{50}Cu_{25}$ normaal gezien orthorombisch.

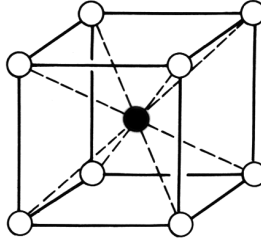
Wat de dichtheid betreft: opzoeken in een tabel van Mendeleev geeft voor Ni een dichtheid van 8.90 g/cm^3 , voor Ti 4.51 g/cm^3 en voor Cu 8.96 g/cm^3 . In de verhoudingen 1:2:1 geeft dit als dichtheid: $\rho = 6.72 \text{ g/cm}^3$.

Twining

Wanneer de overgang van de austeniet- naar de martensietfase plaatsgrijpt, gebeurt voor $Ni_{25}Ti_{50}Cu_{25}$ het volgende (zie figuur 3.5): in plaats van de

⁶Dit is algemeen zo voor $Ni_{50-x}Ti_{50}Cu_x$.

⁷Er bestaan verschillende notaties voor een structuur. Zo kan het zijn dat de CsCl-structuur genoteerd wordt als β , β_2 of iets anders.



Figuur 3.4: Geordende b.c.c. eenheidscel (B2).

kubische B2 als eenheidscel te nemen voor de austeniet, kunnen we ook een tetragonale structuur als eenheidscel gebruiken. Deze vlakkegecenterde tetragonaal (f.c.t.) heeft als roosterparameters, indien B2 als roosterparameter $a_0 \equiv a_{B2} = b_{B2} = c_{B2}$ heeft, $b_{fct} = c_{fct} = \sqrt{2}a_0$ en $a_{fct} = a_0$. Tijdens de transformatie vindt dan een vervorming plaats, zodat a_{fct} en b_{fct} verkleinen tot a_{B19} en b_{B19} en c_{fct} vergroot tot c_{B19} . Dit komt overeen met volgende Baintransformatiematrix:⁸

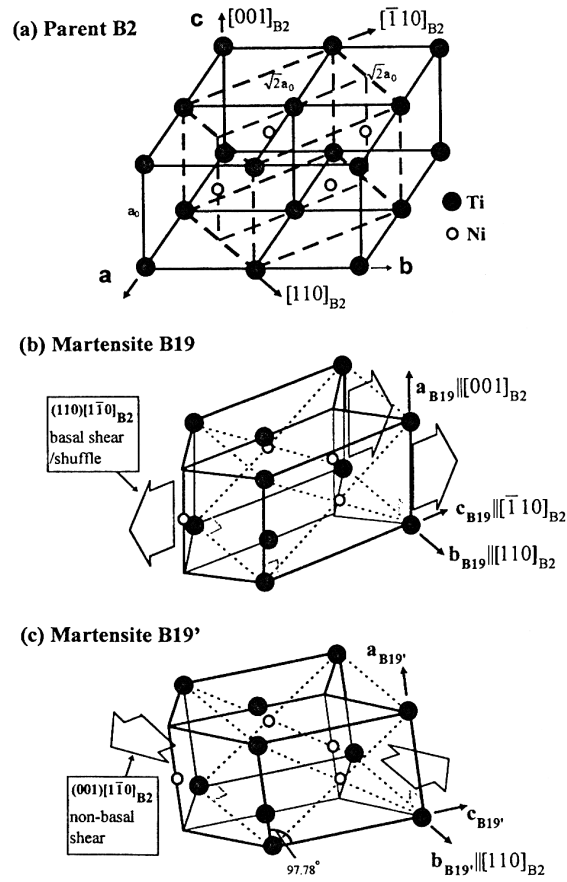
$$\mathbf{B} = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 1 \\ \frac{1}{2} & \frac{1}{2} & 0 \\ -\frac{1}{2} & \frac{1}{2} & 0 \end{pmatrix}$$

Er wordt ook als het ware getrokken aan een $(110)_{B2}$ -vlak in de richting $[\bar{1}\bar{1}0]_{B2}$. Dit heeft dan een plastische vervorming tot gevolg die zich uit in tweelingvorming.

Er zijn een aantal vlakken die als tweelingvlak kunnen dienst doen. Het zijn de dichtgestapelde vlakken en het aantal verhoogt naarmate de symmetrie verlaagt.⁹ Zo zal voor een $B2 \rightarrow B19'$ transformatie het aantal mogelijke tweelingvlakken hoger zijn dan voor een $B2 \rightarrow B19$ transformatie. Voor de B19 martensietplaatjes zijn de vlakken waarrond tweelingvorming mogelijk is, dicht bij de vlakken $(111)_{B19}$ en $(011)_{B19}$ (type I microtwinning) (o.a. [44], [36]).

⁸In de artikelen van Pushin *et. al.* wordt een ander B2-assenstelsel gebruikt waardoor de transformatiematrix $\mathbf{B} = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & \frac{1}{2} & \frac{1}{2} \\ 0 & -\frac{1}{2} & \frac{1}{2} \end{pmatrix}$ wordt.

⁹De verschillende vlakken beginnen meer en meer op mekaar te lijken.



Figuur 3.5: Twinning van B2 naar B19 (en/of naar B19' voor $Ni_{50-x}Ti_{50}Cu_x$, $x < 20$). De tweelingvorming gebeurt t.o.v. het vlak $(110)_{B2}$, de vervorming in de richting $[1\bar{1}0]_{B2}$. Om B19' te bekomen moet nog een extra afschuiving plaatsgrijpen. [29]

3.2.2 Roosterparameters

Hier volgt een opsomming van de roosterparameters die gevonden werden in de literatuur voor gesponnen linten (*melt-spun ribbons*), met uitzondering van [33]; dit werd gemeten in bulkmateriaal.

Austenietfase

De kubische structuur heeft slechts één roosterparameter, namelijk a .

a (Å)	Referentie
3.047	[32]
3.033	[35]
3.05	[37]
3.031	[33]

Tabel 3.1: Roosterparameter a voor de B2-structuur van $Ni_{25}Ti_{50}Cu_{25}$.

Martensietfase

De orthorombische structuur heeft drie roosterparameters, namelijk a , b en c .

a (Å)	b (Å)	c (Å)	Referentie
2.918	4.290	4.504	[32]
2.90	4.28	4.52	[35]
2.87	4.23	4.48	[44]
2.88	4.26	4.49	[33]

Tabel 3.2: Roosterparameters a , b en c voor de B19-structuur van $Ni_{25}Ti_{50}Cu_{25}$.

De posities van de atomen zijn niet exact dezelfde posities als die van de B2-structuur. De orthorombische structuur (evenals de monokliene) zal dus niet perfect vlakkecenterd zijn, maar de atomen zijn lichtjes verplaatst ten opzichte van de vlakkecenterde positie. Pavel Potapov [32] deelde ons mee dat voor de orthorombische structuur Ti zich op de coördinaten $(0,0,0)$ en $(0, \frac{1}{2}, \frac{3}{5})$ bevindt, terwijl de Ni en Cu op de posities $(\frac{1}{2}, 0, \frac{1}{2})$ en $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{10})$ staan. Voor de monokliene structuur zijn de coördinaten: Ti= $(0,0,0)$, $(0.17, 0.5, 0.57)$; Ni= $(0.62, 0, 0.46)$, $(0.55, 0.5, 0.11)$. Deze waarden werden ook gebruikt voor de simulaties van diffractiepatronen.

Volumeverandering

De volumeverandering $\frac{\Delta V}{V}$ is een verkleining van het volume met ongeveer 0.5 % [35]. We kunnen dit ook narekenen door $\frac{\Delta V}{V} = \frac{V_{B19} - V_{fct}}{V_{fct}}$ uit te rekenen.¹⁰

3.2.3 Transformatietemperaturen

M_s , M_f , A_s en A_f

Hier volgt een tabel van de transformatietemperaturen M_s , M_f , A_s en A_f voor gesponnen linten (*melt-spun ribbons*), met uitzondering van [33]; dit werd gemeten in bulkmateriaal.

M_s (°C)	M_f (°C)	A_s (°C)	A_f (°C)	Referentie
58	42	46	64	[32]
56	43	50	64	[35]
61	52	55	64	[39]
55	22	35	70	[33]

Tabel 3.3: Transformatietemperaturen M_s , M_f , A_s en A_f voor $Ni_{25}Ti_{50}Cu_{25}$.

Kristallisatietemperatuur

De kristallisatietemperatuur van amorf $Ni_{25}Ti_{50}Cu_{25}$ ligt tussen 450°C en 500°C [36]. We zullen dit in sectie 4.1 nagaan. Volgens [44] eindigt de kristallisatie bij een hogere temperatuur.

¹⁰ $V_{B19} = a_{B19} \cdot b_{B19} \cdot c_{B19}$ en $V_{fct} = a_{fct} \cdot b_{fct} \cdot c_{fct} = a_{B2} \cdot (\sqrt{2} \cdot b_{B2}) \cdot (\sqrt{2} \cdot c_{B2})$

Hoofdstuk 4

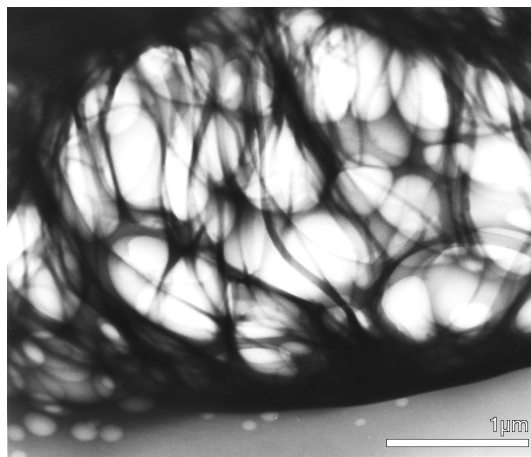
Kristallisatie en precipitatie in $\text{Ni}_{25}\text{Ti}_{50}\text{Cu}_{25}$

4.1 Van amorf tot kristallijn

Allereerst, voor we de kristallisatie bespreken, zullen we iets zeggen over de stabiliteit van het materiaal. De instabiliteit kunnen we duidelijk waarnemen wanneer het preparaat voor de eerste maal getroffen wordt door de elektronenbundel. Als de rand erg dun gepolijst is, kan het zijn dat het metaal gaat krullen bij het eerste contact met de elektronen. Soms gebeurt het ook dat er stukken afbrokkelen, omdat het materiaal op die plaats niet stevig genoeg is. Dit is het geval bij de “schiereilandjes” die aan de rand kunnen voorkomen. Tevens zijn er gebiedjes waar de samenstelling waarschijnlijk net ietsjes anders is, waardoor de structuur op die plaats niet stabiel is. In helveld beeld “flikkert” het beeld op die plaats, ten gevolge van continue oriëntatieveranderingen. Wat we ook een keer tegenkwamen, is hetgeen waarvan figuur 4.1 het resultaat is. In een gebied dat nog dun genoeg was, maar niet aan de rand van het gat, werd het metaal als het ware uiteen gerekt.

In situ verwarmen heeft het voordeel dat we op die manier de transformaties kunnen waarnemen en vastleggen. Allereerst kunnen we zien hoe het materiaal van een amorfe stof bij kamertemperatuur begint te kristalliseren rond 470°C tot de gekende B2-structuur.¹ Figuur 4.2 toont duidelijk hoe de kristallisatie eruit ziet. Op de minder stabiele plaatsen in de metaallegering ontstaan nucleatiecentra, waar de groei van de kristalkorrels begint. In het begin ziet het eruit alsof er bellen ontstaan, die zich dan beginnen uit te

¹De opwarmingstijd is gemiddeld 45 tot 60 minuten. De tijd dat het materiaal aan de maximumtemperatuur (zo'n 500°C of 700°C) wordt blootgesteld is ongeveer 30 minuten.



Figuur 4.1: Vervorming van het specimen t.g.v. de elektronenbundel.

breiden. Wanneer zo twee van die bellen elkaar tegenkomen, zal ofwel de grootste van de twee de andere “opslokken”, ofwel ontstaat op die plaats een korrelgrens. Na een tijdje komen de vormen van kristalkorrels tevoorschijn. Uit de foto’s die van de kristallisatie genomen werden, is geen duidelijke conclusie te trekken welke bellen samengroeien tot één kristalkorrel en welke aparte korrels vormen.

In figuur 4.3 is duidelijk de kristallisatie in de tijd te zien. Wegens het snel kristalliseren en de daarbij gepaard gaande vormveranderingen, zijn de foto’s niet goed gefocuseerd. Er is duidelijk een transformatiefront waarneembaar dat zich van onder op de foto verplaatst naar boven. Welke structuur de bellen bezitten weten we niet, aangezien we hiervan geen diffractiegegevens hebben.

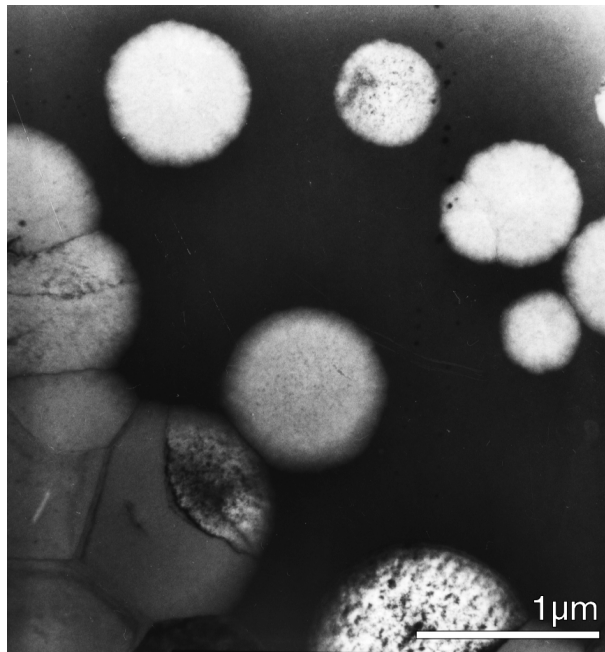
In diffractiemode (figuur 4.4) zien we hoe de legering van (a) amorf (continue ringen) naar (b) (poly)kristallijn (ringen bestaande uit vele spots) gaat. Bij een kleiner apertuur (c) is een patroon van een bepaalde zoneas te zien (in dit geval [001]).

De kristallisatietemperatuur is gemiddeld (cfr. bijlage B.1):

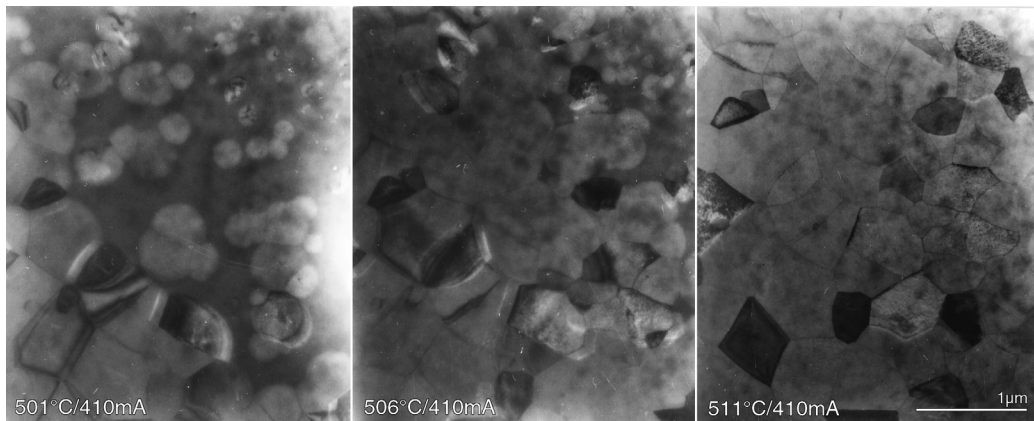
$$T_k = 480 \text{ }^\circ\text{C} \quad (4.1)$$

met een afwijking van een tiental $^\circ\text{C}$ op de temperatuur.

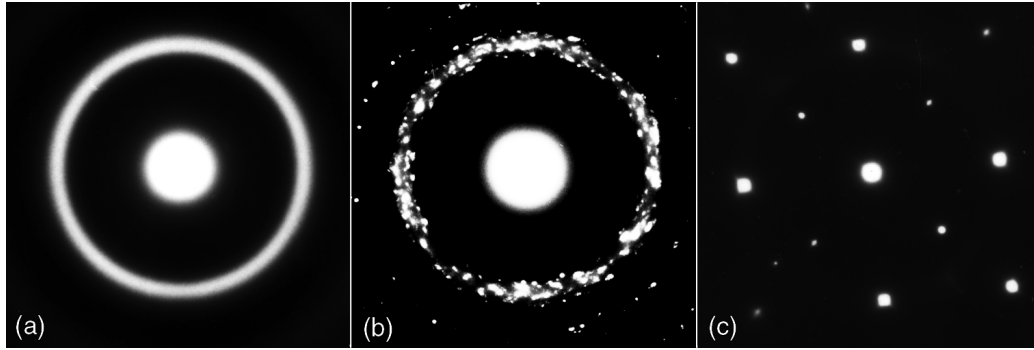
In sectie 5.1.2 zal de structuur van de ouderfase nagegaan worden door middel van metingen bij kamertemperatuur. Hier hebben we diffractiepatronen bestudeerd net boven de kristallisatietemperatuur. We hebben gebruik gemaakt van spotpatronen, maar ook van ringpatronen om de structuur en



Figuur 4.2: Begin van de kristallisatie.



Figuur 4.3: Kristallisatieopname.

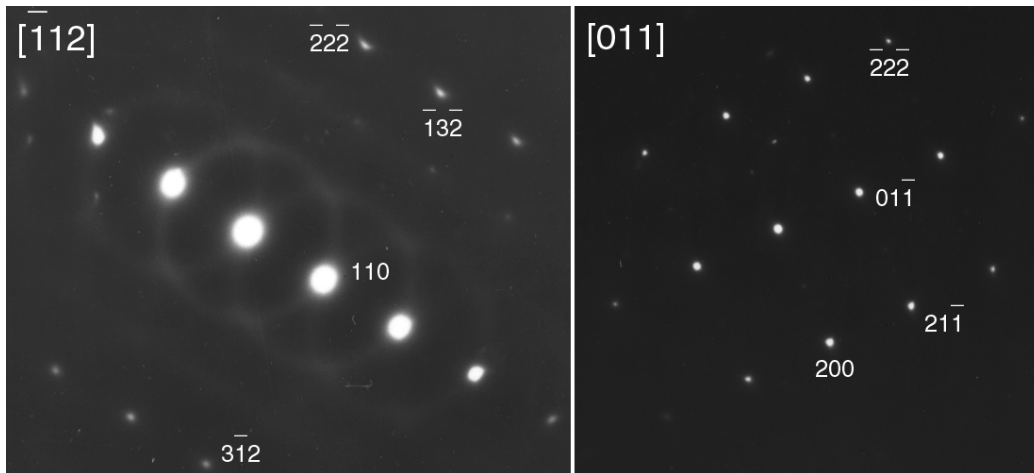


Figuur 4.4: Kristallisatie in de reciproke ruimte: (a) amorf; (b) (poly)kristallijn; (c) kristallijn (kleiner apertuur).

roosterparameter(s) te bepalen. Figuur 4.5 toont enkele diffractiebeelden. We hebben hier te maken met de kubische B2-structuur, zoals verwacht, met als gemiddelde roosterparameter (cfr. bijlage C.1.2):

$$a = (3.08 \pm 0.02) \text{ \AA} \quad (4.2)$$

Dit resultaat komt vrij goed overeen met de literatuurwaarden uit tabel 3.1.



Figuur 4.5: Diffractiepatronen na kristallisatie ($T \approx 500^\circ\text{C}$).

In figuur 4.4(b) is een brede ring te zien die aanwezig is ten gevolge van de reflecties aan de (110)-vlakken. Het is normaal dat dit een intense ring

is, maar de breedte van de ring doet vragen rijzen. In andere ringpatronen waren de spots dan weer niet zo verdeeld en was enkel de B2-structuur waarneembaar. Ook zijn er enkel spotpatronen van deze kubische structuur gevonden. Waarschijnlijk ligt de oorzaak bij de kristallisatie zelf: de overgang van een amorge stof met een gemiddelde afstandsverdeling tussen de atomen (wat zich uit in homogene ringen, zoals in figuur 4.4(a)) naar het (poly)kristallijne materiaal met welbepaalde roosterafstanden gebeurt niet overal op hetzelfde ogenblik (figuur 4.3). Het patroon waar we het nu over hebben, zal afkomstig zijn van een gebied dat nog niet volledig kristallijn is, wat betekent dat de vlaksafstanden tussen de (110)-vlakken voor een aantal kristallen 2.18 Å is, terwijl dit voor de kristalliserende stukken nog niet het geval is, maar ze convergeren wel naar die waarde. Een andere mogelijke verklaring is door een analogie te trekken met het isocahedron. Een aantal B2-kristallen probeert in een bepaald volume te passen, wat voor lichte vervormingen van het rooster zorgt. Zodoende krijgen we verscheidene roosterparameters.

Een opmerking: sommige specimens waren reeds (gedeeltelijk) kristallijn, voordat ze opgewarmd werden. Dit is mogelijk te wijten aan de melt-spinning (sectie 2.1.1), waar aan de rand van het lint, ten opzichte van het midden, de koelsnelheid niet dezelfde is, waardoor het ene gebied wel amorf is, maar het andere nog kristallijn. Aangezien we dit fenomeen pas in de microscoop ontdekten, hebben we dit argument niet kunnen controleren.

4.2 Precipitatie

Een gedeelte van de preparaten werd opgewarmd tot ongeveer 500°C en nadien afgekoeld en onderzocht.

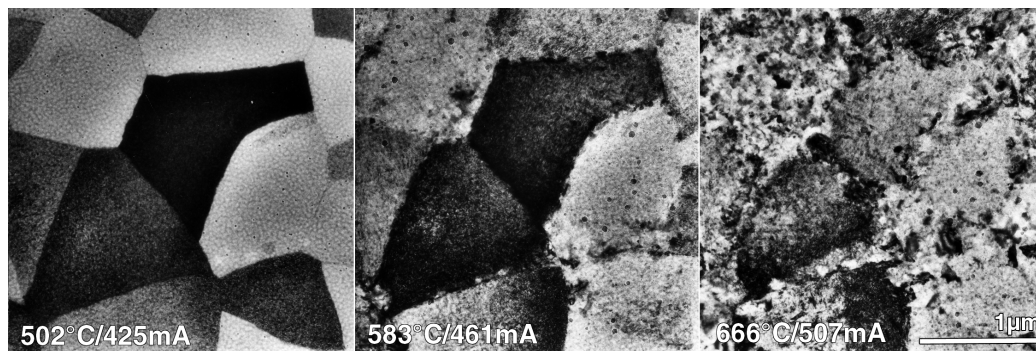
Een ander gedeelte echter werd nog verder opgewarmd tot ongeveer 700°C. Rond 600°C treedt er precipitatie op (figuur 4.6). Aan de randen van de korrels begint het materiaal te ontmengen. De samenstelling van deze precipitaten werd met behulp van EDX vastgesteld (cfr. bijlage A.2):

$$\text{Ni: 7.5 \%; Ti: 38.1 \%; Cu: 54.3 \%} \quad (4.3)$$

We stellen dus vast dat bij een hoge temperatuur $\text{Ni}_{25}\text{Ti}_{50}\text{Cu}_{25}$ precipiteert en een structuur afscheidt die voornamelijk uit titaan en koper bestaat.

De precipitatietermperatuur is gemiddeld (cfr. bijlage B.2):

$$T_p = 600 \text{ }^\circ\text{C} \quad (4.4)$$



Figuur 4.6: Precipitatie rond 600°C.

met een afwijking van een tiental °C op de temperatuur.

De structuur van $\text{Ni}_{7.5}\text{Ti}_{38.1}\text{Cu}_{51.3}$ (bij benadering TiCu) hebben we (nog) niet onderzocht, maar volgens het boek van Hansen [16] kan TiCu twee kristalstructuren hebben. Wanneer er een overschot aan Ti is, dan is de structuur een lichaamsgecenterde tetragonaal van het B11 type; is er een excess aan Cu, dan is het type L1_0 . In [34] en [36] wordt melding gemaakt van de B11 fase voor de precipitaten², zodat we meer geneigd zijn te vermoeden dat de structuur van de precipitaten B11 is in plaats van L1_0 , zoals Hansen aangeeft. Anderzijds is de stabiele samenstelling Ti_3Cu_4 een betere benadering.

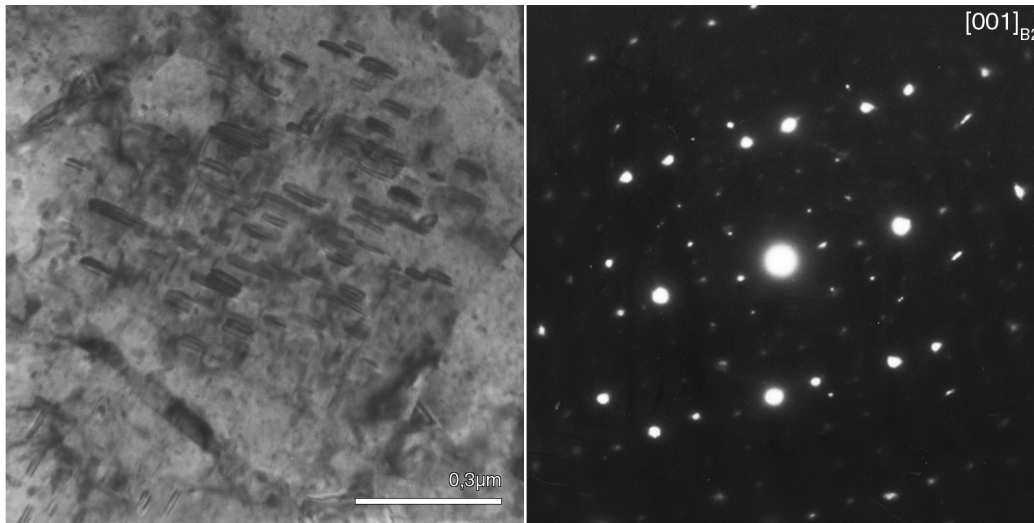
Een specimen dat ex-situ tot 700°C werd verhit, bevat precipitaten waarvan de diffractiepatronen een lichaamsgecenterde tetragonale structuur met roosterparameters $a = b = 3.13 \text{ \AA}$ en $c = 3.30 \text{ \AA}$ suggereren, maar we beschikken nog over onvoldoende gegevens om hier een zekere conclusie uit te trekken.

Bij in-situ waarnemingen hebben we bij kamertemperatuur, na verhitting, precipitaten waargenomen zoals in figuur 4.7. De precipitaten hebben de vorm van plaatjes van ongeveer iets minder dan $0.1 \mu\text{m}$ lang en $0.02 \mu\text{m}$ breed en hebben één oriëntatie. Uit het diffractiepatroon valt een kubische structuur af te leiden, maar er zijn ook nog extra spots aanwezig. Deze kubische structuur heeft als gemiddelde roosterparameter (cfr. bijlage C.1.1):

$$a = (3.07 \pm 0.03) \text{ \AA} \quad (4.5)$$

²De precipitatie waarover in deze artikels gesproken wordt, is aanwezig in legeringen die overgesatureerd zijn met Cu (> 25 %). Deze precipitatie veroorzaakt broosheid van het materiaal. Ze gebeurt ook bij temperaturen rond 500°C, afhankelijk van de temperatuurbehandeling.

Dit resultaat komt mooi overeen met de literatuurwaarden uit tabel 3.1.



Figuur 4.7: Plaatvormige precipitaatjes in een kubische matrix. Links: reëel beeld; rechts: diffractiebeeld van zo'n gebiedje.

Deze lichaamsgecenterde kubische eenheidscel is afkomstig uit de austenietfase (meer hierover in sectie 5.1.2). Maar het is blijkbaar geen geordende eenheidscel, aangezien de nodige superreflecties hier ontbreken. Wel zijn er extra spots te zien die kunnen wijzen op een superrooster met een roosterparameter die drie maal groter is dan die van de originele eenheidscel. De superspots zijn in alle richtingen aanwezig en het diffractiepatroon vertoont een hoge symmetrie. Dit zou kunnen betekenen dat de structuur kubisch blijft, maar met een drievoudige roosterparameter. Anderzijds is in het reële beeld te zien dat de plaatjes verschillende oriëntaties hebben in verschillende kristalkorrels. Het kan dus zijn dat er reflecties van verschillende korrels in het patroon zitten, zodat het ook mogelijk is dat de precipitaten, die coherent zijn met het ouderrooster, tetragonaal zijn en een c -as hebben die driemaal groter is dan de a -as. Dit staat dan wel in contrast met onze bovenstaande mogelijke conclusie van de tetragonale precipitaten. Er zijn ook aanwijzingen (met behulp van X-stralen diffractie) [32] dat bij de behandeling tot 700°C de B11-precipitaten niet gevormd worden, wat bij een opwarming tot 500°C wel het geval is, maar in de plaats een voorlopig nog onbekende structuur in het materiaal aanwezig is.

In [38] wordt gesproken over plaatvormige precipitaten op de $\{100\}$ -

vlakken van de B2-fase.³ Hier worden precipitaten met als scheikundige samenstelling $\text{Ni}_7\text{Ti}_{51}\text{Cu}_{42}$ en met de B11-structuur (met $a = 3.11 \text{ \AA}$ en $c = 5.91 \text{ \AA}$) waargenomen. De behandeling gebeurde hier wel slechts tot 600°C . De morfologie en oriëntatie van de precipitaten komen met onze waarnemingen overeen, maar over de structuur hebben we nog geen uitsluit-

³Ook in [36] wordt melding gemaakt van plaatvormige B11-precipitaten met volgende oriëntatierelaties: $(001)_{B11} \parallel (001)_{B2} \parallel (001)_{B19}$; $(010)_{B11} \parallel (010)_{B2} \parallel (011)_{B19}$; en $(100)_{B11} \parallel (100)_{B2} \parallel (100)_{B19}$.

Hoofdstuk 5

Fasetransformaties in $\text{Ni}_{25}\text{Ti}_{50}\text{Cu}_{25}$

5.1 Verhitting tot 500°C

Wanneer we verhitten tot zo'n 500°C, zal het amorfe materiaal gekristalliseerd zijn, maar nog niet beginnen te precipiteren (zie hoofdstuk 4).

5.1.1 Korrelgrootte

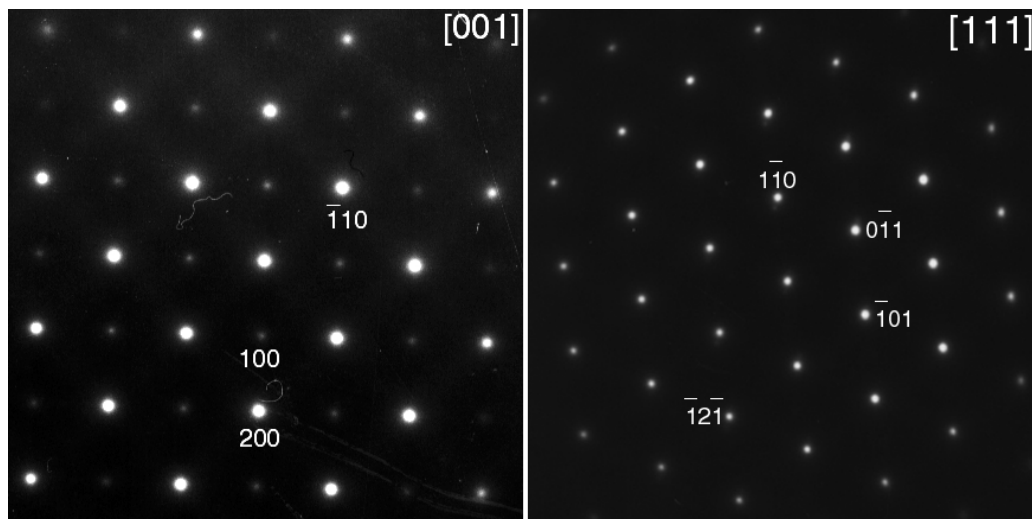
De grootte van de kristalkorrels ('*grains*') varieert van specimen tot specimen, maar ook in hetzelfde preparaat ontstaan korrels van verschillende grootte. De "diameter" van een kristalkorrel ligt tussen 0.3 μm en 2.4 μm . Dit is uiteraard een niet zo nauwkeurige diameter aangezien de korrels niet sferisch zijn maar hoekig. Maar het geeft wel een goede indicatie van de groottes waar we mee werken. We zijn ook eens nagegaan of de tijd van het opwarmen een invloed heeft op de korrelgrootte. We zien hier geen consistent gedrag; het zijn eerder de verschillende preparaten die diverse resultaten opleveren. Dit is waarschijnlijk te wijten aan de verschillende diktes (ten gevolge van het polijsten) en de interne spanningen in het preparaat (bijvoorbeeld door een geplooid specimen of een verschil tussen het materiaal dat van de binnenkant van het gesponnen lint komt of van de buitenkant afkomstig is).

5.1.2 Ouderfase

De structuur van de ouderfase hebben we proberen te bepalen bij kamertemperatuur. In principe moeten we de austenietfase bestuderen bij hogere temperaturen, maar de martensietweelingen zijn zó klein (zie verder) en de

korrels zijn bij kamertemperatuur nog duidelijk zichtbaar, zodat het hier wel mogelijk was.¹

We nemen een aantal diffractiepatronen van een kristalkorrel in verschillende oriëntaties en gebruiken vervolgens kristallografische formules om na te gaan of de structuur effectief een geordende b.c.c. is. Figuur 5.1 toont een aantal diffractiepatronen van de ouderfase. Na het bestuderen van de diffractiebeelden kunnen we besluiten dat de austenietstructuur van $Ni_{25}Ti_{50}Cu_{25}$ inderdaad de B2-structuur is.



Figuur 5.1: Diffractiebeelden van de ouderfase.

Uit de patronen kunnen we ook de roosterparameter a bepalen (cfr. bijlage C.1.1). We komen uit op volgende gemiddelde waarde:

$$a = (3.13 \pm 0.03) \text{ \AA} \quad (5.1)$$

Dit resultaat is bijna in overeenstemming met de literatuurwaarden uit tabel 3.1. Onze waarde is zo'n 0.08 \AA groter dan we verwachtten. Een mogelijke oorzaak is de uitlijning: het specimen in de preparaathouder moet ter hoogte van de tiltas steken. Hier wordt steeds voor gezorgd, maar als het specimen niet mooi vlak is maar geplooid, dan zal de hoogte van de tiltas bij verplaatsingen ook lichtjes kunnen veranderen. De vraag is alleen of de afwijking dan zo groot is.

¹Metingen van Pavel Potapov [32] tonen aan dat $Ni_{25}Ti_{50}Cu_{25}$ nog austenietkristallen bevat, nadat het specimen gedurende anderhalf uur in een oventje aan 500°C heeft gelegen. Na een verwarming van 5 minuten blijkt de B2-fase verdwenen te zijn.

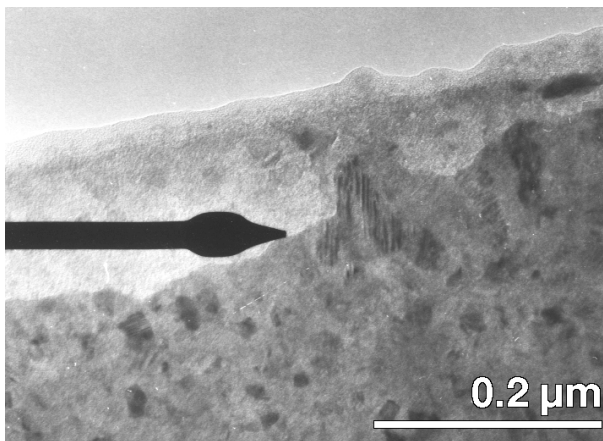
Zoals we meldden in sectie 4.1 zijn er sommige preparaten die reeds kristallijn waren vóór het verhitten. De structuur is ook hier de kubische B2 en als roosterparameter a hebben we (gemiddeld) gevonden (cfr. bijlage C.1.3):

$$a = (3.14 \pm 0.02) \text{Å} \quad (5.2)$$

De roosterparameter is dezelfde als die we zonet hebben gevonden.

5.1.3 Transformatietemperatuur

Een martensitische transformatie visueel waarnemen is niet vanzelfsprekend aangezien deze erg snel verloopt. In het geval van verhitting tot 500°C zaten we met een bijkomstig probleem, namelijk de grootte van de martensitische plaatjes. Zoals te zien is in figuur 5.2, is de dimensie van de plaatjes ontzettend klein, zodat het waarnemen van het ontstaan van deze microtweelingen, evenals diffractiemetingen uitvoeren, een bijzonder lastige taak is.



Figuur 5.2: Martensitische plaatjes in een preparaat behandeld tot 500°C.

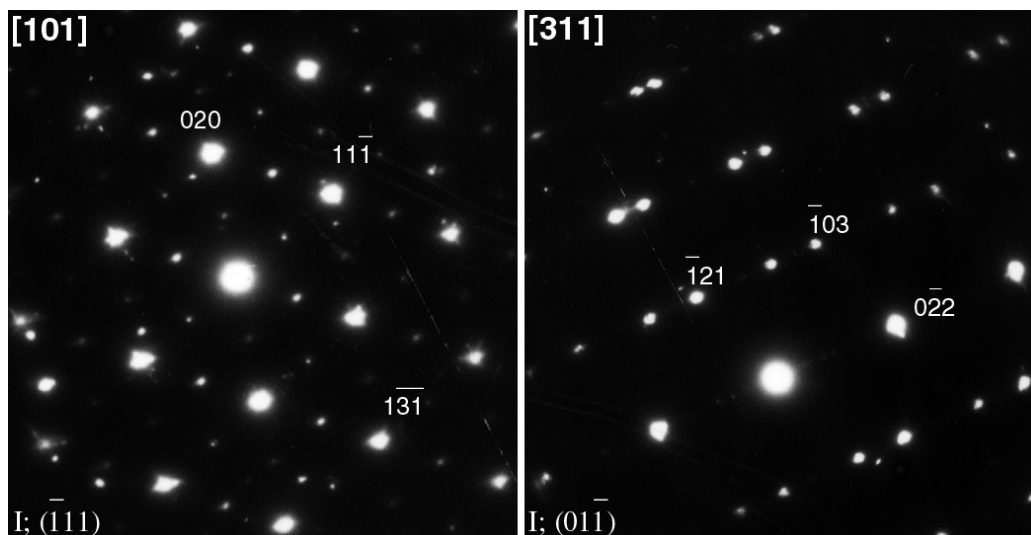
Toch hebben we een keer een aanwijzing gehad wanneer de transformatie plaatsvond. Tijdens het afkoelen was een sterke vervorming van het preparaat te zien hetgeen zich uitte in verschuivingen van het materiaal. Deze transformatie gebeurde tussen 53°C en 33°C, wat overeenkomt met de literatuurwaarden van M_s en M_f in tabel 3.3.

5.1.4 Martensietfase

Zoals hiervoor vermeld, zijn de tweelingen te klein om spotpatronen van te nemen. We hebben dit probleem op twee manieren omzeild.

Eenzijds hebben we ringpatronen bestudeerd. Het patroon bevat nu minder informatie, want het beeld is een “gemiddelde” van verschillende kristalrichtingen, maar we kunnen hier wel uit afleiden of er naast de B2-structuur ook een andere kristalvorm aanwezig is. Na bestudering van de ringpatronen kunnen we besluiten dat het materiaal de B2-structuur bezit, maar er zijn ook reflecties die niet van de B2 afkomstig zijn. Deze ringen *kunnen* gekoppeld worden aan een B19-structuur, maar dit is geen ondubbelzinnig besluit! Een monokliene in plaats van een orthorombische structuur zal een erg gelijkend patroon vertonen, maar de nauwkeurigheid van de metingen laat niet toe het onderscheid tussen deze twee met zekerheid te maken.

Anderzijds hebben we ook een specimen in een oventje verhit tot 500°C gedurende een half uur. De morfologie van de tweelingen is hier blijkbaar anders, want in dit geval is het wel mogelijk SAED toe te passen (figuur 5.3). Na het bestuderen van de diffractiepatronen kunnen we besluiten dat de martensietstructuur van $Ni_{25}Ti_{50}Cu_{25}$, verhit tot 500°C , inderdaad de B19-structuur is.



Figuur 5.3: Diffractiebeelden van de martensietfase.

Ook hier kunnen we uit de patronen de roosterparameters halen, met name a , b en c . (cfr. bijlage C.2.1). We komen uit op volgende gemiddelde waarden:

$$a = (3.12 \pm 0.45)\text{\AA} \quad (5.3)$$

$$b = (4.35 \pm 0.11)\text{\AA} \quad (5.4)$$

$$c = (4.39 \pm 0.11)\text{\AA} \quad (5.5)$$

Deze resultaten komen mooi overeen met de literatuurwaarden uit tabel 3.2.

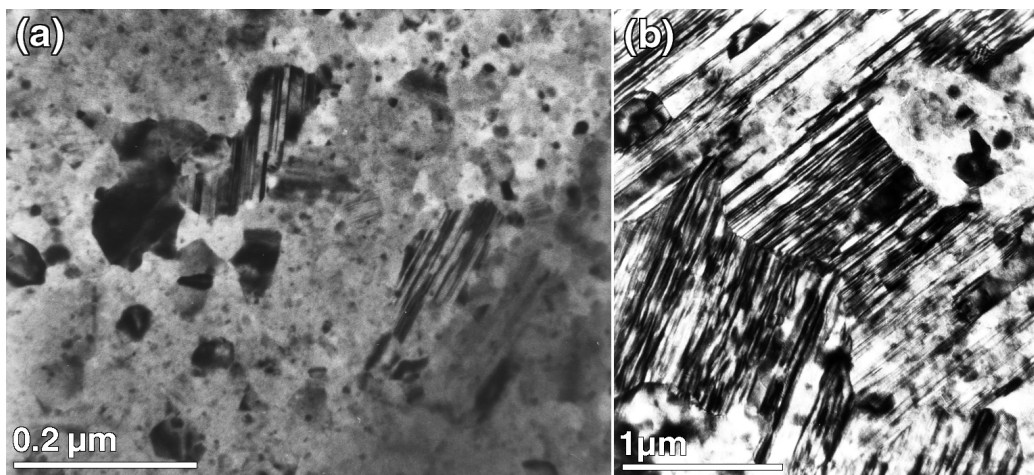
Als spiegelvlakken hebben we inderdaad de vlakken (011) en (111) teruggevonden (zie figuur 5.3), zoals verwacht werd.

5.2 Verhitting tot 700°C

Zoals we in sectie 4.2 gezien hebben, zal $\text{Ni}_{25}\text{Ti}_{50}\text{Cu}_{25}$ precipiteren rond 600°C, met als precipitaten een mengsel van $\text{Ni}_{7.5}\text{Ti}_{38.1}\text{Cu}_{54.3}$. We zullen zien dat dit serieuze veranderingen tot gevolg heeft.

5.2.1 Transformatietemperatuur

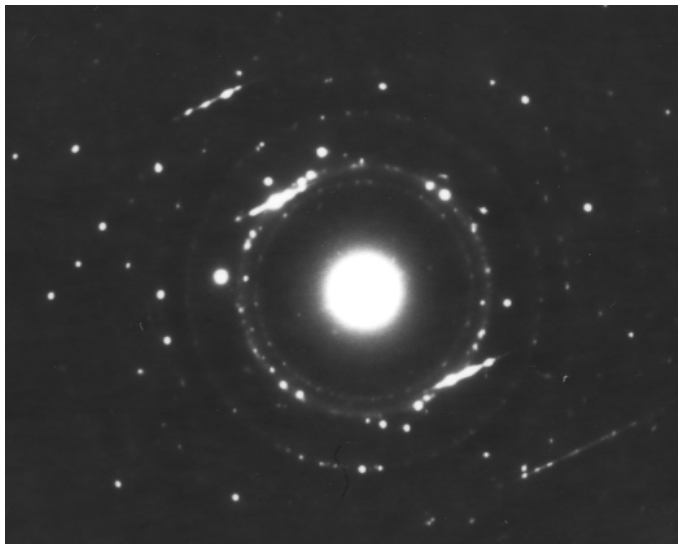
Zoals we in figuur 3.1 kunnen zien, liggen de transformatietemperaturen beneden 80°C. Opmerkelijk is dat we reeds martensitische plaatjes hebben waargenomen boven 300°C tijdens het afkoelen van specimens die opgewarmd werden tot zo'n 700°C (zie figuur 5.4)! In de figuur is het linkerplaatje (a) een foto van tweelingen bij 293°C; plaatje (b) stelt tweelingen bij kamertemperatuur voor. De dimensie van de plaatjes varieert.



Figuur 5.4: Martensitische plaatjes in een preparaat behandeld tot 700°C.

Om ons ervan te vergewissen dat we inderdaad bij zo'n hoge temperatuur met tweelingen te maken hebben, moeten we diffractiepatronen onderzoeken. Omdat de waargenomen tweelingen bij hoge temperatuur vrij klein zijn, zijn met SAED de martensietplaatjes niet afzonderbaar met een apertuur. In figuur 5.5 zijn daarom ook andere reflecties aanwezig die niet bij het gebied

uit figuur 5.4(a) horen, maar er zijn duidelijk *streaks* (strepen) te zien, die wijzen op een langperiodische structuur en dus mogelijk op tweelingvorming. Een bijkomend argument voor tweelingvorming zijn de franjes: de franjes die we waarnemen in helveld beeld zijn contrastrijk, hetgeen bij stapelfouten niet het geval is.

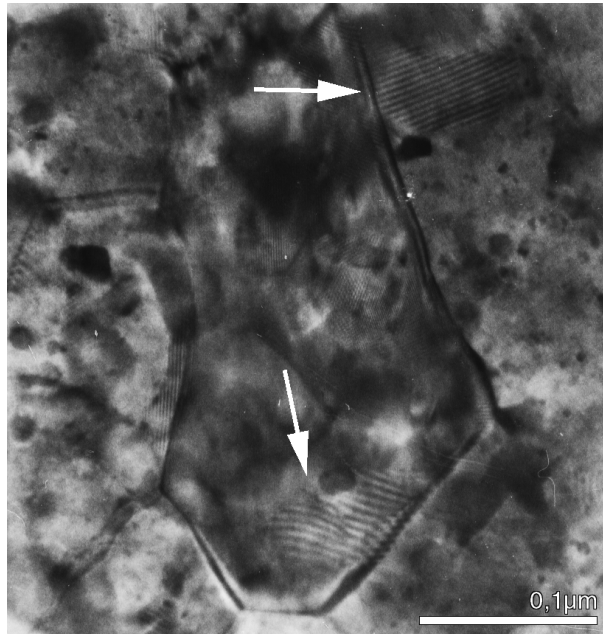


Figuur 5.5: Diffractiepatroon bij 293°C, na verhitting tot 700°C.

Even terloops vermelden we het fenomeen van de Moiré-franjes, die we ook regelmatig in de beelden terugvinden. Moiré-franjes (figuur 5.6) kunnen gevormd worden door de interferentie van twee kristalroosters met bijna gelijke periodiciteit. We zouden geneigd kunnen zijn dit franjepatroon te aanzien als tweelingen, maar het zorgvuldig bekijken van zo'n patroon, evenals van diffractiebeelden, lost dit interpretatieprobleem op.

We moeten wel vermelden dat we niet in staat zijn geweest de transformatie visueel waar te nemen. Er zijn een tiental pogingen ondernomen, maar de transformatie gebeurt snel en was blijkbaar steeds enkel zichtbaar op de plaatsen waar we niet waren aan het kijken. Het vastleggen van de faseovergang zou een mooi beeld kunnen geven van het groeien van de martensiet binnen een kristalkorrel.

De verklaring voor de hoge transformatietemperatuur is mogelijk de volgende: door de vorming van precipitaten ontstaan er interne spanningen, omdat de gevormde structuren niet meer in de originele matrix passen. Daardoor zal de martensitische transformatie niet meer plaatsgrijpen (of nog slechts gedeeltelijk) ten gevolge van een temperatuurwijziging, maar zal de druk die



Figuur 5.6: Moiré-franjes in het helveld beeld.

de precipitaten uitoefenen ervoor zorgen dat het materiaal transformeert.²

5.2.2 Martensietfase

Het bepalen van de kristalstructuur van de martensiet voor het materiaal dat werd verhit tot 700°C, bleek niet vanzelfsprekend te zijn. Figuur 5.7 zullen we eens onder de loep nemen.

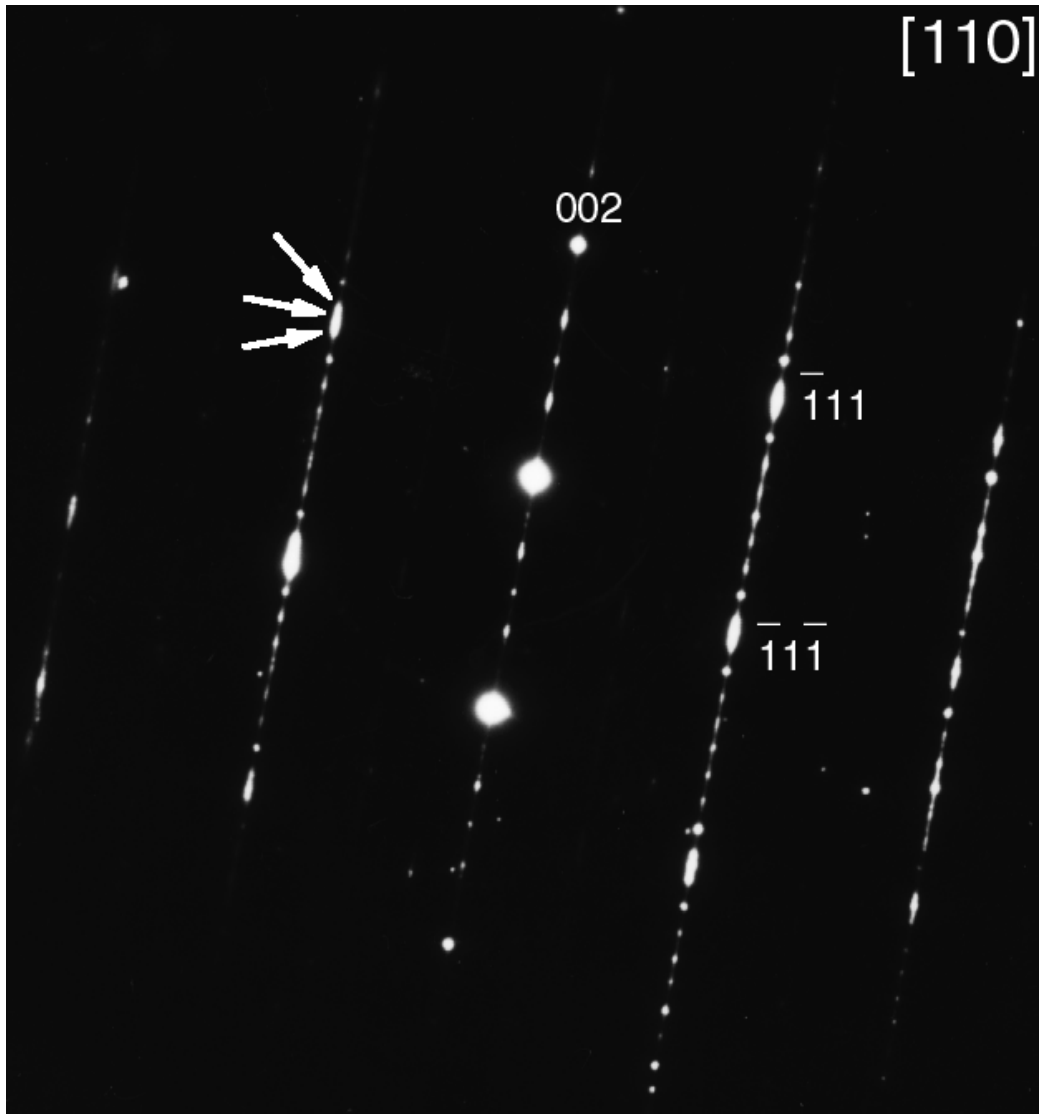
Allereerst is het belangrijk om weten dat we hier te maken hebben met preparaten waarin precipitatie heeft plaatsgevonden. De samenstelling van de precipitaten was ruwweg TiCu (sectie 4.2). De martensietplaatjes bestaan uit de volgende (gemiddelde) samenstelling (cfr. bijlage A.3):

$$\text{Ni: 41.5 \% ; Ti: 50.3 \% ; Cu: 8.3 \%} \quad (5.6)$$

We stellen dus vast dat na precipitatie de martensiet voornamelijk uit titaan en nikkel bestaat.

Als de samenstelling $\text{Ni}_{41.5}\text{Ti}_{50.3}\text{Cu}_{8.3}$ is, dan lijkt het logisch om het materiaal te bestuderen als een legering met 8 % Cu in plaats van de originele

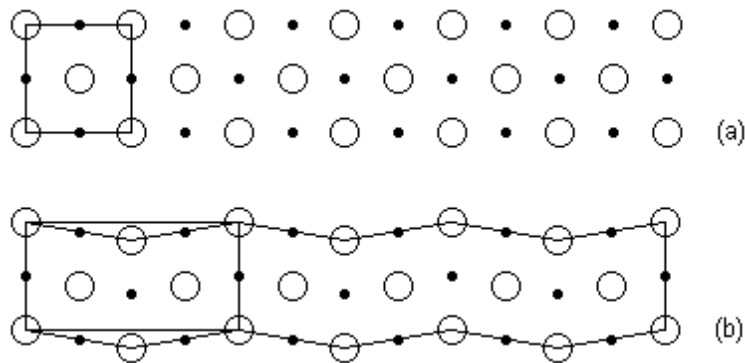
²Het superelastische effect van sommige materialen werkt ook t.g.v. een druk.



Figuur 5.7: Diffractiepatroon van de martensiet, na verhitting tot 700°C.

25 %. Zoals in hoofdstuk 3 besproken werd, moeten we dan een monokliene B19' en een orthorombische B19 (die al dan niet reeds bij kamertemperatuur is getransformeerd tot een B19') structuur verwachten.

Wat zien we in deze figuur? Er zijn een aantal spots te zien, evenals een groot aantal superreflecties in een welbepaalde vlakkenrichting. Deze extra spots geven de aanwezigheid van een superrooster aan. Dit wil zeggen dat we bijvoorbeeld een orthorombisch rooster hebben dat onderhevig is aan tweelingvorming zodat de eenheidscel, die translatiesymmetrisch is, groter wordt dan de eenheidscel van het orthorombische rooster. In figuur 5.8 is een twee-dimensionale schets gegeven van een willekeurige eenheidscel, die in (b) een $2\bar{2}$ -stapeling ondergaat. De eenheidscel verdubbelt dan, wat in het diffractiepatroon voor extra spots zorgt.



Figuur 5.8: Schets van een superrooster.

Wanneer de stapeling niet constant is maar eerder willekeurig, dan zullen de spots uitsmeren tot strepen (*streaks*). Dit is hier gedeeltelijk het geval.

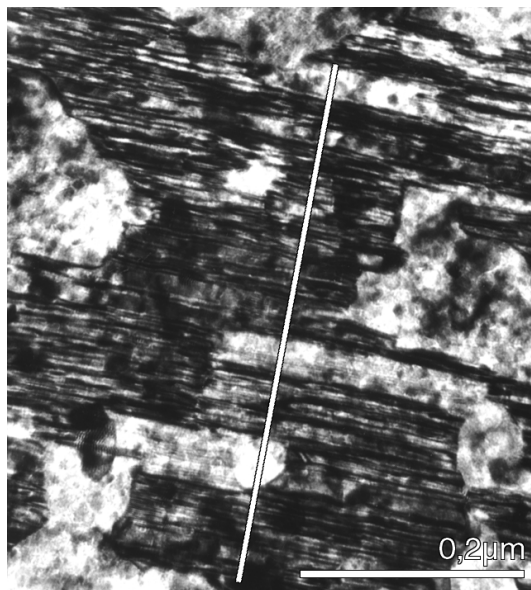
Het quasi-langperiodisch zijn van de stapelingen is ook in de reële ruimte waarneembaar. De witte lijn in figuur 5.9 komt overeen met de $\{001\}$ -as in het diffractiepatroon en duidt de richting van de stapeling aan, dus loodrecht hierop liggen de vlakken waaraan de tweelingvorming gebeurt. Zoals is te zien, is de stapeling van de tweelingvlakken niet perfect periodisch, met *streaks* tot gevolg in het diffractiepatroon.

We hebben het diffractiepatroon geïdentificeerd als een $[110]$ -zoneas van een orthorombische structuur met volgende (gemiddelde) roosterparameters (cfr. bijlage C.2.2):

$$a = (2.66 \pm 0.07)\text{Å} \quad (5.7)$$

$$b = (3.99 \pm 0.07)\text{Å} \quad (5.8)$$

$$c = (4.18 \pm 0.07)\text{Å} \quad (5.9)$$



Figuur 5.9: De oorzaak van de streaks uit fig. 5.7 in de reële ruimte.

Deze resultaten zijn kleiner dan de literatuurwaarden uit tabel 3.2. Dit is waarschijnlijk te wijten aan de uitlijning.³

In figuur 5.7 bestaan de vlekken die te zien zijn op de $\{111\}$ -posities uit drie spots, waarvan de middelste spot bij het orthorombische rooster hoort. De andere twee spots behoren waarschijnlijk tot een monokliene structuur, die gespiegeld is ten opzichte van het (001)-vlak. Een orthorombische structuur die spiegelt om een (001)-vlak is onwaarschijnlijk, maar voor een monoklien rooster is het mogelijk.⁴

Wat hier gebeurt is mogelijk een transformatie van de kubische structuur naar de orthorombische B19, die op haar beurt verder transformeert naar de B19'-structuur.

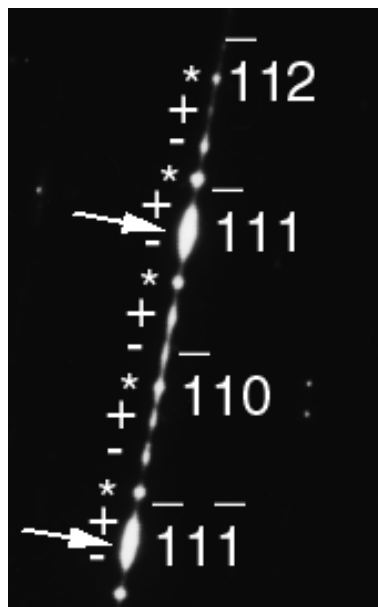
Laten we even de superreflecties van naderbij bekijken. Op de (001)-positie bevindt zich een spot die normaal gezien aanwezig is. Verder (we bekijken momenteel de (001)-as) zien we nog twee spots die de roostervector van (000) naar (002) in drie delen. Dit wijst op een superstructuur met een roosterparameter c die drie maal groter is dan de c -parameter van B19. We vermoeden dus dat er hier een 3-3-stapelings heeft plaatsgevonden.⁵

³Door te vermenigvuldigen met een factor 1.09 verkrijgen we de literatuurwaarden. Dit zullen we niet doen omdat de absolute waarden van de parameters hier niet zo belangrijk zijn.

⁴In [29] wordt twinning t.o.v. het vlak (001) vermeld.

⁵In principe zijn 4-2- of zelfs 5-1-stapelings mogelijk, maar door de hoge symmetrie

Bekijken we nu de andere strepenpatronen in detail (figuur 5.10). De B19'-spots hebben telkens op 1/3 afstand superreflecties (+ en - op de figuur). Ook tussen de spots van de vlakken ($\bar{1}12$) en ($\bar{1}10$) zijn er twee extra reflecties te zien (* op de figuur). Merk op dat de ($\bar{1}10$)-reflectie niet aanwezig zou mogen zijn. Deze aanwezigheid kan te wijten zijn aan meervoudige diffractie. De afstand tussen de spots ($\bar{1}11$) en ($\bar{1}\bar{1}\bar{1}$) van de B19 (aangeduid met pijltjes) wordt niet opgedeeld in drie gelijke stukken door superspots.



Figuur 5.10: Detailweergave uit fig. 5.7.

Met de beschikbare diffractiepatronen is het niet mogelijk om tot een zeker besluit te komen. Wel kunnen we suggereren dat $\text{Ni}_{25}\text{Ti}_{50}\text{Cu}_{25}$ na verhitting tot boven 600°C precipiteert en, tijdens het afkoelen, bij een redelijk hoge temperatuur (300°C) transformeert tot een orthorombische en monokliene structuur. Stellen we dat de roosterparameters constant blijven⁶, dan hebben we te maken met B19'-kristallen met $\beta = 92^\circ$ à 93° die rond het vlak (001) spiegelen.

We wensen hier eveneens op te merken dat ook bij de precipitaten (sectie 4.2) waarschijnlijk een verdrievoudigde eenheidscel aanwezig is. De (110)-vlakkenrichtingen worden verdeeld in drie door middel van superreflecties.

bij de drie spots aan de (111)-reflecties is het waarschijnlijker dat we met een 3-3-stapeling te maken hebben.

⁶We verwachten dat ze in werkelijkheid ook slechts lichtjes zullen veranderen.

In het B19-assenstelsel komt dit overeen met een (001)-vlakkenrichting.⁷ De kans is groot dat het ene (de precipitaten) gerelateerd kan worden aan het andere (de 3-3-stapeling). Om hier klaarheid in te scheppen, hebben we meer diffractiepatronen nodig in verschillende oriëntaties en vooral patronen waardoor we een duidelijk onderscheid kunnen maken tussen de verschillende structuren. Hier hebben we minstens drie patronen (B19, B19' en B19' gespiegeld) en misschien ook nog reflecties die afkomstig zijn van de precipitaten.

⁷Met behulp van de Bainmatrix op p. 32 krijgen we:
$$\begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & \frac{1}{2} & \frac{1}{2} \\ 0 & -\frac{1}{2} & \frac{1}{2} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \bar{1} \\ 1 \\ 0 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ 1 \end{pmatrix}.$$
 Vlak $(\bar{1}10)_{B2}$ komt dus overeen met vlak $(001)_{B19}$.

Besluit

In de eerste hoofdstukken hebben we een beeld geschetst van vormgeheugenlegeringen en de theorie die de martensitische transformatie beschrijft, alsook hebben we uitgelegd welke technieken toegepast werden voor deze thesis.

In het derde hoofdstuk werd een overzicht gegeven van het effect van koper in de samenstelling $\text{Ni}_{50-x}\text{Ti}_{50}\text{Cu}_x$. De door ons onderzochte legering $\text{Ni}_{25}\text{Ti}_{50}\text{Cu}_{25}$ werd iets gedetailleerder behandeld. EDX-metingen tonen aan dat het bestudeerde materiaal $\text{Ni}_{25.2}\text{Ti}_{51.2}\text{Cu}_{23.6}$ (vgl. (3.1)) is.

Het onderzoek zelf werd opgesplitst in twee hoofdstukken.

Eenzijds hebben we de kristallisatie rond 480°C (vgl. (4.1)) en de precipitatie rond 600°C (vgl. (4.4)) in het materiaal waargenomen. Er zijn een aantal aanwijzingen voor een tetragonale structuur, mogelijk met een c -parameter die verdrievoudigd is. Maar hier kunnen we nog geen uitsluitsel over geven. De scheikundige samenstelling van de precipitaten is $\text{Ni}_{7.5}\text{Ti}_{38.1}\text{Cu}_{54.3}$ (vgl. (4.3)).

Anderzijds hebben we de martensitische transformatie bestudeerd. In de austenietfase hebben we te maken met kristalkorrels met dimensies van de orde van μm die de kubische B2-structuur hebben met roosterparameter $a = 3.13 \text{ \AA}$ (vgl. (5.1)). Ook bij preparaten die reeds vóór het opwarmen kristallijn waren, tijdens het in-situ verhitten en bij kubische gebiedjes in de geprecipiteerde specimens hebben we de kubische structuur teruggevonden met als roosterparameter respectievelijk $a = 3.14 \text{ \AA}$ (vgl. (5.2)), $a = 3.08 \text{ \AA}$ (vgl. (4.2)) en $a = 3.07 \text{ \AA}$ (vgl. (4.5)).

De martensitische transformatie vindt plaats tussen 53°C en 33°C voor de materialen opgewarmd tot 500°C . De geprecipiteerde specimens transformeren boven 300°C . Deze temperatuur is veel hoger dan verwacht werd. Een mogelijke oorzaak is de druk van de precipitaten op de samenstelling die zal transformeren, die M_s drastisch verhoogt. Bij kamertemperatuur zijn in beide gevallen nog austenietkristallen waargenomen.

In de martensietfase is de kristalstructuur veranderd in een orthorombische B19 met als roosterparameters $a = 3.12 \text{ \AA}$, $b = 4.35 \text{ \AA}$ en $c =$

4.39 Å (vgl. (5.3), (5.4) en (5.5)) voor specimens verwarmd tot 500°C. Het materiaal dat verhit werd tot 700°C transformeert ook in B19 met $a = 2.66$ Å, $b = 3.90$ Å en $c = 4.18$ Å (vgl. (5.7), (5.8) en (5.9)). Er zijn eveneens aanwijzingen dat de monokliene B19' wordt gevormd en dat het metaal een 3-3-stapeling heeft ondergaan. De chemische samenstelling van de martensietplaatjes is $\text{Ni}_{41.5}\text{Ti}_{50.3}\text{Cu}_{8.3}$ (vgl. (3.1)).

Bijlage A

Samenstelling van het amorfe materiaal, de precipitaten en de martensiet

A.1 Samenstelling van het amorfe materiaal

Zie sectie 3.2.1, pagina 31.

Volgende tabel geeft de chemische samenstelling van het amorfe materiaal, gemeten met behulp van EDX. De getallen zijn steeds (atoom)procenten, D.T. staat voor deadtime. De laatste rij geeft het (rekenkundig) gemiddelde. Zoals aangegeven in sectie 3.2.1, zijn de vermelde meetfouten té optimistisch. De metingen werden uitgevoerd wanneer het materiaal nog niet verhit was, dus in amorfe toestand.

Ni	Ti	Cu	D.T.
25.69	52.70	21.61	28
25.46	52.08	22.46	28
25.51	52.22	22.28	30
25.47	51.50	23.03	33
25.12	51.39	23.48	38
25.25	50.97	23.78	43
25.23	51.00	23.77	46
24.43	52.87	22.70	30
25.15	50.91	23.94	40
25.28	50.96	23.75	40
25.41	50.61	23.89	40
25.94	50.49	23.57	38
25.75	50.33	23.92	36
23.48	50.18	26.34	27
24.81	50.18	25.01	35
25.20 ± 0.16	51.23 ± 0.23	23.58 ± 0.29	35.47 ± 1.53

A.2 Samenstelling van de precipitaten

Zie sectie 4.2, pagina 41.

Volgende tabel geeft de samenstelling van de precipitaten, gemeten bij kamertemperatuur met behulp van EDX. De getallen zijn steeds (atoom)procenten, D.T. staat voor deadtime. De laatste rij geeft het (rekenkundig) gemiddelde.

Ni	Ti	Cu	D.T.
13.58	35.66	50.76	19
9.80	39.34	50.86	18
4.95	41.56	53.48	17
10.88	42.62	46.50	17
11.49	36.81	51.71	22
4.11	50.30	45.59	20
5.82	30.31	63.87	25
3.65	29.45	66.90	26
3.47	37.91	58.63	33
7.53 ± 1.30	38.11 ± 2.12	54.26 ± 2.47	21.89 ± 1.77

A.3 Samenstelling van de martensiet, na verhitting tot $700^{\circ}C$

Zie sectie 5.2.2, pagina 51.

Volgende tabel geeft de samenstelling van de martensietplaatjes, wanneer het specimen verhit werd tot boven $700^{\circ}C$, gemeten met behulp van EDX. De getallen zijn steeds (atoom)procenten, D.T. staat voor deadtime. De laatste rij geeft het (rekenkundig) gemiddelde. Zoals aangegeven in sectie 3.2.1, zijn de vermelde meetfouten té optimistisch.

Ni	Ti	Cu	D.T.
40.80	52.90	6.30	18
37.46	55.83	6.71	17
37.28	48.88	13.84	22
42.14	49.67	8.18	23
40.20	50.87	8.94	20
44.08	48.25	7.67	23
45.57	47.68	6.76	24
40.67	49.82	9.51	44
44.15	48.87	6.95	33
41.45 ± 1.00	50.31 ± 0.86	8.32 ± 0.78	24.89 ± 2.84

Bijlage B

Kristallisatie en precipitatie

B.1 Kristallisatietemperatuur

Zie sectie 4.1, pagina 37.

Volgende tabel bevat een kolom met kristallisatietemperaturen en een kolom met kristallisatiestromen. De laatste regel geeft het (rekenkundig) gemiddelde weer.

T_k (°C)	I_k (mA)
457	404
436	389
440	388
444	378
489	400
509	413
501	410
502	403
506	400
476	398

B.2 Precipitatie temperatuur

Zie sectie 4.2, pagina 41.

Volgende tabel bevat een kolom met precipitatie temperaturen en een kolom met precipitatiestromen. De laatste regel geeft het (rekenkundig) gemiddelde weer.

T_p (°C)	I_p (mA)
581	461
564	430
530	422
655	476
648	465
596	451

Bijlage C

Roosterparameters

C.1 Roosterparameter van de B2-structuur

C.1.1 Ná verhitting

Gemeten in preparaten verhit tot 500°C

Zie sectie 5.1.2, pagina 45.

In de volgende tabel staan een aantal gemeten reciproke roostervectoren, het vlak dat ze vertegenwoordigen (de Miller-indices), de cameraconstante C^1 , en de meetfouten.

(h k l)	R (mm)	C (mmÅ)	δR (mm)	δC (mmÅ)
1 1 0	7.7	17.05	0.2	0.28
1 1 0	7.8	17.05	0.2	0.28
2 0 0	10.8	17.05	0.2	0.28
1 2 1	13.4	17.05	0.2	0.28
0 2 0	10.9	17.05	0.2	0.28
1 1 0	7.7	17.05	0.2	0.28
1 1 2	18.9	24.30	0.2	0.25

Na enig rekenwerk krijgen we uiteindelijk voor de roosterparameter a :

$$a = (3.134 \pm 0.027) \text{Å}$$

De fout die hierbij vermeld staat, is puur statistisch gekomen. Indien we systematische fouten in rekening brengen, is het evenwel realistischer om een

¹ $C = \lambda L = Rd$, met λ de golflengte van de elektronen, L de camerallengte, R de gemeten roostervector en d de vlaksafstand.

fout van 1 à 2 % te nemen (0.063 Å). Het materiaal was vaak geplooid, vooral aan de randen (zie ook pagina 37), wat ervoor kan zorgen dat de uitlijning niet meer ideaal is. Schatten welk effect dit heeft op de meetnauwkeurigheid is niet vanzelfsprekend. Vandaar dat de fout veiligheidshalve vergroot wordt tot enkele procenten.

Gemeten in preparaten verhit tot 700°C

Zie sectie 4.2, pagina 42.

In de volgende tabel staan een aantal gemeten reciproke roostervectoren, het vlak dat ze vertegenwoordigen (de Miller-indices), de cameraconstante C , en de meetfouten.

(h k l)	R (mm)	C (mmÅ)	δR (mm)	δC (mmÅ)
1 1 0	7.7	17.05	0.2	0.28
0 2 0	11.1	17.05	0.2	0.28
1 1 0	7.7	17.05	0.2	0.28
0 2 0	11.1	17.05	0.2	0.28
1 1 0	7.8	17.05	0.2	0.28
0 2 0	11.0	17.05	0.2	0.28
1 1 0	8.0	17.05	0.2	0.28
$\bar{2}$ 1 $\bar{1}$	13.6	17.05	0.2	0.28
1 1 0	7.9	17.05	0.2	0.28
$\bar{2}$ 1 $\bar{1}$	13.8	17.05	0.2	0.28

Na enig rekenwerk krijgen we uiteindelijk voor de roosterparameter a :

$$a = (3.072 \pm 0.025) \text{Å}$$

De fout die hierbij vermeld staat, is puur statistisch bekomen. Het is evenwel realistischer om een fout van 1 à 2 % te nemen (0.061 Å).

C.1.2 Tijdens verhitting

Zie sectie 4.1, pagina 37.

In de volgende tabel staan een aantal gemeten reciproke roostervectoren, het vlak dat ze vertegenwoordigen (de Miller-indices), de cameraconstante C , en de meetfouten.

(h k l)	R (mm)	C (mmÅ)	δR (mm)	δC (mmÅ)
1 1 0	15.3	34.40	0.2	0.30
1 1 0	16.0	34.40	0.2	0.30
1 0 0	11.0	34.40	0.2	0.30
1 1 0	7.7	17.05	0.2	0.28
0 2 0	11.0	17.05	0.2	0.28
1 1 0	7.9	17.05	0.2	0.28
3 1 2	21.2	17.05	0.2	0.28
1 1 0	8.0	17.05	0.2	0.28
2 1 1	13.8	17.05	0.2	0.28

Na enig rekenwerk krijgen we uiteindelijk voor de roosterparameter a :

$$a = (3.079 \pm 0.021) \text{Å}$$

De fout die hierbij vermeld staat, is puur statistisch bekomen. Het is evenwel realistischer om een fout van 1 à 2 % te nemen (0.062 Å).

C.1.3 Vóór verhitting

Zie sectie 5.1.2, pagina 46.

Volgende waarden werden bekomen uit diffractiepatronen van preparaten die reeds kristallijn waren vooraleer ze verhit werden.

In de volgende tabel staan een aantal gemeten reciproke roostervectoren, het vlak dat ze vertegenwoordigen (de Miller-indices), de cameraconstante C , en de meetfouten.

(h k l)	R (mm)	C (mmÅ)	δR (mm)	δC (mmÅ)
2 $\bar{1}$ 1	19.3	24.30	0.2	0.25
1 1 0	10.9	24.30	0.2	0.25
1 0 $\bar{1}$	10.9	24.30	0.2	0.25
0 1 1	11.0	24.30	0.2	0.25
1 1 0	10.8	24.30	0.2	0.25
1 $\bar{2}$ 1	18.7	24.30	0.2	0.25
2 $\bar{1}$ 1	18.9	24.30	0.2	0.25

Na enig rekenwerk krijgen we uiteindelijk voor de roosterparameter a :

$$a = (3.143 \pm 0.021) \text{Å}$$

De fout die hierbij vermeld staat, is puur statistisch bekomen. Het is evenwel realistischer om een fout van 1 à 2 % te nemen (0.063 Å).

C.2 Roosterparameters van de B19-structuur

C.2.1 Na verhitting tot 500°C

Zie sectie 5.1.4, pagina 47.

In de volgende tabel staan een aantal gemeten reciproke roostervectoren, het vlak dat ze vertegenwoordigen (de Miller-indices), de cameraconstante C , en de meetfouten.

(h k l)	R (mm)	C (mmÅ)	δR (mm)	δC (mmÅ)
1 $\bar{1}$ $\bar{1}$	11.1	24.30	0.2	0.25
1 1 $\bar{3}$	19.2	17.05	0.2	0.28
0 2 $\bar{2}$	15.8	24.30	0.2	0.25
0 2 0	7.8	17.05	0.2	0.28

Na enig rekenwerk krijgen we voor de roosterparameters a , b en c :

$$a = (3.12 \pm 0.45)\text{Å}$$

$$b = (4.35 \pm 0.11)\text{Å}$$

$$c = (4.39 \pm 0.11)\text{Å}$$

C.2.2 Na verhitting tot 700°C

Zie sectie 5.2.2, pagina 53.

In de volgende tabel staan een aantal gemeten reciproke roostervectoren, het vlak dat ze vertegenwoordigen (de Miller-indices), de cameraconstante C , en de meetfouten.

(h k l)	R (mm)	C (mmÅ)	δR (mm)	δC (mmÅ)
0 2 0	11.8	24.30	0.2	0.25
2 0 0	19.1	24.30	0.2	0.25
0 0 2	8.2	17.05	0.2	0.28
$\bar{1}$ 1 $\bar{1}$	8.8	17.05	0.2	0.28
$\bar{1}$ 1 1	8.7	17.05	0.2	0.28
$\bar{1}$ 1 1	12.4	24.30	0.2	0.25
0 0 2	11.6	24.30	0.2	0.25

Na enig rekenwerk krijgen we voor de roosterparameters a , b en c :

$$a = (2.655 \pm 0.070)\text{Å}$$

$$b = (3.989 \pm 0.066)\text{Å}$$

$$c = (4.180 \pm 0.069)\text{Å}$$

a en b zijn afkomstig uit een ander diffractiepatroon en werden geschaald ten opzichte van de c -parameter, zodat de onderlinge verhoudingen overeenkomen met die van de literatuurwaarden. Dit is nodig om waarheidsgetrouwe simulaties te kunnen verrichten en om andere problemen, zoals $b > c$ te omzeilen. Dit alles wil zeggen dat de preparaten bij de verschillende diffractiepatronen op een iets andere hoogte stonden ten opzichte van de tillas en dat dit op deze manier gecorrigeerd werd.

Behouden we de gemeten waarden, dan krijgen we:

$$a = (2.545 \pm 0.037)\text{\AA}$$

$$b = (4.119 \pm 0.082)\text{\AA}$$

$$c = (4.180 \pm 0.069)\text{\AA}$$

Indien we nu a en c gebruiken in de patronen van c , dan kunnen we b berekenen, en dit zal $b = (4.450 \pm 0.35)\text{\AA}$ geven. Houden we rekening met de fout op deze waarde, dan kan $b < c$ en kan b tevens gelijkgesteld worden aan $b = 4.119 \text{\AA}$, maar de eerste aanpak geeft beter hanteerbare resultaten.

Bibliografie

- [1] S.P. Alisova, P.B. Lutsкая, P.B. Budberg, and E.T. Bychkova, *Izvestiya AN SSSR. Ser. Metally* **N3** (1993), no. 221.
- [2] M.B. Babanly, V.A. Lobodyuk, and N.M. Matveeva, *Size Effect in the Martensitic Transformation in TiNiCu Alloys*, *The Physics of Metals and Metallography* **75** (1993), no. 5, 525–530.
- [3] E.C. Bain, *Transactions of the AIME* **70** (1924), no. 25.
- [4] B.A. Bilby and F.C. Frank, *Acta Metallographica* **8** (1960), no. 239.
- [5] J.S. Bowles and J.K. Mackenzie, *Acta Metallographica* **2** (1954), no. 129; 224.
- [6] R. Bullough and B.A. Bilby, *Proceedings of Physical Society*. **B69** (1956), no. 1276.
- [7] R. Castaing, *Application of Electron Beams to Methods of Local Chemical and Crystallographic Analysis*, Ph.D. thesis, Univ. of Paris, 1948.
- [8] L. Chang and D.S. Grummon, *Phase transformations in sputtered thin films of $Ti_x(Ni, Cu)_{1-x}$; II: Displacive transformations*, *Philosophical Magazine A* **76** (1997), no. 1, 191–219.
- [9] J.W. Christian, *J. Inst. Met.* **84** (1955–56), no. 386.
- [10] A.G. Crocker and B.A. Bilby, *Acta Metallographica* **9** (1961), no. 678; 992.
- [11] P. Donner, *Microstructure and phase-transformation in meltspun shape memory alloys*, *Journal de Physique IV* **1** (1991), no. C4, 355–360.
- [12] P. Filip, J. Musialek, and K. Mazanec, *Structure Optimization of TiNi Orthopaedic Implants*, *Journal de Physique IV* **5** (1995), no. C8, 1211–1216.

- [13] P. Fredrickx, *Zelfschikkende martensiet plaatgroepen in Ni-Allegeringen*, UIA, 1999, licentiaatsthesis.
- [14] J-C. Grangé, *SMA's; een geheugen van metaal*, EOS (1996), 18–23.
- [15] K. Halter, *SMA Household-Applications from Superelastic Tooth Brush to Fully Automated Cat's Toilet*, Journal de Physique IV **5** (1995), no. C8, 1235–1239.
- [16] Hansen, *Metallurgy and Metallurgical Engineering Series*, McGraw-Hill, 1958.
- [17] T.C. Isabell, P.E. Fischione, C. O'Keefe, M.U. Guruz, and V.P. Dravid, *Plasma Cleaning and Its Applications for Electron Microscopy*, Microscopy and Microanalysis (1999), 126–135.
- [18] R.D. James and K.F. Hane, *Martensitic transformations and shape-memory materials*, Acta Materialia **48** (2000), no. 1, 197–222.
- [19] M.A. Jaswon and J.A. Wheeler, Acta Crystallographica **1** (1948), no. 216.
- [20] I.Y. Khmelevskaya, E.P. Ryklina, T.V. Morozova, A.P. Unikel, and S.D. Prokoshkin, *Application of Ti-Ni SME Stents for Endosurgery of Blood Vessels and Tubular Structures*, Journal de Physique IV **5** (1995), no. C8, 1217–1222.
- [21] J. Kobayashi, K. Yamauchi, T. Miyashita, I. Ohkata, S. Narumi, and Y. Suzuki, *Recent Activities of Association of Shape Memory Alloys (ASMA) in Japan*, Journal de Physique IV **5** (1995), no. C8, 1159–1163.
- [22] J. Van Landuyt, *Elektronenmicroscopie*, cursus.
- [23] S.G. Larin, A.V. Shelyakov, V.P. Ivanov, and V.V. Sokolovski, *Application of shape memory alloys thin ribbons for fire/heat sensing*, Proceedings of the International Symposium on Shape Memory Alloys, Québec '99.
- [24] R.E. Lee, *Scanning Electron Microscopy and X-ray Microanalysis*, P T R Prentice-Hall, Inc., 1993.
- [25] J.K. Mackenzie and J.S. Bowles, Acta Metallographica **2** (1954), no. 138.
- [26] ———, Acta Metallographica **5** (1957), no. 137.

- [27] T.H. Nam, T. Saburi, Y. Nakata, and K. Shimizu, *Shape Memory Characteristics and Lattice Deformation in Ti-Ni-Cu Alloys*, *Material Transactions* **31** (1990), no. 12, 1050–1056.
- [28] Z. Nishiyama, *Martensitic Transformation*, Academic Press, 1978.
- [29] K. Otsuka and X. Ren, *Recent developments in the research of shape memory alloys*, *Intermetallics* (1999), 511–528.
- [30] H.M. Otte, *Acta Crystallographica* **16** (1963), no. 8.
- [31] D.A. Porter and K.E. Easterling, *Phase Transformations in Metals and Alloys*, Van Nostrand Reinhold, 1988.
- [32] P. Potapov, (nog) niet gepubliceerd, 2000.
- [33] V.G. Pushin, V.V. Kondrat'ev, and V.N. Khachin, *Premartensitic phenomena and martensite transformation*, 1998.
- [34] V.G. Pushin, S.B. Volkova, and N.M. Matveeva, *Structural and Phase Transformations in Quasi-Binary TiNi-TiCu Alloys Rapidly Quenched from the Melt: III. Mechanisms of Crystallization*, *The Physics of Metals and Metallography* **83** (1997), no. 4, 435–443.
- [35] V.G. Pushin, S.B. Volkova, N.M. Matveeva, L.I. Yurchenko, and A.S. Chistyakov, *Structural and Phase Transformations in Quasi-Binary TiNi-TiCu Alloys Rapidly Quenched from the Melt: VI. Martensitic Transformations*, *The Physics of Metals and Metallography* **84** (1997), no. 4, 441–448.
- [36] ———, *Structural and Phase Transformations in Quasi-Binary TiNi-TiCu Alloys Rapidly Quenched from the Melt: V. Effect of Heat Treatment*, *The Physics of Metals and Metallography* **83** (1997), no. 6, 679–683.
- [37] H. Rösner, A.V. Shelyakov, A.M. Glezer, K. Feit, and P. Schloßmacher, *A study of an amorphous-crystalline structured Ti-25Ni-25Cu (at.%) shape memory alloys*, *Materials Science and Engineering* (1999), 733–737.
- [38] H. Rösner, A.V. Shelyakov, A.M. Glezer, and P. Schloßmacher, *A study of plate-like precipitates on the influence of martensitic transformation in $Ti_{50}Ni_{25}Cu_{25}$ shape memory alloys*, *Philosophical Magazine A*, (nog) niet gepubliceerd.

- [39] A.V. Shelyakov, N.M. Matveeva, and S.G. Larin, *Rapidly quenched Ti-Ni based shape memory alloys*, Proceedings of the International Symposium on Shape Memory Alloys, Québec '99.
- [40] C.M. Wayman, *Introduction to the Crystallography of Martensitic Transformations*, The MacMillan Company, 1964.
- [41] M.S. Wechsler, D.S. Lieberman, and T.A. Read, Transactions of the AIME **197** (1953), no. 1503.
- [42] D.B. Williams and C.B. Carter, *Transmission Electron Microscopy*, vol. I, Plenum Press, 1996.
- [43] ———, *Transmission Electron Microscopy*, vol. II, Plenum Press, 1996.
- [44] Z.L. Xie, J. Van Humbeeck, Y. Liu, and L. Delaey, *TEM Study of $Ti_{50}Ni_{25}Cu_{25}$ Melt Spun Ribbons*, Scripta Materialia **37** (1997), no. 3, 363–371.