Mikrostrukturna karakterizacija Cu-Al-Mn-Ni legure s prisjetljivosti oblika

Vuković, Tomislav

Undergraduate thesis / Završni rad

2017

Degree Grantor / Ustanova koja je dodijelila akademski / stručni stupanj: **University of Zagreb, Faculty of Metallurgy / Sveučilište u Zagrebu, Metalurški fakultet**

Permanent link / Trajna poveznica: https://urn.nsk.hr/urn:nbn:hr:115:388446

Rights / Prava: In copyright / Zaštićeno autorskim pravom.

Download date / Datum preuzimanja: **2024-03-29**

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU METALURŠKI FAKULTET
UNIVERSITY OF ZAGREB FACULTY OF METALLURGY
SISAK

Repository / Repozitorij:

Repository of Faculty of Metallurgy University of Zagreb - Repository of Faculty of Metallurgy University of Zagreb

zir.nsk.hr

dabar
DIGITALNI AKADEMSKI ARHIVI I REPOZITORIJI

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
METALURŠKI FAKULTET

Tomislav Vuković

ZAVRŠNI RAD

Sisak, rujan 2017.

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
METALURŠKI FAKULTET

Tomislav Vuković

MIKROSTRUKTURNA KARAKTERIZACIJA Cu-Al-Mn-Ni LEGURE S PRISJETLJIVOSTI OBLIKA

ZAVRŠNI RAD

Voditelj: izv. prof. dr. sc. Stjepan Kožuh

Članovi Povjerenstva za ocjenu i obranu završnog rada:
Prof. dr. sc. Mirko Gojić- predsjednik
Izv. prof. dr. sc. Stjepan Kožuh- član
Izv. prof. dr. sc. Tamara Holjevac Grgurić- član
Izv. prof. dr. sc. Zoran Glavaš- zamjenski član

Sisak, rujan 2017.

Ovaj je rad financirala Hrvatska zaklada za znanost projektom IP-2014-09-3405.

Zahvaljujem se izv. prof. dr. sc. Stjepanu Kožuhu na voditeljstvu, savjetima, korisnim sugestijama i korekcijama koje sam primjenjivao prilikom izrade završnog rada.

SADRŽAJ

1. UVOD 1

2. TEORIJSKI DIO 3
- 2.1. Legure s prisjetljivosti oblika 3
- 2.2. Martenzitna transformacija 4
  - 2.2.1. Martenzitna transformacija s mikroskopskog stajališta 4
  - 2.2.2. Martenzitna transformacija s makroskopskog sajališta 9
- 2.3. Jednosmjerni i dvosmjerni efekt prisjetljivosti oblika 10
- 2.4. Legure s prisjetljivosti oblika na bazi bakra 11
  - 2.4.1. Cu-Zn-Al legura 12
  - 2.4.2. Cu-Al-Ni legura 12
  - 2.4.3. Cu-Al-Mn legura 13
- 2.5 Primjena legura s prisjetljivosti oblika 14

3. EKSPERIMENTALNI DIO 18
- 3.1. Lijevanje Cu-Al-Mn-Ni legure s prisjetljivosti oblika 18
- 3.2. Mikrostrukturna karakterizacija 20
- 3.3. Ispitivanje tvrdoće 22

4. REZULTATI I DISKUSIJA 23
- 4.1. Rezultati optičke mikroskopije i pretražne elektronske mikroskopije 23
- 4.2. Rezultati ispitivanja tvrdoće 28
- 4.3. Diferencijalna pretražna kalorimetrija 29

5. ZAKLJUČAK 30

6. LITERATURA 31

ŽIVOTOPIS

SAŽETAK

MIKROSTRUKTURNA KARAKTERIZACIJA CuAlMnNi LEGURE S PRISJETLJIVOSTI OBLIKA

U ovom radu analiziran je učinak toplinske obrade na mikrostrukturu i tvrdoću Cu-13Al-2,5Mn-2Ni legure s prisjetljivosti oblika. Ingoti (promjera 8 mm i duljine 15 mm) proizvedeni su procesom taljenja i lijevanja. Taljenje je izvedeno pomoću toplinske energije proizvedene električnim lukom te su ingoti ohlađeni vodom u posebno konstruiranoj bakrenoj anodi, koja je također služila i kao kalup za lijevanje. Uzorci su analizirani u lijevanom te u kaljenom stanju (900 °C /15 min/H_2O). Mikrostrukturna analiza je provedena pomoću optičke mikroskopije (OM), pretražne elektronske mikroskopije (SEM) opremljene uređajem za energetsko disperzijsku spektroskopiju (EDS) te pomoću diferencijalne skenirajuće kalorimetrije (DSC). Preliminarna metalografska analiza ispitivanog ingota potvrdila je da se mikrostruktura sastoji od martenzita u lijevanom i kaljenom stanju. Ispitivanje tvrdoće provedeno je metodom po Vickersu. Tvrdoća ingota Cu-Al-Ni-Mn legure s prisjetljivosti oblika iznosila je 260,5 HV10, a nakon toplinske obrade 285,6 HV10. DSC analizom određene su temperature faznih transformacija (A_s, A_f, M_s, M_f).

Ključne riječi: Cu-Al-Mn-Ni, legura s prisjetljivosti oblika, mikrostruktura, tvrdoća, toplinska obrada

ABSTRACT

MICROSTRUCTURAL CHARACTERIZATION OF CuAlMnNi SHAPE MEMORY ALLOY

In this work the effect of heat treatment on microstructure and hardness of Cu-13Al-2,5Mn-2Ni shape memory alloy was determined. Ingots (8 mm in diameter and 15 mm in length) were produced by melting and casting process. Melting was performed using the heat produced by electric arc and by a water-cooled, specially constructed copper anode that also served as a casting mould. The samples were analysed in as-cast state and in as-quenched state (900 °C/15 min/H_2O). Microstructural analysis was performed by optical microscopy (OM), scanning electron microscopy (SEM) equipped by device for energy dispersive spectroscopy (EDS) and using differential scanning calorimeter (DSC). Preliminary metallographic analysis of investigated ingot confirmed that microstructure was consisted from martensite in both, as-cast and as-quenched state. A hardness measurement was performed by Vickers method. Hardness of Cu-Al-Ni-Mn shape memory alloy ingot was 260.5 HV10, and after heat treatment 285.6 HV10. By DSC analysis the phase transformation temperatures (A_s, A_f, M_s, M_f) were determined.

Keywords: Cu-Al-Mn-Ni, shape memory alloy, microstructure, hardness, heat treatment

1. UVOD

Legure s prisjetljivosti oblika (engl. *shape memory alloy*, SMA) pripadaju vrsti materijala koji imaju sposobnost da "zapamte" ili zadrže svoj prethodni oblik kada se podvrgnu određenom djelovanju, poput termomehaničke i magnetske sile. Legure s prisjetljivosti oblika su privukle značajnu pozornost i interes posljednjih godina u širem smislu zbog svojih jedinstvenih i superiornijih svojstava u odnosu na druge materijale koji se koriste u komercijalne svrhe. Prvu leguru s prisjetljivosti oblika otkrio je Arne Ölander 1932. godine dok je promatrao transformaciju čvrste faze u Au-Cd leguri, gdje je primjetio da se ova legura može plastično deformirati kad je ohlađena na sobnu temperaturu, dok se zagrijana vraća u svoj prvobitni oblik prije deformacije [1].

Kasnije su 1938. godine Greninger i Mooradian promatrali leguru Cu-Zn i leguru Ni-Ti i prvi opisali efekt prisjetljivosti oblika za ove sustave. Temeljni fenomen efekta prisjetljivosti oblika koji je reguliran termoelastičnim ponašanjem martenzitne faze bio je široko opisan deset godina kasnije od strane Kurdjumova i Khandrosa (1949. godine) te također od strane (Changa i Reada 1951. godine) [1].

Slične pojave su opažene i kod drugih legura posebno kod Cu-Al-Ni sustava, te su također privukle pozornost mnogih znanstvenika. Izraz "prisjetljivost oblika" je prvi upotrijebio Vernon 1941. godine, za polimerni zubni materijal. Važnost legura s prisjetljivosti oblika nije prepoznata sve dok William Buehler i Frederick Wang nisu otkrili efekt prisjetljivosti oblika u Ni-Ti leguri (1967. godine), koja je poznata pod nazivom "nitinol" što je izvedenica od elemenata koji čine leguru. Potencijal za komercijalizaciju legura s prisjetljivosti oblika postao je dostupan tek nakon otkrića nitinol legure, koja je jeftinija za proizvodnju, lakša i sigurnija za rukovanje, tj. ima bolja mehanička svojstva u usporedbi s ostalim legurama tog tipa. Nakon ovih otkrića dolazi do znatnog porasta interesa za ove legure i općenito materijale koji imaju sposobnost prisjetljivosti oblika. Posebno je povećan interes u području inženjerstva te u industriji poput zrakoplovne, automobilističke, kemijske (indrustrija polimera) itd. Posebno mjesto ovi materijali zauzimaju u medicini i robotici gdje se koriste za proizvodnju mini aktuatora i mikroelektromehaničkih sustava (MEMS) [1].

Efekt prisjetljivosti oblika legura na bazi bakra temelji se na visokotemperaturnoj β fazi Cu-Al [2]. Za poboljšanje svojstava Cu-Al faze dodaje se mangan i nikal [3], pa je tako uobičajeni sastav Cu-Al-Ni legure 11-14% Al, 3-5% Ni i ostatak otpada na Cu. Međutim, takve Cu-Al-Ni legure su vrlo krhke pri niskim temperaturama ako promatramo njihova mehanička svojstva. Navedena krhkost je povezana s grubozrnatom strkukturom i izlučivanjem γ_2 precipitata [4,5]. Da bi se spriječilo nastajanje navedenog precipitata tj. eutektički raspad $\beta_1 \rightarrow \alpha + \gamma_2$, dodaje se mangan kao legirajući element i time se povećava duktilnost [6].

Prvi komercijalni uspjeh 1969. godine ostvarila je tvrtka “Raychem Corporation”, kada je prezentirala uporabu legure s prisjetljivosti oblika u obliku “Cryofit” cijevne spojnice koju je proizvela za F-14 mlažnjak tvrtke “Grumman Aerospace” namjenjen ratnom zrakoplovstu američke ratne mornarice. Ovakva vrsta spojnice pokazala je visoku pouzdanost legura s prisjetljivosti oblika u visokotlačnim sustavima koji služe za dobavu goriva kod mlaznih motora, što je kasnije potaklo masovnu proizvodnju ovih materijala, s preko milion “Cryofit” cijevnih spojnica u narednim godinama. Od tada je znanstvena zajednica dala na tisuće patenata, ali s time da je popis onih, koji su komercijalno upotrebljivi izuzetno malen. Danas se legure s prisjetljivosti oblika uglavnom koriste u području medicine i ortodoncije, s iznimkama uporabe u optičkoj industriji (okviri za naočale), modnoj industriji, industriji mobilnih telefona itd. Iako je naglasak na medicinsku uporabu ovih legura najznačajniji što se tiče komercijalne uporabe, posljednjih godina zabilježen je porast komercijalne uporabe u inženjerstvu gdje količinski inženjerska uporaba daleko nadmašuje upotrebu legura s prisjetljivosti oblika u medicini [7].

U okviru ovog završnog rada provedena je mikrostrukturna karakterizacija Cu-Al-Mn-Ni legure s prisjetljivosti oblika.

2. TEORIJSKI DIO

2.1. Legure s prisjetljivosti oblika

Legure s prisjetljivosti oblika su jedinstvena vrsta materijala koja ima sposobnost obnavljanja oblika pri povećanju temperature. Povećanje temperature može rezultirati obnavljanjem oblika čak i pod visokim opterećenjem, što rezultira visokom gustoćom energije. Osim toga, pod specifičnim uvjetima, legure s prisjetljivosti oblika mogu apsorbirati i raspršiti mehaničku energiju prolazeći kroz reverzibilnu promjenu histereznog oblika kada se podvrgnu mehaničkom cikličkom opterećenju [8].

Za početak, to su metalne legure s dvije, tri ili čak četiri komponente, s posebnim sastavom. Postoje dvije glavne skupine legura s prisjetljivosti oblika a to su: bakreni materijali- Cu-Al-(Zn, Ni, Be, itd.) te Ni-Ti-X materijali (gdje je X: Fe, Cu, Co, itd.). Ovi materijali nazivaju se "memorijskim" materijalima, što znači da imaju svojstvo "prisjećanja" termomehaničkih tretmana kojima su bili podvrgnuti (vlak, torzija, savijanje itd.). Naime, geometrijski oblik kojega su imali, na visokim i niskim temperaturama, čine dva stanja koja imaju sposobnost "pamćenja". Ovaj efekt je razvijen putem "treninga" tj. opetovanim ponavljanjem istog termodinamičkog opterečenja, bilo da se to odvija u uvjetima povećanog fizičkog ili temperaturnog opterečenja [9].

Sposobnost za "prisjetljivost oblika" leži u faznoj transformaciji između početne faze pod nazivom austenit (A) i nastale faze nazvane martenzit (M). Za legure s prisjetljivosti oblika, ova fazna transformacija je opisana kao termoelastična. To uključuje promjenu kristalne rešetke između faze A, također poznate kao faza "visoke temperature" i faze M, također poznate kao faza "niske temperature". Ova se promjena naziva "martenzitna transformacija" [9].

Legure s prisjetljivosti oblika spadaju u kategoriju takozvanih "adaptivnih" materijala. Ne samo da su korisne kao strukturni elementi, osjetljivi na mehanička svojstva kao što su žilavost; one su također sposobne ispuniti funkcije poput senzornih ili aktuatorskih [9].

Pokretačka sila za martenzitnu transformaciju je razlika u Gibbsovoj slobodnoj energiji faza i može biti inducirana temperaturom ili fizičkom silom, što utječe na promjenu u obliku ovih legura [10].

Legure s prisjetljivosti oblika također posjeduju tzv "superelastičnost" ili "pseudoelastičnost", gdje dolazi do pojave vrlo male sile, nakon djelovanja glavnog opterečenja, koje ima tendenciju vraćanja materijala u prvobitni oblik, kakav je imao prije deformacije i to bez potrebe da se primjeni toplinska obrada. Stoga su ove legure prilično korisne pri djelovanju malih temperatura na njih, jer poprimaju svojstva poput gume, koja se naravno gube kad se materijal ponovno zagrije, pri čemu je povratak materijala u austenitnu fazu ireverzibilan proces [9].

2.2. Martenzitna transformacija

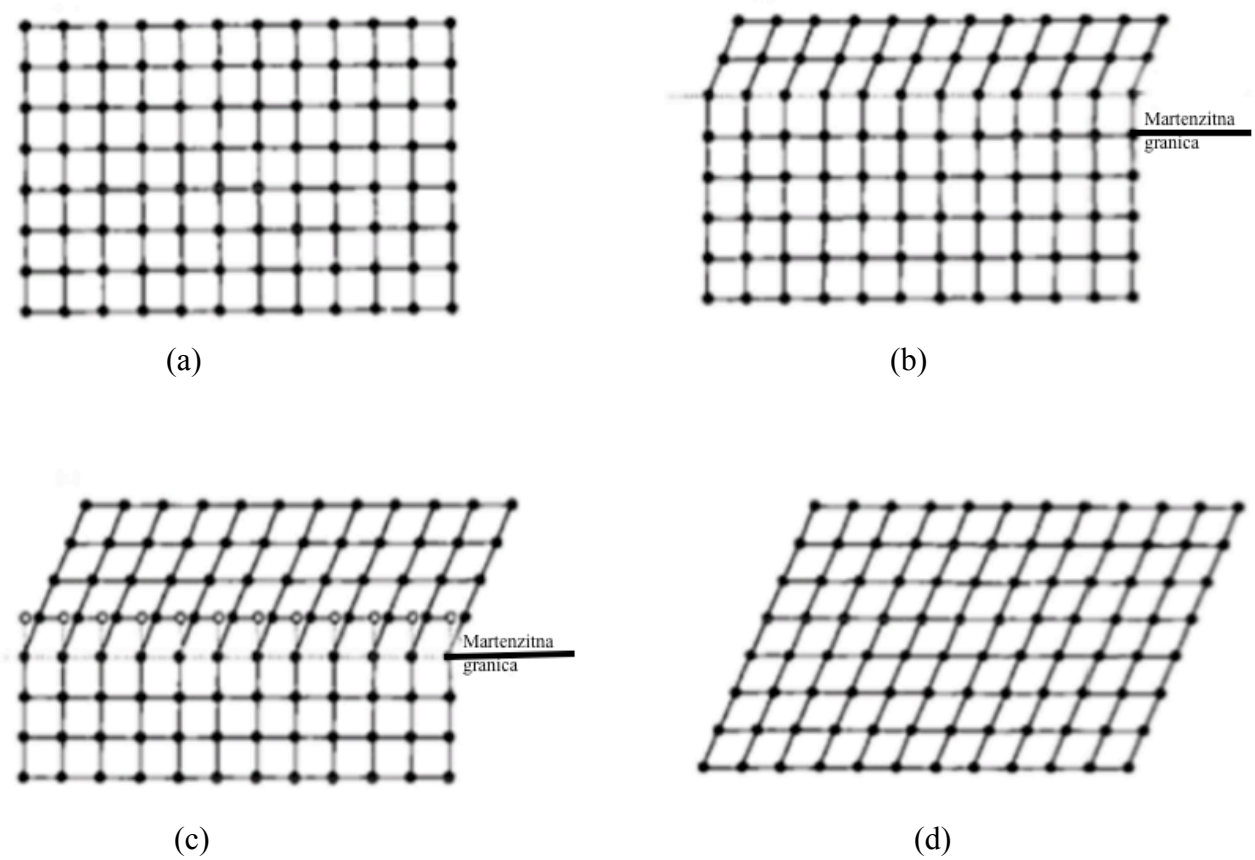
Martenzitna transformacija jedna je od najčešćih transformacija faza koje se javljaju u mnogim sustavima, uključujući metalne, polimerne i keramičke sustave. Ova transformacija je bezdifuzijska tj. dolazi do promjene jedne krute faze u drugu krutu fazu i to pomoću pomaka, iz faze više temperature koja rezultira formiranjem martenzita. Materijal se transformira iz veće kristalografske simetrijske faze (austenitne faze) na niži simetrični martenzit s višestrukim simetrijskim varijantama. Martenzitne transformacije mogu biti termoelastične (nukleacijski nezavisne) ili ne-termoelastične (transformacije ovisne o nukleaciji u obojenim legurama) [10].

Transformacija austenit-martenzit je ujedno i ključna transformacija koja je odgovorna za fizikalno ponašanje legura prisjetljivosti oblika, tj. predstavlja povratni reorijentacijski kristalografski proces između dviju faza koje su energetski stabilne. Do transfomacije dolazi kada se Gibbsova energija martenzita snižava te postaje niža od Gibbsove energije austenita pri temperaturi ispod kritične temperature koja predstavlja termodinamičku temperaturnu ravnotežu. Pri toj temperaturi su Gibbsove energije ovih faza jednake [11].

2.2.1. Martenzitna transformacija s mikroskopskog stajališta

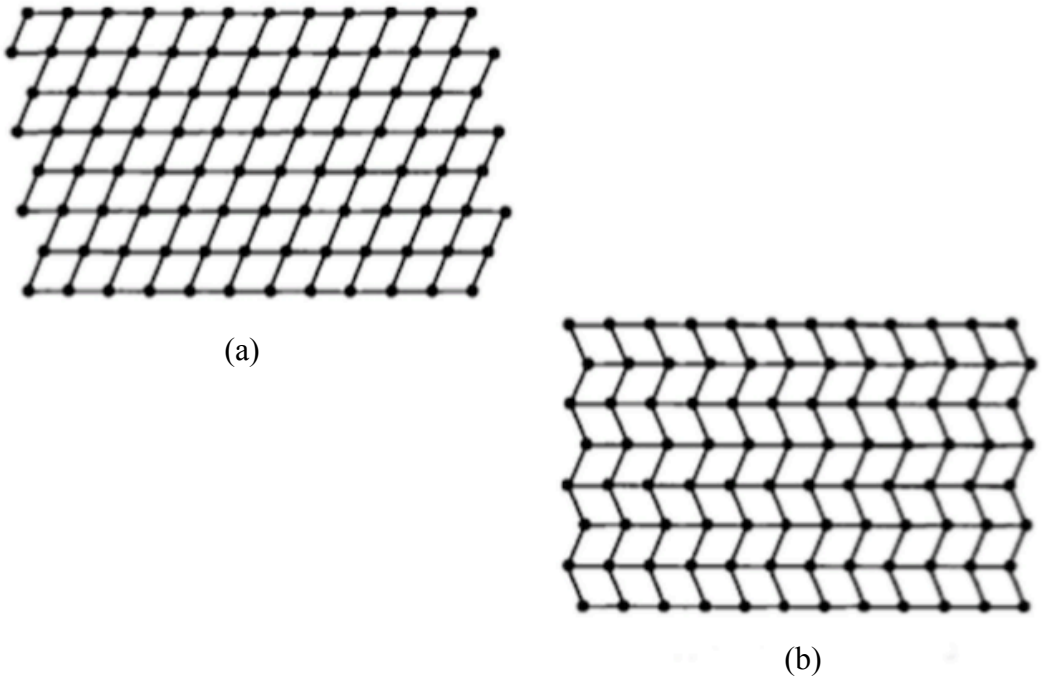
Promjene čvrstog stanja mogu biti difuzijske i displacijske prirode. Promjene difuzijske prirode su one u kojima se neka faza može formirati samo slučajnim premiještanjem atoma na relativno velike udaljenosti, zbog toga što je nova faza drugačijeg kemijskog sastava od izvorišne, tj. one iz koje je formirana. Budući da je potrebna atomska migracija, napredak ove vrste transformacije ovisi o vremenu i temperaturi. Promjene displacijskog karaktera ne zahtijevaju takve komplicirane uvjete (pokretanje atoma na duge relacije u ovisnosti o temperaturi), nego se u takvim slučajevima atomi koopeartivno preuređuju u novu, stabilniju kristalnu strukturu. Važno je napomenuti da promjene stanja pomoću displacije ne zahtjevaju vrijeme, dakle neovisne su o vremenu i mogu se dogoditi u trenu. Martenzitne transformacije displacijskog tipa općenito nastaju nakon hlađenja iz više na nižu temperaturu, tj. nastaju iz početne tzv. "roditeljske" ili izvorišne faze austenita. Iako precizna definicija martenzita nije ustanovljena, izrazi "martenzitno" i "austenitno" su se izvorno trebali odnositi samo na fazne promjene u čeliku, ali je izraz "martenzitni materijal" ipak ustupio mjesto izrazu "martenzitna formacija" zbog same prirode promjena koje se zbivaju u navedenoj fazi [12].

Martenzitne transformacije su transformacije prvog reda, što znači da se toplina oslobađa kada se formira martenzit. Ove promjene su povezane s histereznom transformacijom, a to znači da je to transformacija koja ovisi o temperaturnom rasponu u kojem zajedno postoje austenit i martenzit. Sumirajući dosad navedeno, može se zaključiti da martenzit nastaje nakon hlađenja, s time da je volumni udio martenzita u fazi austenit-martenzit u porastu, te je taj porast neovisan o vremenu. Kristalografski gledano pretvorba od austenita do martenzita, vrlo vjerojatno ide u dvije faze gdje u homogenoj kristalnoj rešetci prvo dolazi do distorzijskog naprezanja (gdje se kristalna rešetka deformira pod određenim kutem), te se zatim javlja invarijantno naprezenje. Iako, kristalografski ove dvije faze mogu biti dosta složene, kvalitativni-dvodimenzionalni pristup navedenoj problematici je sasvim jednostavan. Deformacija kristalne rešetke se sastoji od translacije atoma koji proizvode novu strukturu u odnosu na staru, to se shematski može prikazati slikom 1. Na slici 1a prikazana je austenitna struktura dok je na slici 1b prikazana progresija u martenzitnu strukturu koja se zatim nastavlja na slikama 1c-1d, gdje se može primjetiti da je za promjenu iz jedne u drugu strukturu potreban vrlo mali pomak sloja atoma [12].



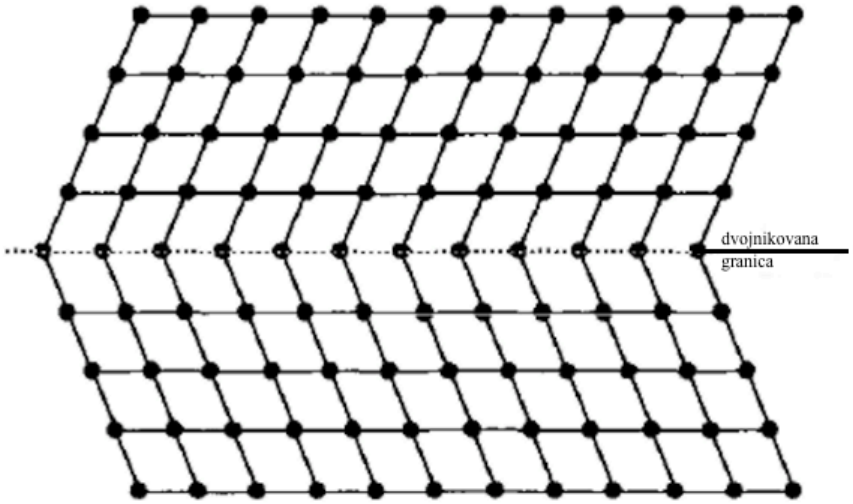
Slika 1. Shematski prikaz transformacije od austenita do martenzita gdje je a) austenitna faza, b) početak nastanka martenzita, c) rast martenzita, d) novonstala martenzitna struktrua [12].

Drugi dio martenzitne transformacije uključuje tzv. invarijantno naprezanje kristalne rešetke. Martenzitna struktura nastala Bainovim naprezanjem ima drugačiji oblik i volumen nego austenitna struktura kojom je okružena. Martenzit u čeliku uključuje i promjenu volumena i promjenu oblika, dok se kod legura s prisjetljivosti oblika radi samo o promjeni oblika. Stoga se cjelokupni oblik nove faze ili okolnog austenita mora prilagoditi novonastaloj strukturi. Za usporedbu, jedna cigla ne može promjeniti oblik okolnih cigli ako je umetnemo u sredinu zida, ili će se okolne cigle deformirati ili će se novoumetnuta cigla prilagoditi prostoru u koji je umetnuta. Postoje dva mehanizma koji omogućuju taj efekt, a to su mehanizam posmika (pomaka) i mehanizam dvojnikovanja kako prikazuje slika 2. U oba slučaja svaka pojedina čelija ili paralelogram ima novu martenzitnu strukturu, ali je cijelokupni oblik austenit. Posmik je trajan proces i česti je mehanizam prilagodbe kod martenzitne promjene. Dvojnikovanje je pak proces kod kojeg dolazi do nemogućnosti promjene volumena ali može doći do promjene oblika u reverzibilnom smjeru. Da bi došlo do memorijske promjene oblika, prilagodba mora biti reverzibilna. Drugim riječima, dvojnikovanje mora biti dominantan proces prilagodbe kakav je prikazan na slici 2. U dvodimenzionalnom modelu kakav je prikazan na slici 2, potrebne su samo dvije vrste naprezanja da bi povratile orginalni, cjelokupni oblik matrice. Kod 3D modela to je znatno kompliciranije [12].



Slika 2. Prikaz dvaju mehanizama koji uzrokuju prilagodbu promjene oblika do kojih dolazi uslijed pomicanja atoma prilikom martenzitne transformacije kod: a) posmika i b) dvojnikovanja [12].

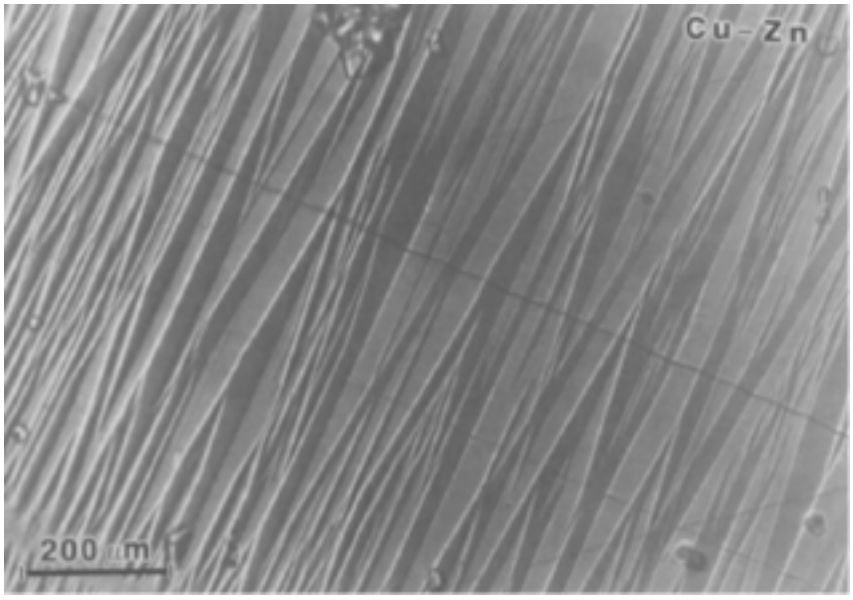
Proces dvojnikovanja ima ključnu ulogu u pojavi efekta prisjetljivosti obilka. Na slici 3 prikazana je granica koja odvaja takvu dvojnikovanu tj. sraslačku strukturu i obično se te dvije strukture zrcale tako što je jedna struktura refleksija druge, samo što je različit kut nagiba u kristalnoj rešetci. Glavno svojstvo kod takve sraslačke strukture je niska energija i dobra pokretljivost na granici između dvije zrcalne struktrure. Stoga i relativna stabilnost martenzitne granice, ovisi o broju ili lokaciji sraslačkih granica. Promatrajući rubove strukture prikazane na slici 3, može se vidjeti da u usporedbi sa smičnom strukturom na slici 2a atomske veze su prekinute, a ako usporedimo rubove sraslačke strukture, možemo primjetiti povezanost atoma a samim time i postojanost atomskih veza. Kod strukture prikazane na slici 2b dolazi do lakog kretanja sraslačke granice pri čemu sraslačka granica stvara oblik ovisno o intenzitetu sile koja se primjenjuje na leguru, a samim time i na sraslačku granicu. Primjer pomaka takvog tipa granice prikazuje slika 3, gdje kao rezultat pomaka sraslačke granice postoji pretvorba jedne orijentacije u drugu, kao i pretvorba sraslačke granice u smičnu, što ovisi naravno o vrsti i intenzitetu sile koja se primjenjuje, gdje se odabire najpovoljnija varijanta u odnosu na silu koja djeluje [12].



Slika 3. Shematski prikazuje sraslačke (dvojnikovane) granice [12].

Granice između martenzitnih ploča se slično ponašaju kao i sraslačke granice u odnosu na susjedne ploče, gdje se tipovi atoma ne razlikuju. Pošto se u leguri nalazi nekoliko vrsta atoma, tada treba uzeti u obzir i njihov raspored u kristalnoj rešetci. Primjerice, u čeliku su atomi nasumično razmješteni u kristalnoj rešetci, međutim u "nitinol" leguri s prisjetljivosti oblika, atomi se nalaze na točno određenim mjestima, gdje se tijekom martenzitne transformacije atomi u kristalnoj rešetci nalaze u istom redoslijedu kao i kod austenitne strukture, to se inače naziva nasljeđeni redoslijed. Martenzit se normalno javlja u pločastim strukturama gdje se nalazi na kompleksnim površinama koje nazivamo "habitusne površine". Kod mnogih legura s prisjetljivosti oblika, pločasta martenzitna struktura je lako uočljiva optičkim mikroskopom, jedino je kod Ni-Ti legure to teže pa se kod pripreme uzorka mora paziti na tehniku poliranja, jer i pri najjednostavnijem dodiru može doći do oštećenja martenzitne strukture [12].

Slika 4 prikazuje tipičnu martenzitnu strukturu koja se može vidjeti pod optičkim mikroskopom. Može se uočiti ogrebotina koja napreduje u smjeru od lijevo prema desno, gdje je ogrebotina načinjena dok je materijal bio u austenitnoj fazi, a zatim je hlađenjem nastala martenzitna faza. Također se može primjetiti kako novonastala martenzitna faza mijenja smjer pružanja ogrebotine (održava smičnu prirodu transformacije) ali se može isto tako uočiti da susjedna ploča ispravlja smjer u kojem napreduje ogrebotina. Ovo je izravan rezultat adaptacijske prilagodbe martenzitnih pločastih struktura, gdje svaka ploča uzrokuje pomak ali kad se uzmu u obzir svi pomaci imamo situaciju gdje struktura zapravo miruje iz razloga što jedan pomak neutralizira drugi i tako u nedogled. Još jedna vrlo očita značajka martenzitne strukture je smanjena napetost površine što ima za posljedicu "gumenu" pojavu tj. osjećaj kao da je materijal od gume što možemo osjetiti prelaskom prsta preko uzorka [12].

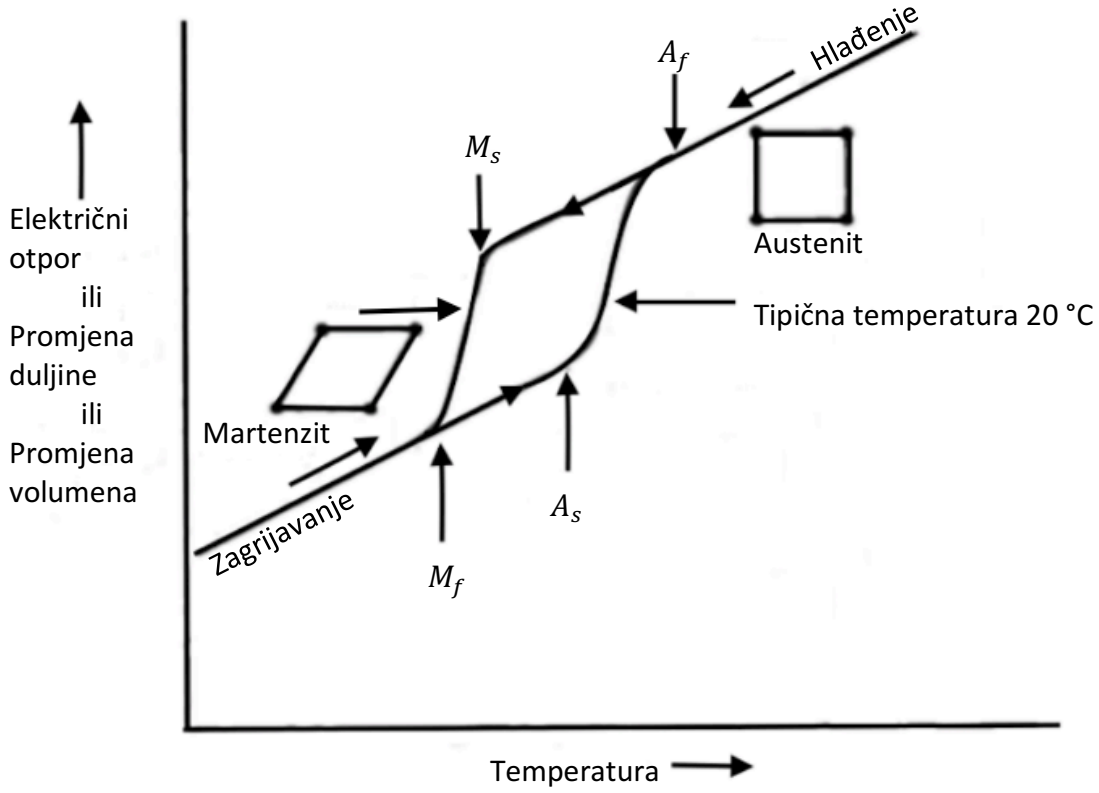


Slika 4. Optička mikrografija Cu-Zn legure s prisjetljivosti oblika [12].

2.2.2. Martenzitna transformacija s makroskopskog stajališta

Gotovo su sva fizikalna svojstva austenita i martenzita različita, pa tako kako jedna faza prelazi u drugu, približava se tzv. točki transformacije gdje dolazi do značajnih promjena svojstava. Sva ta svojstva mogu se iskoristiti da se prati napredak transformacije kao što to prikazuje slika 5. Temperature transformacije $\mathrm{A_s}, \mathrm{A_f}, \mathrm{M_s}, \mathrm{M_f}$ prikazane na slici 5 odnose se na temperature prilikom kojih dolazi do austenitne transformacije [12].

Može se primjetiti krivulja histereze koja se odnosi na martenzitnu transformaciju, drugim riječima, temperatura transformacije oscilira između hlađenja i zagrijavanja legure. Magnituda histereze ovisi o leguri, ali je tipičnih vrijednosti između 20-40 ºC za većinu sustava legura s prisjetljivosti oblika. Mikroskopski se histereza može promatrati kao trenje koje je uzrokovano pokretima atoma na martenzitnoj granici. Martenzitna struktura se može deformirati pomicanjem dviju granica koje su vrlo pokretljive [12].

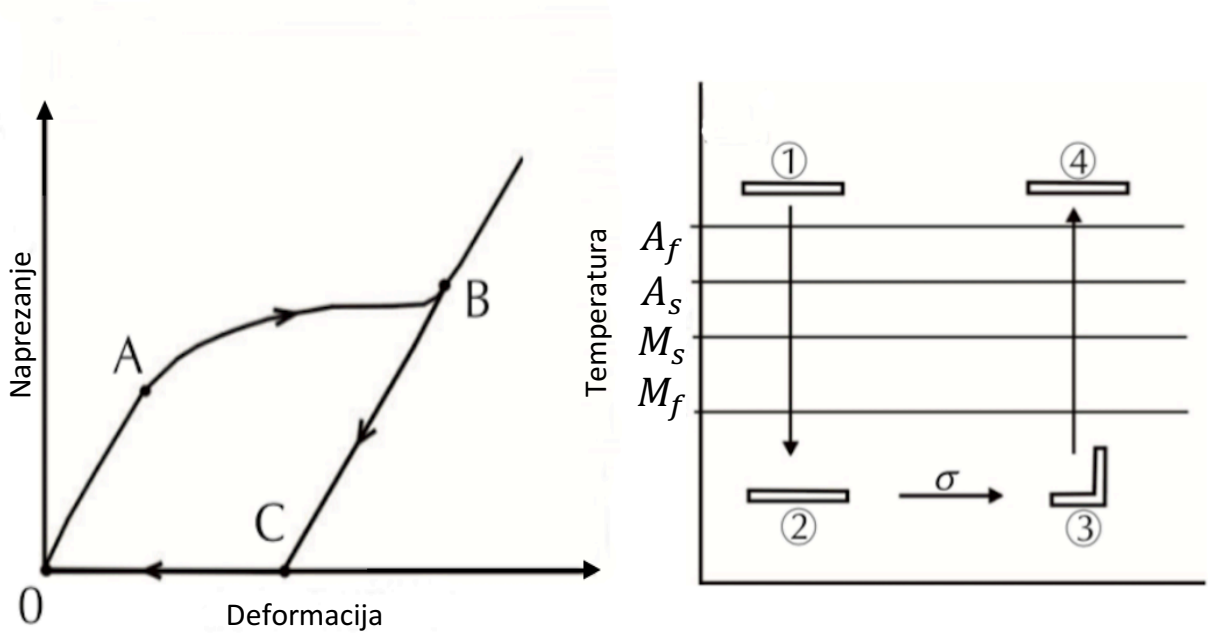


M_s =početak transformacije martenzita
M_f =završetak transformacije martenzita
A_s =početak reverzibilne transformacije austenita
A_f =završetak reverzibilne transformacije austenita

Slika 5. Hipotetski dijagram promjene svojstava u ovisnosti o temperaturi za martenzitnu transformaciju [12].

2.3. Jednosmjerni i dvosmjerni efekt prisjetljivosti oblika

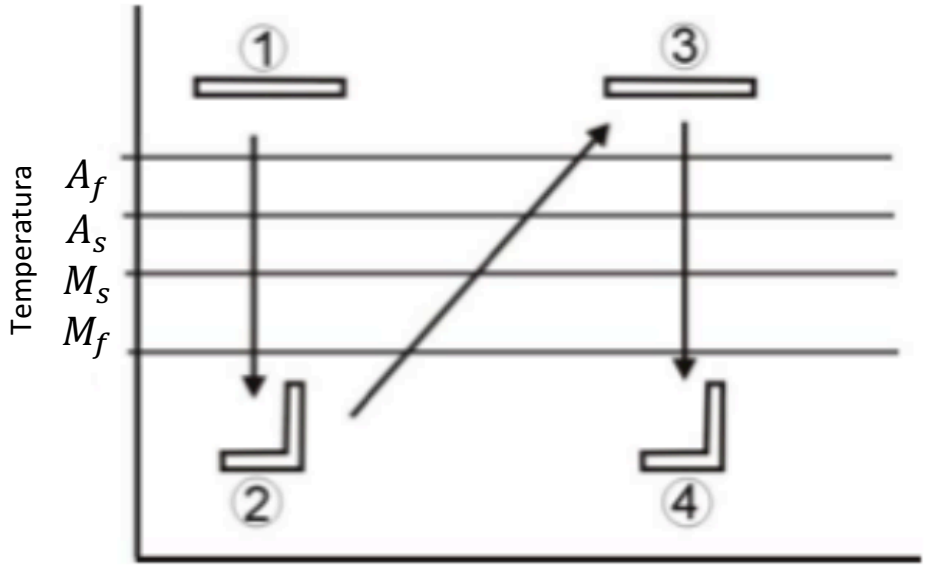
Kod jednosmjernog efekta prisjetljivosti oblika postoji pojava povratka prethodnog oblika zagrijavanjem što je prikazano na slici 6. Djelovanjem mehaničke sile na uzorak, naprezanje doseže kritične vrijednosti do točke A, što je prikazano na slici 6a. U tom trenutku martenzit započinje svoju transformaciju koju završava u točci B. Završetkom procesa opterećenje-rasterećenje, legura će zadržati određeno istezanje, tzv. "određeni oblik" koji se nalazi u točci C. To je tzv. zaostalo naprezenje koje se može oporaviti zagrijavanjemlegure. Na slici 6b je shematski prikazan efekt prisjetljivosti oblika, gdje točke 1 i 4 prikazuju prvobitni oblik legure, točka 2 prikazuje oblik poslije naglog hlađenja, dok točka 3 prikazuje oblik legure nakon naprezanja [11].



(a) (b)

Slika 6. Prikaz dijagrama naprezanje-deformacija za leguru s prisjetljivosti oblika (a) i shematski prikaz dijagrama jednosmjernog efekta prisjetljivosti oblika (b) [11].

Kod jednosmjernog efekta prisjetljivosti oblika materijal pamti oblik samo faze austenita. Ali kod dvosmjernog efekta prisjetljivosti oblika imamo pojavu da legura mijenja svoj oblik tijekom temperaturnih oscilacija kao sto su zagrijavanje i hlađenje. Te promjene oblika dovode do promjene visokotemperaturnog austenita u niskotemperaturni martenzit kao što je prikazano na slici 7. Sposobnost legure da zapamti oba oblika ovisi o "učenju" tj. leguru moramo "naučiti" željenom obliku tako da je "istreniramo". Pa se tako dvosmjerni efekt može dobiti na dva načina i to termomehaničkim cikliranjem temperature te stabilizacijom induciranog martenzita [11].



Slika 7. Prikaz dijagrama dvosmjernog naprezanja kod legura s prisjetljivosti oblika [11].

2.4. Legure s prisjetljivosti oblika na bazi bakra

Legure s prisjetljivosti oblika na bazi bakra, iako ne posjeduju vrhunske karakteristike kao Ni-Ti legure, upotrebljavaju se zbog nešto boljih svojstava prisjetljivosti oblika od Fe-sustava, jeftinijih troškova proizvodnje i jednostavnosti izrade. Troškovi proizvodnje ovih legura su relativno mali iz razloga što se te legure mogu proizvesti konvecionalnim metalurškim postupcima poput hidrometalurgije te metalurgije praha koja se koristi tradicionalno za obradu legura s prisjetljivosti oblika na bazi bakra. Također, ove legure nemaju visoku razinu reaktivnosti koja zahtjeva posebnu zaštitu okoliša kao u slučaju obrade Ni-Ti legura. Osim toga, legure s prisjetljivsoti oblika na bazi bakra imaju široki raspon temperatura transformacije, veliki superelastični efekt, malu histerezu i visok koeficijent prigušenja. Sva ta poželjna svojstva proširila su potencijalne primjene legura s prisjetljivosti oblika na bazi bakra i u područja u kojima se istražuje Ni-Ti legura. Glavne legure s prisjetljivosti oblika na bazi bakra su Cu-Zn i Cu-Al legure, s time da se treći element dodaje u svojstvu promjene fizikalno-kemijskih svojstava poput temperaturne transformacije ili promjene mikrostrukture. Međutim, legure s prisjetljivosti oblika na bazi bakra nisu lako deformabilne u niskotemperaturnoj martenzitnoj fazi a to možemo pripisati krhosti izazvanoj grubozrnatom strukturom, visokim stupnjem uređenosti strukture te elastičnom anizotropijom. Legure s prisjetljivosti oblika na bazi bakra se također podvrgavaju procesu "starenja" koje rezultira faznom stabilnošću i ima utjecaj na temperaturne transformacije. Uloženi su izvjesni napori u proučavanje ovih procesa iz razloga da se legure s prisjetljivosti oblika na bazi bakra približe upotrebi u područjima u kojima se upotrebljava tzv. "nitinol" legura [13].

2.4.1. Cu-Zn-Al legura

Cu-Zn-Al je legura koja je komercijalno isplativa i široko proučavana u praksi. Cink se primjenjuje zbog niskih troškova i široke dostupnosti na tržištu. Ova legura prikazuje temperaturne transformacije u rasponu do 100 °C, što ovisi o sastavu i termomehaničkoj obradi. Povjesno gledano, Cu-Zn-Al je prva komercijalno iskorištena legura s prisjetljivosti oblika na bazi bakra. Tipični sastav legure je 15-30% Zn, 3-7% Al i Cu je ostatak. Najveća prednost Cu-Zn-Al legura je trošak sirovina koje su potrebne za izradu, te su to relativno jeftini materijali proizvedeni konvencionalnim postupcima (taljenje ili metalurgija praha). Njihova svojstva prisjetljivosti oblika su značajna, uz dobru hladnu obradivost, što je rezultat udjela aluminija. Cu-Zn-Al legure mogu pokazivati dvosmjerni mehanizam za obnavljanje oblika, ovisno o postupku treninga. Njihovi glavni nedostaci odnose se na dugoročno cikliranje na sobnoj temperaturi koja stabilizira martenzitnu fazu, povećava temperaturu transformacije i degradira prisjetljivosti oblika u inženjerskoj praksi. Struktura legure dalje se razgrađuje kada je izložena temperaturama iznad 100 °C, što je ograničavalo komercijalni uspjeh ovih legura [4].

2.4.2. Cu-Al-Ni legura

Cu-Al-Ni legura je najistaknutija legura od svih legura s prisjetljivosti oblika na bazi bakra iz razloga što posjeduje dobru električnu i toplinsku vodljivost, visoku temperaturnu transformaciju, toplinsku stabilnost kao i veliku mogučnost oporavka nakon djelovanja sile. Ovo je jedina raspoloživa legura s prisjetljivosti oblika na bazi bakra koja je otporna na visokotemperaturne oscilacije te se primjenjuje u područjima velikih temperaturnih promjena. Međutim, ovi materijali u polikristalnom stanju pokazuju veliku krhkost te tada isto tako pokazuju nizak stupanj oporavka nakon djelovanja sile [4].

Cu-Al-Ni legura obično sadrži oko 4% Ni. Ukoliko se doda nikal iznad ove granice, legura postaje sve lomljivija i temperaturna transformacija kompletnog sustava je smanjena. Mehanička svojstva su ograničena zbog krhkosti legure ali legiranjem s ostalim elementima možemo utjecati na sposobnost prisjetljivosti oblika Cu-Al-Ni legure i to pravilnom metaluškom obradom (tako da se dodaju legirajući elementi poput Ti, Zr, V i B koji poboljšavaju duktilnost i mehanička svojstva) [4].

Trenutno se razmatraju načini proizvodnje Cu-Al-Ni legure koji utječu na poboljšanje inženjerskih svojstava, pa tako nanostrukturni oblik navedene legure koji je proizveden pomoću taljenja već dobivene taline pokazuje poboljšana svojstva prisjetljivosti oblika te stabilnost strukture, što se pripisuje gustoči dislokacija koje pružaju brojna heterogena nukleacijska mjesta za martenzitnu transformaciju [4].

2.4.3. Cu-Al-Mn legura

Cu-Al-Mn legura s prisjetljivosti oblika ima povećanu duktilnost i strojnu obradivost ali s udjelom aluminija manjim od 18%. Pri vrlo niskim koncentracijama aluminija raste strojna obradivost iz osnovna austenitna faza ima nisku uređenost kristalne strukture što ide u prilog martenzitnoj transformaciji [4].

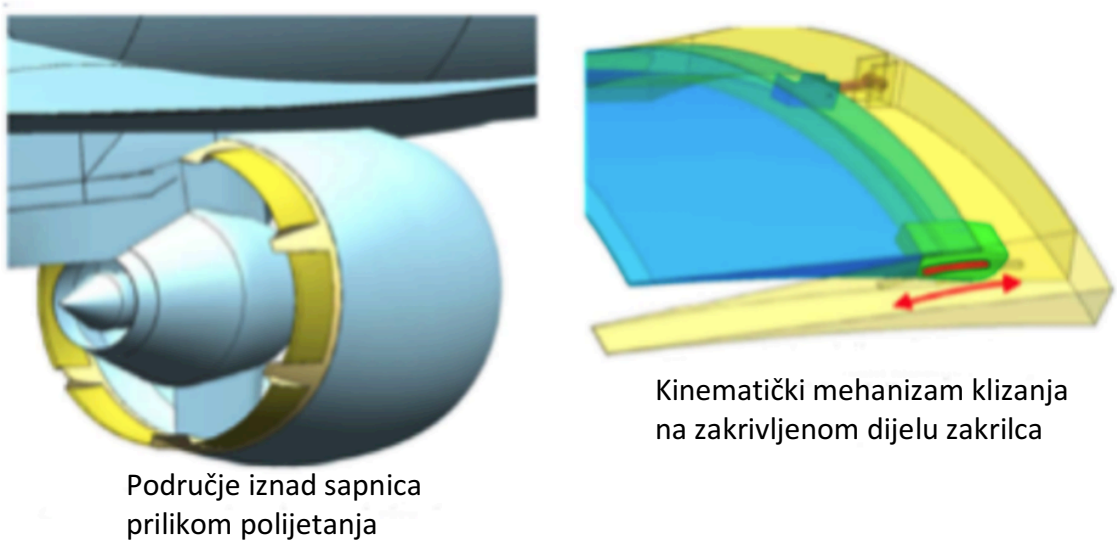
Osnovna ("roditeljska") faza duktilnog oblika Cu-Al-Mn legure s prisjetljivosti oblika nalazi se u binarnom području Cu-Al sustava, a to binarno područje se znatno povečava dodatkom 8 %Mn i 17 %Al te rezultira kombinacijom dovoljne veličine zrna te kontrolirane teksture. Cu-Al-Mn legura s prisjetljivosti oblika također pokazuje dobra superelastična svojstva koja su usporediva s Ni-Ti legurom, te su također i druga funkcionalna svojstva u području Ni-Ti legure, kao što je dvosmjerni efekt prisjetljivosti oblika, te visoka otpornost na prigušenje vibracija [4].

Dodatak nikla u Cu-Al-Mn leguru s prisjetljivosti oblika djeluje pozitivno u postizanju ukupne sitnozrnate mikrostrukture te superelastičnosti u određenom temperaturnom području. Dodavanje drugih legirajučih elemenata ima za posljedicu poboljšanja u vidu prisjetljivosti oblika, ali zato ima utjecaja na smanjenje prijelaznih temperature. Pa su tako ternarne legure pogodnije za veće prijelazne temperaturne oscilacije od dvokomponentnih sustava. Orijentacija zrna također utječe na efekt prisjetljivosti oblika u Cu-Al-Mn leguri, jer uklanja prepreke martenzitnoj transfomaciji te istodobno povečava temperaturu transformacije [4].

2.5 Primjena legura s prisjetljivosti oblika

Legure s prisjetljivosti oblika svoju komercijalnu primjenu ponajprije nalaze u inženjerstvu i medicini. U inženjerstvu ove legure svoju primjenu nalaze ponajprije u aeronautičkoj i svemirskoj industriji, automobilskoj industriji, robotici, građevinarstvu te u području vodne i mjerne tehnike. U medicini se ove legure koriste najviše u području ortopedskih pomagala te u dentalnoj kirurgiji, dok dobar dio otpada i na oftamologiju, tj. područje optike [14].

Kod industrijske primjene može se posebice istaknuti otkriće geometrijski varijabilnog usisnika kod mlaznih motora koji je prikazan na slici 8. Konstrukcija usisnika iz Ni-Ti legure omogučila je mnogo tiše i efikasnije mlazne motore tzv. VAFN dizajn. Boeing je 2005. i 2006. godine izveo prvi uspješan let s motorima koji koriste VAFN dizajn [14].



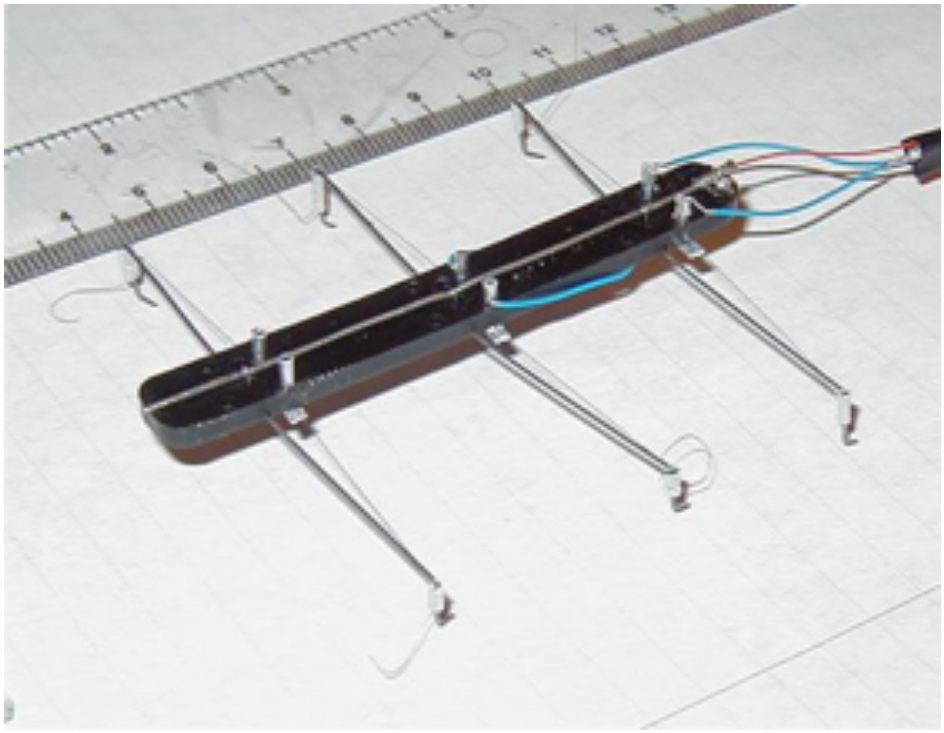
Slika 8. Velika pomična zakrilca s VAFN konceptom [15].

Osim inovativnih koncepata kao što je VAFN dizajn, legure s prisjetljivosti oblika se koriste u avio-svemirskoj industriji za ublažavanje vibracija na lansirnim rampama upravo zbog velikog područja histereze kod superelastičnog efekta, što omogučuje legurama s prisjetljivosti oblika veliku displaciju energije, a samim time i prigušenje vibracija [14].

Isto tako legure s prisjetljivosti oblika su se pokazale kao vrlo uspješne prilikom redukcije otpora koji djeluje na oštrice propelera kod mlaznih motora prilikom polijetanja, pa je tako omogučena proizvodnja puno lakših oštrica što sam mlazni motor čini puno efikasnijim. Trenutno je u razvoju tehnologija koja će omogućiti krilima aviona tzv. "morphing", tj. prilagodbu oblika krila [14].

Kod automobilske industrije prvi uspješni komercijalni proizvod, koji se prodavao u velikim količinama, izrađen od legure s prisjetljivosti oblika je niskotlačni ventil koji je kontrolirao tlak u pneumatskom "džepu" koji se nalazio u sjedalima automobila (to je omogučilo sjedalu da se prilagodi konturama kralježnice vozača). Tradicionalno, velike koristi od legura s prisjetljivosti oblika imaju solenoidi. Chevrolet Corvette 2014. godine postaje prvi automobil s mehanizmom izrađenim od legure s prisjetljivosti oblika koji služi za zatvaranje otvora za ventilaciju te je tako omogućeno lakše zatvaranje prtljažnika. U razvoju je i primjena legura s prisjetljivosti oblika u području regulacije aerodinamike pri različitim brzinama itd. [14].

Korištenje legura s prisjetljivosti oblika u robotici je još uvjek u eksperimentalnom razvoju i eventualno je interes raznih hobista kao što je primjerice robot "Stiquito" (slika 9). To je inače "hexapod" koji služi za edukativne svrhe kojeg koriste edukacijske ustanove od srednjih škola do sveučilišta od 1992. godine. Njegove "noge" tj. kraci izrađeni su od "nitinol" legure [14].



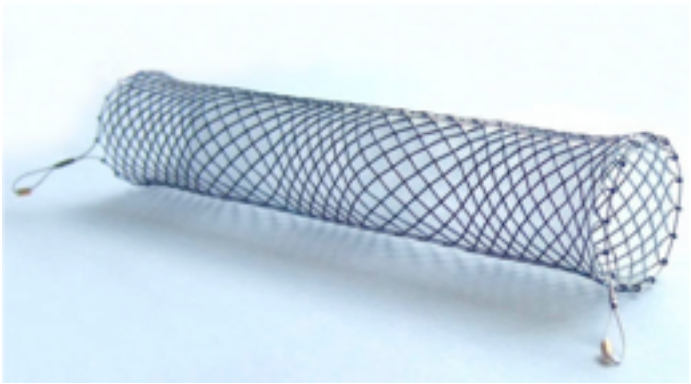
Slika 9. Stiquito robot čije su "noge" izrađene od Ni-Ti legure s prisjetljivosti oblika [16].

Građevinarska industrija je našla dosta kvalitetnu primjenu legura s prisjetljivosti oblika i to u obliku inteligentnog ojačivača betona tj. betonske konstrukcije koja poprima oblik naprezanja kojemu je podvrgnuta (*engl. IRC "Intelligent Reinforced Concrete"*). Armatura napravljena od legure s prisjetljivosti oblika ima sposobnost za "osjećaj" tj. reakciju na mjestima gdje se pojavi pukotina. Eksperimenti su pokazali da takva betonska konstrukcija smanjuje makropukotine tj. ima sposobnost da povrati prvobitni oblik kakav je imala prije nastanka pukotine. Sljedeća primjena je u mostogradnji gdje se koristi efekt prigušenja vibracija koji je jedna od glavnih značajki legura s prisjetljivosti oblika [14].

U industriji cijevi legure s prisjetljivosti oblika našle su primjenu u naftnoj industriji, u vodnoj infrastrukturi kao i u kućanstvima [14].

Telekomunikacijska industrija koristi legure s prisjetljivosti oblika u proizvodnji pametnih mobitela koji za autofokusiranje koriste mehanizam temeljen na tehnologiji ovih legura, te je još nekoliko svjetski poznatih kompanija uzelo u razmatranje njihovo korištenje u području tehnologije stabilizacije snimanja tzv. OIS modula [14].

Medicina je doživjela pravu revoluciju pojavom legura s prisjetljivosti oblika pa se tako one koriste kao fiksatori kod osteotomijskog operativnog zahvata, zatim kod zubnih proteza kako bi preuzele otpor kojeg stvara često pomicanje čeljusti i tako omogućile protezi gotovo prirodne pomake, u kardiovaskularnoj kirurgiji kao stentovi (uređaji koji proširuju krvne žile začepljene plakom) itd. Posebno se kod stentova (slika 10) pokazala izuzetno korisna mogućnost termalne ekspanzije takvih legura s prisjetljivosti oblika iz razloga što temperatura tijela regulira potrebnu ekspanziju stenta a sposobnost prilagodbe oblika omogućuje gotovo savršeno prianjanje na stijenku krvne žile. Isto tako, stentovi su se pokazali vrlo korisni kod karcinoma jednjaka gdje pacijentima omogućuju normalan unos hrane unatoč leziji koja je blokirala jednjak i to na način da proširuju suženje jednjaka pa tako omogućuju pacijentu bolju kvalitetu života [14].



Slika 10. Primjer medicinskog stenta izrađenog od Ni-Ti legure s prisjetljivosti oblika [17].

Više od 50% svih ugrađenih stentova temelje se na Ni-Ti leguri s prisjetljivosti oblika, s time da će ova vrsta legure postati gotovo jedini izbor medicine u godinama koje dolaze [14].

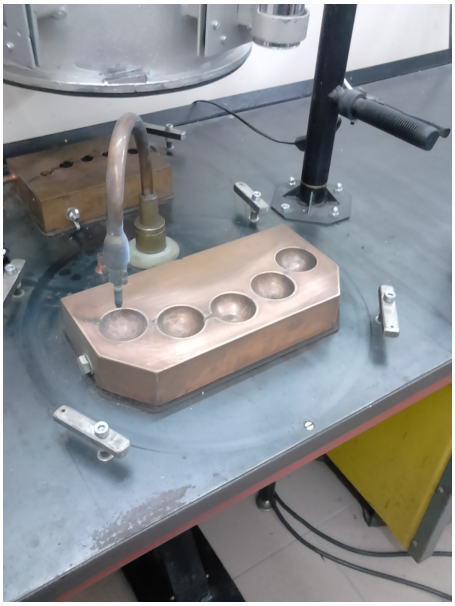
Kada se govori o oftamologiji tj. o grani oftamologije koja se bavi izradom pomagala kao što je optika, tu prednjače okviri za naočale isto tako izrađeni od legure s prisjetljivosti oblika na bazi titana. Ovo omogućuje visoku zaštitu stakala kojeg pružaju sami okviri u slučaju da naočale padnu s određene visine [14].

Može se spomenuti i uporaba legura s prisjetljivosti oblika kod esencijalnog tremora uzrokovanog neurodegenerativnim bolestima kao što je Parkinsonova bolest. Za pacijente kojima je bio problem držati čak i žlicu u ruci razvijena je tzv. "Liftweare" žlica koja radi na principu detekcije tremora pomoću akcelerometra čiji odaziv omogućuje aktivator izrađen od legure s prisjetljivosti oblika. To znači da uporabom takvog materijala, unatoć tremoru tj. izuzetno drhtavim rukama, pacijent može bez prevelikih poteškoća držati žlicu uspravno [14].

3. EKSPERIMENTALNI DIO

3.1 Lijevanje Cu-Al-Mn-Ni legure s prisjetljivosti oblika

Ispitivana Cu-Al-Mn-Ni legura pripremljena je taljenjem čistih elemenata. Čistoća korištenih elemenata bila je: bakar (99,99%), aluminij (99,99%), mangan (99,8%) i nikal (99,8%). Cilj ovog rada bio je proizvesti leguru s prisjetljivosti oblika s nominalnim sastavom Cu-13Al-2.5Mn-2Ni (mas.%). Da bi se postigla homogenost kemijskog sastava, uzorci su tri puta pretaljivani upotrebom električnog luka, a dobiveni ingoti (slični "gumbima") su bili težine oko 6 g. Taljenje i lijevanje ingota obavljeno je pomoću istog uređaja (slika 11) u vodom hlađenoj, posebno konstruiranoj bakrenoj anodi koja je služila i kao kalup za lijevanje. Valjkasti uzorci (ingoti) promjera 8 mm i duljine 15 mm proizvedeni su postupkom lijevanja (slika l2). Ingoti su zatim razrezani pomoću uređaja "Buehler Isomet" (slika 13). Toplinska obrada je provedena žarenjem na 900 °C, držanjem određeno vrijeme na toj temperaturi (15 minuta) te hlađenjem u vodi.



Slika 11. Fotografija peći za taljenje (bakrena anoda).



Slika 12. Fotografija ingota dobivenih lijevanjem u kalup.



Slika 13. Fotografija uređaja za rezanje uzoraka “Buehler Isomet”.

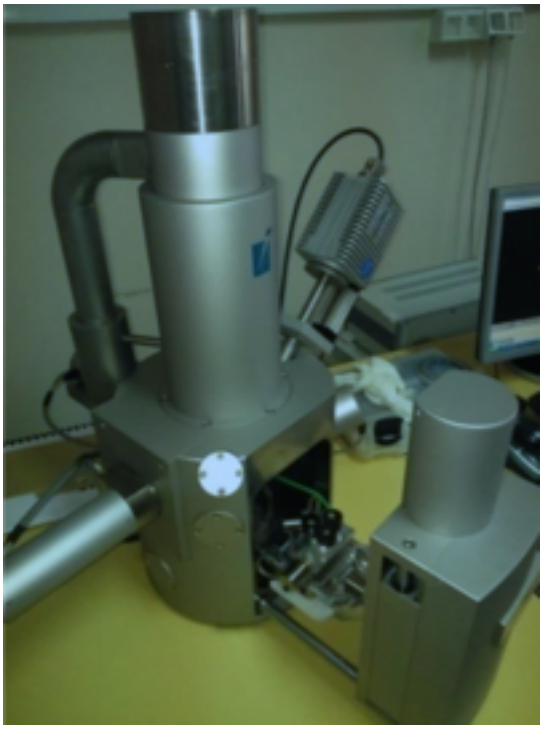
3.2. Mikrostrukturna karakterizacija

Za mikrostrukturnu karakterizaciju uzorci Cu-Al-Mn-Ni legure su pripremljeni primjenom standardnih metalografskih tehnika, tj. brušenjem od 400 do 1200 granulacije papira (SiC), a zatim poliranjem s 0,3 μm Al_2O_3 (5 minuta) do postizanja zrcalne površine na uređaju "Phoenix Beta" (slika 14a). Nagrizanje je provedeno otopinom 2,5 g $FeCl_3$, 10 ML HC1 i 48 mL metanola u trajanju od 5 sek. Analiza mikrostrukture ispitivane Cu-Al-Mn-Ni legure s prisjetljivosti oblika provedena je pomoću optičkog mikroskopa "Olympus GX" (slika 14b) i pretražnog elektronskog mikroskopa "Tescan Vega TS 5136 MM" (slika 15) koji je opremljen uređajem za energetsko disperzijsku spektroskopiju (EDS). Za analizu temperature faznih transformacija provedena je diferencijalno skenirajuća kalorimetrija (DSC) pomoću uređaja "DSC Mettler Toledo DSC882e" (slika 16). DSC ispitivanje je provedeno kroz temperaturno područje od -50 °C do 250 °C, u inertnoj atmosferi dušika u dva ciklusa zagrijavanja i hlađenja, uz brzinu zagrijavanja / hlađenja 10 °C/min.



(a) (b)

Slika 14. Fotografija uređaja za metalografsku pripremu (brušenje i poliranje) "Phoenix Beta" (a) te optičkog mikrsokopa "Olympus GX" (b).



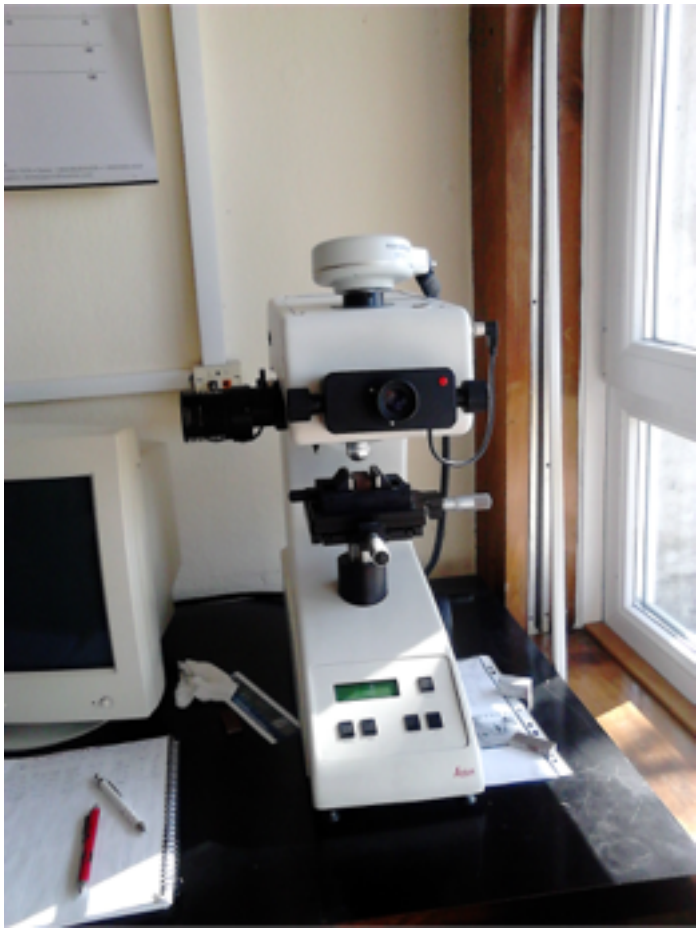
Slika 15. Fotografija pretražnog elektronskog mikroskopa "Tescan Vega TS 5136 MM".



Slika 16. Fotografija uređaja za diferencijalno skenirajuću kalorimetriju "DSC Mettler Toledo DSC882e".

3.3. Ispitivanje tvrdoće

Tvrdoća je sposobnost materijala da se opire prodiranju stranog tijela u njegovu strukturu ili površinu. Ovo svojstvo posjeduju samo krutine, pošto plinovi i tekućine nemaju tvrdoću. Tvrdoća je neophodna za podatke o materijalu kada se radi o ručnoj ili strojnoj obradi materijala. Suprotan pojam od tvrdoće je mekoća. U praksi postoji nekoliko načina za određivanje tvrdoće kao što su tvrdoća po Vickersu (oznaka HV), po Rockwelu (oznake HRC i HRB), po Brinellu (oznake HB) i po Shoeru (oznake HS). U mineralogiji koristimo Mohsovu ljestvicu tvrdoće gdje je dijamant najtvrđi materijal dok je talk najmekši. U ovom radu korištena je metoda određivanja tvrdoće materijala po Vickersu oznake HV10. Za određivanje tvrdoće korišten je uređaj prikazan na slici 17.

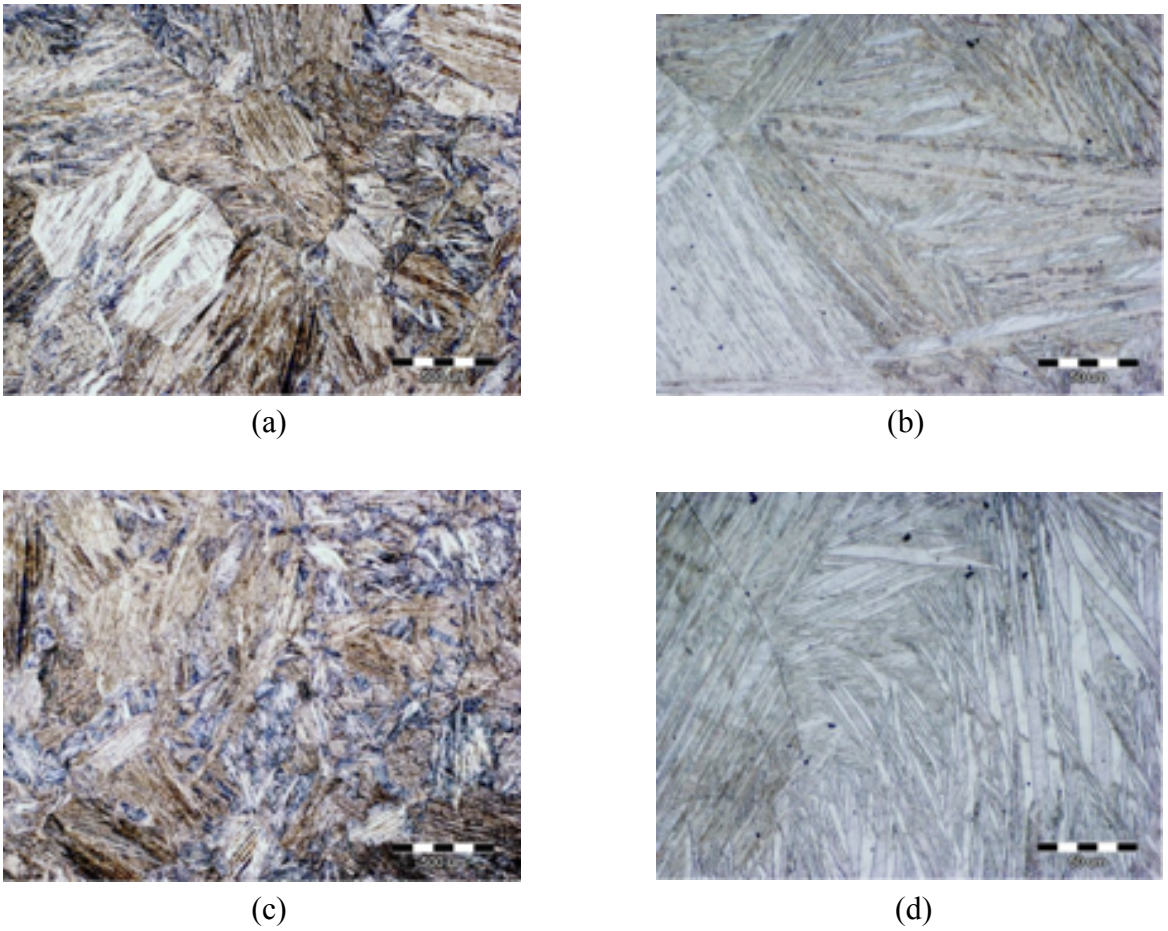


Slika 17. Fotografija uređaja za ispitivanje tvrdoće metodom “Vickers”.

4. REZULTATI I DISKUSIJA

4.1. Rezultati optičke mikroskopije i pretražne elektronske mikroskopije

Da bi se dobile informacije o mogućem utjecaju toplinske obrade na mikrostrukturu, provedena je optička i elektronska mikroskopija. Rezultati optičke i pretražne elektronske mikroskopije lijevane i toplinski obrađene Cu-Al-Mn-Ni legure prikazani su na slikama 18-20. Kao što se može vidjeti iz optičkih mikrografija (slike 18 i 19), mikrostruktura se sastojala od β_1' martenzita u oba stanja ispitivane legure (prije i poslije toplinske obrade). Detaljnija SEM analiza potvrdila je postojanje martenzitne mikrostrukture na sobnoj temperaturi (slika 20). Na mikrostrukturnim snimkama zrna su jasno istaknuta, te martenzit ima različitu orijentaciju u različitim zrnima. Prema literaturi [18] γ_1 martenzit se uglavnom pojavljuje kao grubozrnata varijanta, a β_1' martenzit se oblikuje u tipičnoj "zig-zag" morfologiji. Poznato je da nakupine nukleusa martenzita na brojnim mjestima u zrnu utječu na sam proces rasta martenzitne faze. Optičke mikrografije Cu-Al-Mn-Ni legure s prisjetljivosti oblika u lijevanom stanju pri različitim povećanjima i pozicijama prikazane su na slikama 18a- d.

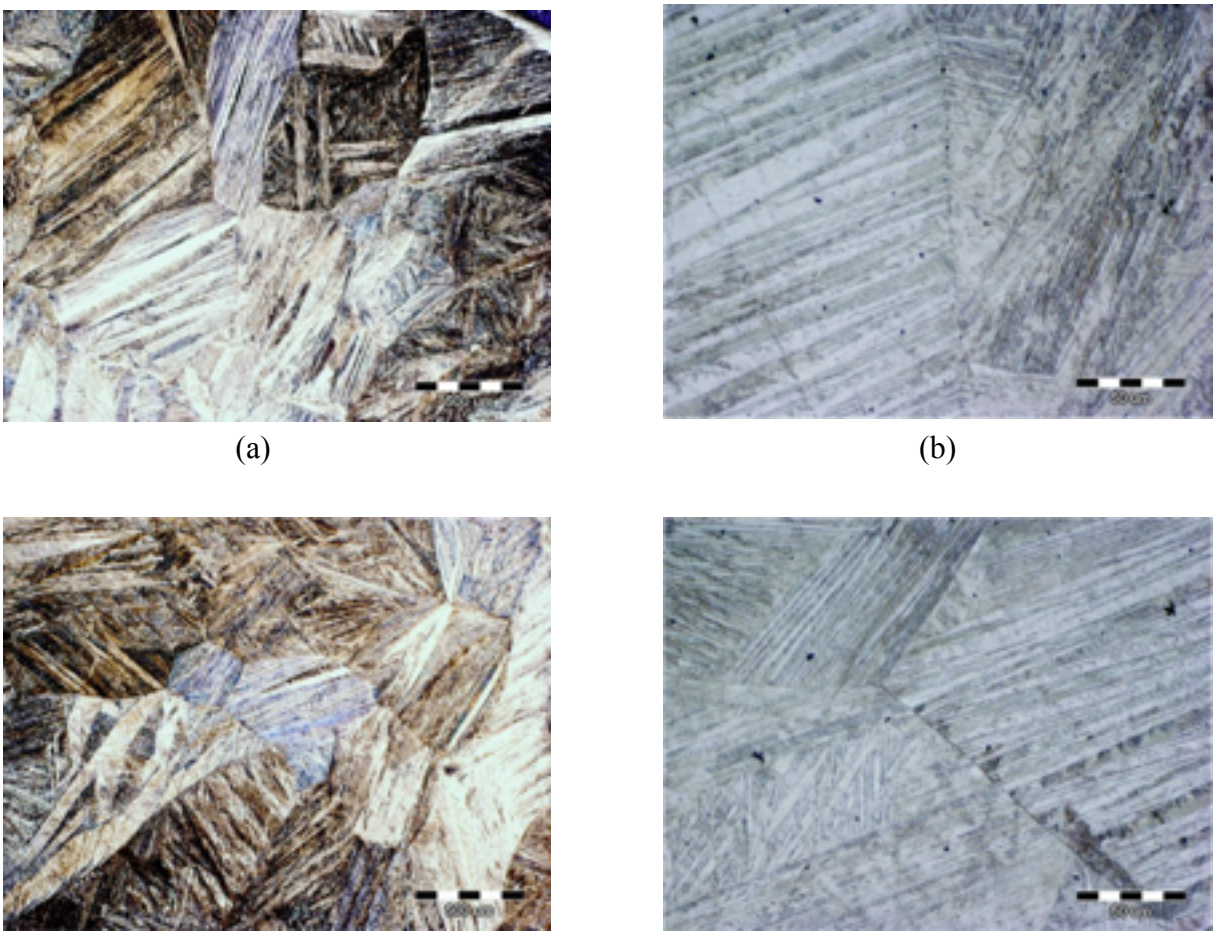


(a) (b)

(c) (d)

Slika 18. Optičke mikrografije Cu-Al-Mn-Ni legure s prisjetljivosti oblika u lijevanom stanju (a,b- sredina uzorka, c-d rub uzorka) te pri različitim povećanjima (a,c-200x; b,d-500x)

Optičke mikrografije Cu-Al-Mn-Ni legure s prisjetljivosti oblika u kaljenom stanju i pri različitim povećanjima i pozicijama prikazane su na slici 19.

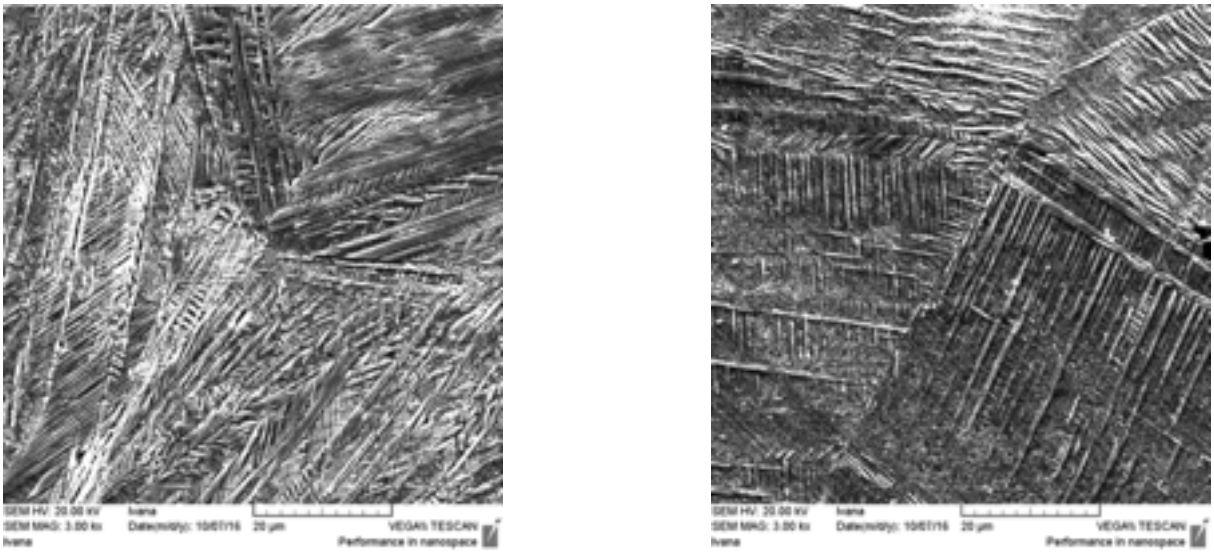


(a) (b)

(c) (d)

Slika 19. Optičke mikrografije Cu-Al-Mn-Ni legure a prisjetljivosti oblika
u kaljenom stanju pri različitim pozicijama (a,b sredina uzorka; c,d rub uzorka)
te pri različitim povećanjima (a,c-200x; b,d-500x)

Slika 20 prikazuje SEM mikrografije Cu-Al-Mn-Ni legure s prisjetljivosti oblika u lijevanom i kaljenom stanju.

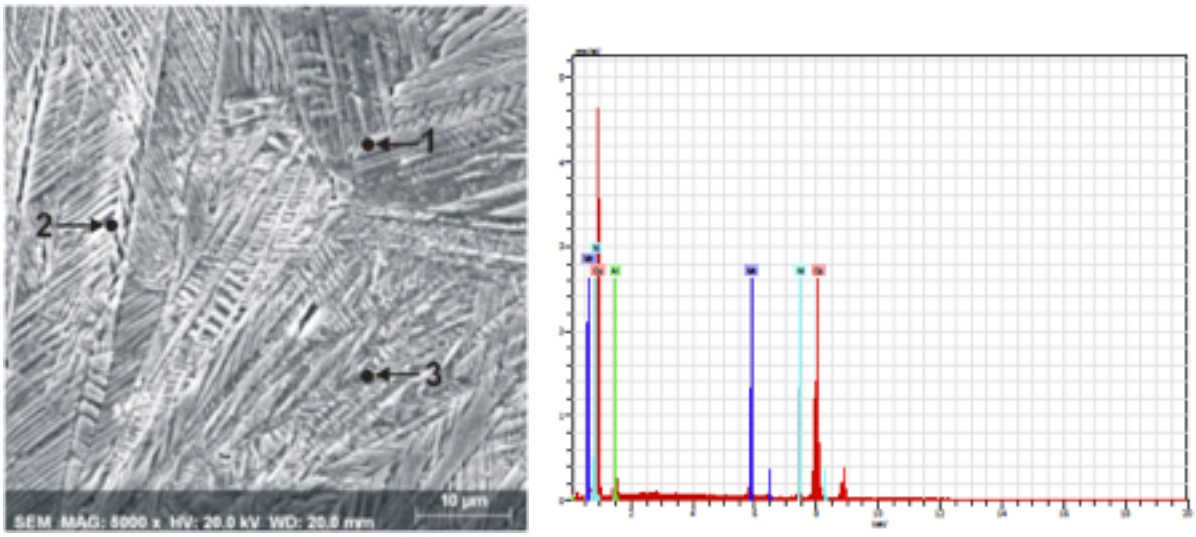


(a) (b)

Slika 20. SEM mikrografije Cu-Al-Mn-Ni legure
u lijevanom (a) i kaljenom (b) stanju

Poznato je da je martenzitna transformacija bezdifuzijski fazni prijelaz u čvrstom stanju. Tijekom martenzitne transformacije atomi se pomiču (u odnosu na njihove susjede) a efekt prisjetljivosti oblika je povezan s transformacijom iz austenitne faze (tj. β-faze) u martenzit. Nikal u ternarnoj leguri usporava difuziju bakra i aluminija te na taj način nikal učinkovito pomaže da se suzbije dekompozicija osnovne β faze tijekom hlađenja.

Energetsko disperzivnom spektrometrijom (EDS) potvrđene su male razlike u kemijskom sastavu za sve analizirane pozicije (slike 19 i 20 te tablice 1 i 2). U lijevanom stanju sadržaj bakra je bio između 84,05-85,05%, aluminija 9,15-10,44%, mangana 2,74-2,91% i nikla 2,60-2,89% (mas%). Navedene vrijednosti potvrđuju da je proizvedena legura s homogenim kemijskim sastavom. Slične vrijednosti sadržaja legirajućih elemenata dobivene su i u kaljenom stanju legure (tablica 2). Na slici 21 prikazana je (SEM) mikrografija i energetsko disperzijski spektar uzorka Cu-Al-Mn-Ni legure s prisjetljivsoti oblika u lijevanom stanju.



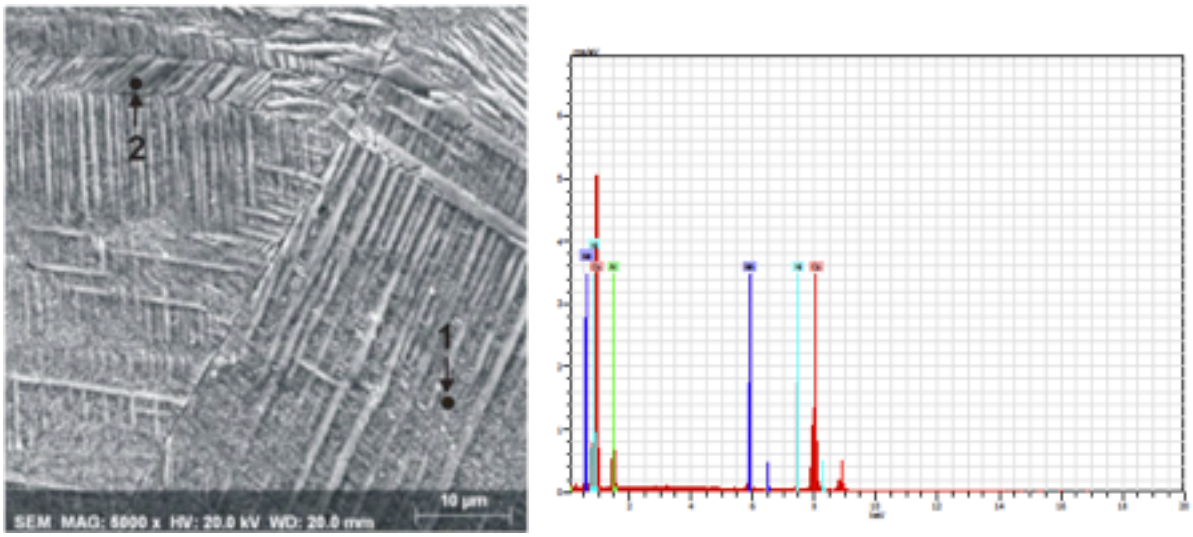
(a) (b)

Slika 21. SEM mikrografija (a) i EDS spektar za poziciju 1 (b)
Cu-Al-Mn-Ni legure s prisjetljivosti oblika u lijevanom stanju

Tablica 1. Kemijski sastav Cu-Al-Mn-Ni legure s prisjetljivosti oblika u lijevanom stanju za pozicije označene na slici 19b, mas. %

	Cu	Al	Mn	Ni
Pozicija 1	85,05	9,15	2,91	2,89
Pozicija 2	84,06	10,29	2,74	2,91
Pozicija 3	84,05	10,44	2,75	2,60

Slikom 22 prikazana je SEM mikrografija i energetsko disperzijski spektar Cu-Al-Mn-Ni legure sa prisjetljivosti oblika nakon kaljenja (900 °C/15°/H_2O).



(a) (b)

Slika 22. SEM mikrografija (a) i EDS spektar pozicije 1 (b)
Cu-Al-Mn-Ni legure s prisjetljivosti oblika u kaljenom stanju

Tablica 2. Kemijski sastav Cu-Al-Mn-Ni legure s prisjetljivosti oblika u kaljenom stanju (pozicije označene na slici 20a), mas. %

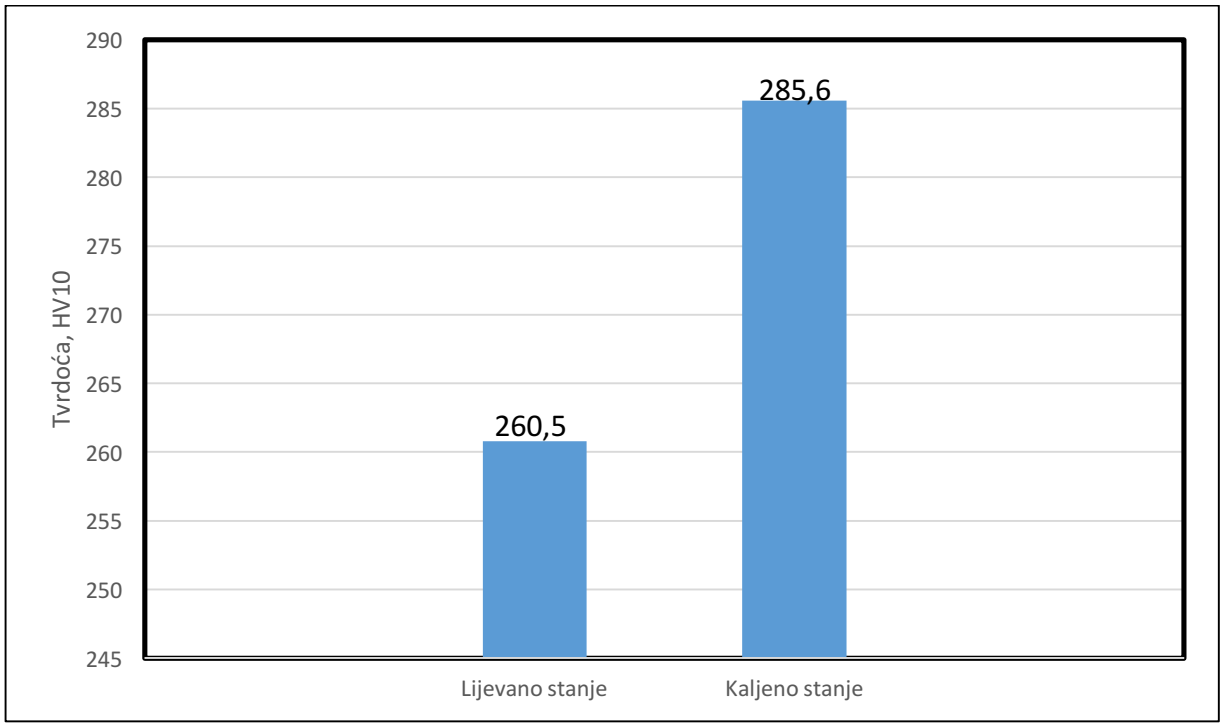
	Cu	Al	Mn	Ni
Pozicija 1	84,32	10,26	2,81	2,61
Pozicija 2	82,59	12,21	2,73	2,47

4.2. Rezultati ispitivanja tvrdoće

Rezultati ispitivanja tvrdoće dobiveni prije i poslije toplinske obrade navedeni su u tablici 3. Slika 23 prikazuje srednju vrijednost tvrdoće Cu-Al-Mn-Ni legure s prisjetljivosti oblika u lijevanom i kaljenom stanju. Najveća vrijednost tvrdoće zamijećena je u kaljenom uzorku i iznosila je 285,6 HV10, dok je vrijednost tvrdoće lijevanog stanja iznosila 260 HV10. Može se predpostaviti da je na porast tvrdoće utjecalo otvrdnuće martenzita uslijed kaljenja.

Tablica 3. Rezultati mjerenja tvrdoće, HV10

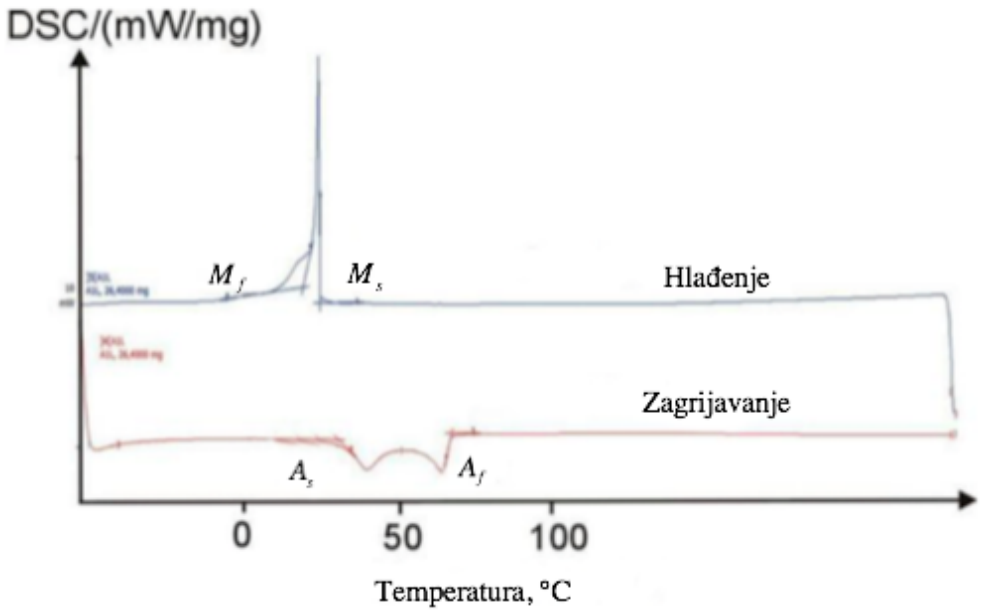
Rezultati mjerenja tvrdoće Cu-Al-Mn-Ni legure s prisjetljivosti oblika, HV 10		
Mjerenje	Lijevano stanje	Kaljeno stanje
1.	260,5	285,9
2.	260,3	285,7
3.	260,8	285,2
Srednja vrijednost	260,5	285,6



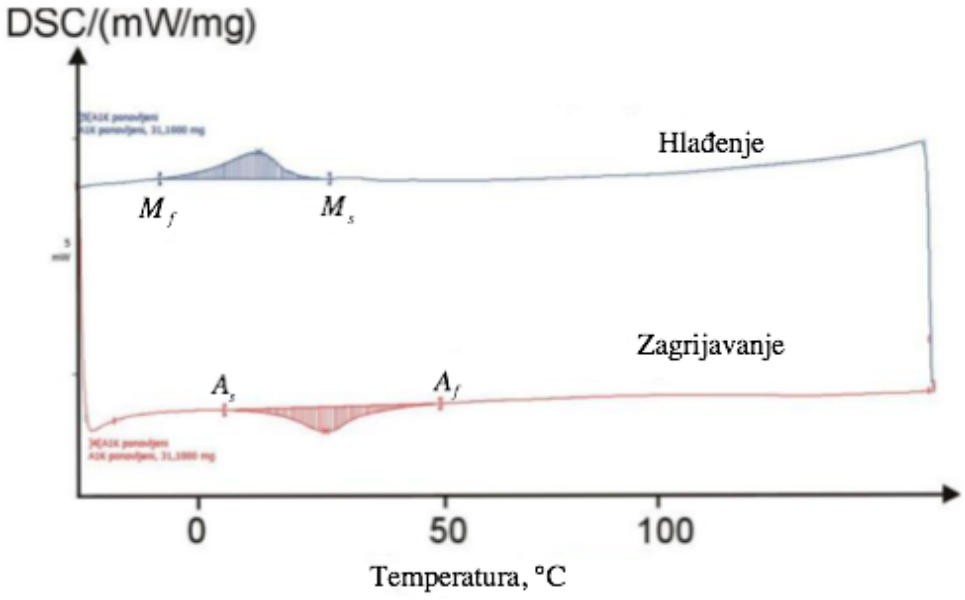
Slika 23. Srednja vrijednost tvrdoće Cu-Al-Mn-Ni
legure s prisjetljivosti oblika u lijevanom i kaljenom stanju

4.3. Diferencijalna pretražna kalorimetrija

Diferencijalna pretražna kalorimetrija provedena je brzinom zagrijavanja i hlađenja od 10°C /min, a dobivene krivulje zagrijavanja i hlađenja prikazane na slici 24. Karakteristične temperature transformacije austenita i martenzita (A_s, A_f, M_s, M_f) određene su tangencijalnom metodom, a dobiveni podaci navedeni su u tablici 4.



(a)



(b)

Slika 24. DSC krivulje Cu-Al-Mn-Ni legure s prisjetljivosti oblika u lijevanom (a) i kaljenom stanju (b)

Tablica 4. Vrijednosti temperature faznih transformacija i temperaturna histereza ispitivane Cu-Al-Mn-Ni legure s prisjetljivosti oblika.

Stanje legure	Temperature faznih transformacija				
	A_s	A_f	M_s	M_f	$\Delta T_H/°C$
Lijevana	38,50	77,27	32,25	26,54	45,02
Kaljena	18,07	52,23	24,31	- 8,82	27,92

Endotermni pik na krivulji zagrijavanja povezan je s transformacijom austenita. Nasuprot tome, egzotermni maksimum na krivulji hlađenja ukazuje na transformaciju martenzita. Martenzitna transformacija se odvijala između 32,25°C i 26,54°C za lijevano stanje i između 24,31°C i -8,82°C za kaljeno stanje. Vrijednost $A_f - M_s$ predstavlja temperaturnu histerezu ΔT_H. Reverzibilna i ireverzibilna transformacija pokazuju tipično termoelastično svojstvo s temperaturnom histerezom 45,02 °C za lijevano stanje, i 27,92 °C za kaljeno.

5. ZAKLJUČAK

Mikrostrukturna analiza provedena je na ingotima Cu-Al-Mn-Ni legure s prisjetljivosti oblika u lijevanom i kaljenom stanju (900°C/15`/H_2O). Iz dobivenih rezultata može se zaključiti slijedeće:

- Optičkom mikroskopijom utvrđena je prisutnost martenzita u ispitivanoj Cu-Al-Mn-Ni leguri prije i nakon toplinske obrade. Detaljnija SEM analiza je potvrdila postojanje martenzitne mikrostrukture na sobnoj temperaturi u oba uzorka te se vjerojatno radi o β_1' martenzitu.
- EDX analiza je potvrdila postojanje ujednačenog kemijskog sastava na različitim ispitivanim pozicijama.
- U dobivenoj mikrostrukturi martenzit ima različitu orijentaciju u različitim zrnima.
- Može se pretpostavit da u slučaju ispitivane Cu-Al-Mn-Ni legure s prisjetljivosti oblika. nakon kaljenja postoji samo β_1' martenzit tipične zig-zag morfologije.
- Vrijednost tvrdoće Cu-Al-Mn-Ni legure s prisjetljivosti oblika u lijevanom stanju iznosila je 260,5 HV10 dok je u kaljenom stanju iznosila 285,6 HV10.
- DSC analiza je pokazala da se martenzitna transformacija dogodila u području između 32,25 °C i 26,54 °C za lijevano stanje i između 24,31 °C i -8,82 °C za kaljeno stanje. Temperaturna histereza za lijevano stanje iznosila je 45,02 °C, a za kaljeno stanje 27,92 °C

LITERATURA

[1] J. Mohd Jani, M. Leary, A. Subic, M. A. Gibson, A review of shape memory alloy research, applications and opportunities, Materials and Design **56** (2014), 1078–1113[2]
[2] U. Sari, Infulence of 2.5 wt% Mn addition on the microstructure and mechanical properties of Cu-Al-Ni shape memory alloys, International Journal of Minerals, Metallurgy and Materials **17** (2010) 2, 192-198.
[3] C. Aksu Canbay, Z. Karagoz Genc, M. Sekerci, Thermal and structural characterization of Cu-Al-Mn-X (Ti, Ni) shape memory alloys, Applied Physics A **115** (2014), 371-377.
[4] H.Y Peng, Y.D. Yu, D.X Li, High resolution electron microscopy studies of martensite around X_s precipitates in Cu-Al-Ni-Mn-Ti shape memory alloy, Acta Materialia **45** (1997) 12, 5153-5161.
[5] J. Gui, W.H. Zou, R. Wang, D. Zhang, C.H. Tang, M.Z Xiang, D.Z Yang, X-ray diffraction study of reverse martensitic transformation in Cu-Al-Ni-Mn-Ti shape memory alloy, Scripta Materialia **35** (1996) 3, 435-440.
[6] M. Benke, V. Meringer, P. Pekker, Investigation of bainitic reaction i CuAlNiMnFe shape memory alloy, J. Min. Metall. Sect. B- Metall. **49B** (2013) 1, 43-47
[7] M. H. Wu and L. McD. Schetky, Industrial application for shape memory alloys, Proceedings of the International Conference on Shape Memory and SuperelasticTechnolgies, Pacific Grove, California, P.171-182 (2000).
[8] D. C. Lagoudas, Shape Memory Alloys Modeling and Engineering Applications, Springer, Texas, USA, 2008.
[9] C. Lexcellent, Shape-memory Alloys Handbook, Wiley, London, UK, 2013.
[10] K. K. Alaneme, E. A. Okotete, Reconciling viability and cost-effective shape memory alloy options – A review of copper and iron based shape memory metallic systems, Engineering Science and Technology, an International Journal **19** (2016), 1582–1592.
[11] I. Ivanić, M. Gojić, S. Kožuh, Slitine s prisjetljivosti oblika (I. dio): najznačajnija svojstva, Kem. Ind. **63** (9-10) 323–330 (2014).
[12] T. W. Duerig, K. N. Melton, D. Stockel, C. M Wayman, Engineering Aspects of Shape Memory Alloys, Butterworth-Heinemann, Essex, UK, 1990.
[13] L. Lecce, A Concilio, Shape Memory Alloy Engineering for Aerospace, Structural and Biomedical Applications, ELSEVIER, Waltham, USA, 2015.
[14] https://en.wikipedia.org/wiki/Shape-memory_alloy, (22.05.2017)
[15] http://www.enoval.eu/page/media-centre/editorials/variable-area-fan-nozzle-28vafn29-concepts-for-uhbp-engines.php, (22.05.2017)
[16] https://en.wikipedia.org/wiki/Stiquito, (22.05.2017)
[17] http://www.medicalexpo.com/prod/ella-cs/product-78568-489956.html, (22.05.2017)
[18] U. Sari, Influence of 2.5 wt% Mn addition on the microstructure and mechanical properties of Cu-Al-Ni shape memory alloys, International Journal of Minerals, Metallurgy and Materials, **17** (2010) 2, 192-198.

ŽIVOTOPIS

Osobni podatci

Ime i prezime: Tomislav Vuković

Adresa: Augusta Cesarca 111, Sisak

Datum i mjesto rođenja: 16. 10. 1983, Sisak

Telefon: 099/ 721 5577

E-mail: tomislav32.tw@gmail.com

Obrazovanje

1998.-2002. Srednja Škola Petrinja

2013.-2017.Sveučilište u Zagrebu Metalurški fakultet, prediplomski sveučilišni studij Metalurgija, smjer metalurško inženjerstvo

Radno iskustvo

2003. -2008. UŠP Sisak Hrvatske šume d.o.o

2010. -2012. Mlin i pekare d.o.o

2016. -2017. SANO. d.o.o

Ostale vještine

Poznavanje engleskog jezika u govoru i pismu

Poznavanje rada na računalu, rada u MS Office paketima, Autodesk programa (autocad)