Utjecaj valjanja i toplinske obrade na svojstva Cu-Al-Mn legure s prisjetljivosti oblika

Selanec, Magdalena

Master's thesis / Diplomski 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:115:584565

Rights / Prava: In copyright / Zaštićeno autorskim pravom.

Download date / Datum preuzimanja: **2024-03-28**

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

Magdalena Selanec

DIPLOMSKI RAD

Sisak, rujan 2017.

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
METALURŠKI FAKULTET

Magdalena Selanec

UTJECAJ VALJANJA I TOPLINSKE OBRADE NA SVOJSTVA Cu-Al-Mn LEGURE S PRISJETLJIVOSTI OBLIKA

DIPLOMSKI RAD

Mentor:
izv.prof.dr.sc. Stjepan Kožuh

Članovi ispitnog povjerenstva:
Predsjednik: prof.dr.sc. Mirko Gojić
Član: izv.prof.dr.sc. Stjepan Kožuh
Član: izv.prof.dr.sc. Tamara Holjevac Grgurić
Zamjenski član: doc.dr.sc. Ivan Jandrlić

Sisak, rujan 2017.

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

Zahvaljujem se mentoru, izv. prof. dr. sc. Stjepanu Kožuhu na velikoj pomoći, stručnim savjetima te strpljenju i uloženom vremenu pri izradi ovog diplomskog rada.

Također, zahvaljujem se dr.sc Ivani Ivanić na pomoći tijekom izrade ovog diplomskog rada.

Najveću zahvalu želim iskazati svojim roditeljima i bratu Ivanu, na ljubavi i velikoj podršci tijekom studiranja. Hvala Vam za sve.

Igore, hvala ti što si uvijek uz mene i što si mi velika podrška.

SAŽETAK

UTJECAJ VALJANJA I TOPLINSKE OBRADE NA SVOJSTVA Cu-Al-Mn LEGURE S PRISJETLJIVOSTI OBLIKA

U radu su istraživana svojstva Cu-8,3%Al-9,4%Mn (mas.%) legure s prisjetljivosti oblika, nakon toplog i hladnog valjanja. Šipka promjera 8 mm iz Cu-Al-Mn legure, proizvedena je postupkom vertikalnog kontinuiranog lijevanja. Nakon lijevanja provedeno je toplo i hladno valjanje. Toplim valjanjem dobivena je traka debljine 1,75 mm, a hladnim valjanjem traka debljine 1,02 mm. Nakon postupka valjanja uslijedila je toplinska obrada. Toplinska obrada se sastojala od žarenja na 900° C, držanja 30 minuta na toj temperaturi te hlađenja u vodi. Karakterizacija mikrostrukture ispitivane Cu-Al-Mn legure provedena je pomoću optičke mikroskopije (OM) i pretražne elektronske mikroskopije (SEM) opremljene uređajem za energetsko disperzijsku spektroskopiju (EDS). Temperature transformacije i fuzijske entalpije određene su diferencijalno skenirajućom kalorimetrijom (DSC). Tvrdoća Cu-Al-Mn legure prije i nakon valjanja i toplinske obrade određena je Vickersovom metodom (HV10).

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

ABSTRACT

THE EFFECT OF ROLLING AND HEAT TREATMENT ON PROPERTIES OF Cu-Al-Mn SHAPE MEMORY ALLOYS

In the paper, the properties of Cu-8.3%Al-9.4%Mn (wt.%) of shape memory alloy were investigated after hot and cold rolling. The 8 mm diameter rod of Cu-Al-Mn alloy was produced by vertical continuous casting. After casting, hot and cold rolling was carried out. Hot rolling produced a strip of 1.75 mm thick and a cold rolling strip of 1.02 mm thick. After the rolling process was followed by heat treatment. Heat treatment consisted of annealing at 900 °C, holding for 30 minutes at that temperature and cooling in water. Characterization of the microstructure of the Cu-Al-Mn alloy was performed by optical microscopy (OM) and scanning electron microscopy (SEM) equipped with energy dispersive spectroscopy (EDS). Temperature transformation and fusion enthalpy were determined by differential scanning calorimetry (DSC). The hardness of Cu-Al-Mn alloys before and after rolling and heat treatment was determined by the Vickers method (HV10).

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

SADRŽAJ

1. UVOD 1
2. TEORIJSKI DIO 2
2.1. Povijesni razvoj legura s prisjetljivosti oblika 2
2.2. Općenito o legurama s prisjetljivosti oblika 3
2.2.1. Martenzitna transformacija 5
2.2.2. Pseudoelastičnost, superelastičnost i efekt prisjetljivosti oblika 9
2.2.3. Legure s prisjetljivosti oblika na bazi bakra 13
2.2.3.1. Trokomponentne legure 13
2.2.3.2. Četverokomponentne legure 17
2.2.4. Legure s prisjetljivosti oblika na bazi nikla 19
2.2.5. Legure s prisjetljivosti oblika na bazi željeza 20
2.3. Primjena legura s prisjetljivosti oblika 21
2.4. Osnove valjanja metalnih materijala 24
3. EKSPERIMENTALNI DIO 27
3.1 Lijevanje Cu-Al-Mn legure 27
3.2. Valjanje Cu-Al-Mn legure 28
3.3. Toplinska obrada 30
3.4. Metalografska priprema 31
3.5. Optička mikroskopija 33
3.6. Pretražna elektronska mikroskopija 35
3.7. Diferencijalno pretražna kalorimetrija 37
3.8. Mjerenje tvrdoće 38
4. REZULTATI I RASPRAVA 40
4.1. Mikrostruktura lijevane Cu-Al-Mn legure 40
4.2. Utjecaj valjanja i toplinske obrade na mikrostrukturu Cu-Al-Mn legure 42
4.3. Utjecaj valjanja i toplinske obrade na tvrdoću Cu-Al-Mn legure 57
5. ZAKLJUČAK 59
6. LITERATURA 60

1. UVOD

Legure s prisjetljivosti oblika (SMA legure) su relativno novi metalni materijali koji pokazuju sposobnost da se vrate u neki prethodno definirani oblik kada podliježu odgovarajućem tretmanu. Taj povratak u prethodni oblik rezultat je reverzibilne transformacije martenzitne faze. Najčešće vrste legura s prisjetljivosti oblika su Nitinol (Ni-Ti), legure bazirane na bakru te legure temeljene na željezu.

Ove legure su zanimljive u brojnim primjenama komercijalnih inženjerstva te se sve više javlja potražnja za legurama s prisjetljivosti oblika. Glavne prednosti legura na bazi bakra su njihova niska cijena, relativno jednostavna proizvodnja te visoka električna i toplinska vodljivost u usporedbi s drugim legurama s prisjetljivosti oblika. Legure Cu-Al-Ni i Cu-Al-Zn se posebice opsežno istražuju [1-3]. Međutim, one su krhke i osjetljive na interkristalni prijelom. U odnosu na druge legure, Cu-Al-Mn legura s prisjetljivosti oblika je bolja zbog bolje duktilnosti i dobrog oporavka. Razlog za veću duktilnost Cu-Al-Mn legure s prisjetljivosti oblika može biti povezan sa smanjenjem stupnja uređenosti β osnovne faze. Dodatak mangana u legure s prisjetljivosti oblika na bazi bakra stabilizira β fazu i poboljšava duktilnost legure [4-6].

Još neke prednosti Cu-Al-Mn legura u usporedbi s ostalim legurama bakra su veći oporavak, bolja duktilnost i veći kapacitet prigušenja vibracija [7, 8]. Dodavanje mangana povećava snagu vezanja između atoma konstituenata što dovodi do povećane energije aktivacije za difuziju i smanjenja brzine difuzije atoma za njihovo preslagivanje.

Općenito, legure s prisjetljivosti oblika se mogu proizvesti postupkom lijevanja praćenim plastičnom deformacijom (valjanje ili vučenje), uključujući i toplinsku obradu. Posljednjih godina tehnika kontinuiranog lijevanja postaje jedna od važnijih tehnologija za proizvodnju ovih legura.

U ovom radu je provedena mikroskopska karakterizacija Cu-Al-Mn legure s prisjetljivosti oblika proizvedene postupkom kontinuiranog lijevanja te je praćen utjecaj toplog i hladnog valjanja i naknadne toplinske obrade na njena svojstva.

2.TEORIJSKI DIO

2.1. Povijesni razvoj legura s prisjetljivosti oblika

Otkriće martenzita u čelicima 1890-ih godina od strane Adolfa Martensa bio je veliki korak prema eventualnom otkriću legura s prisjetljivosti oblika. Martenzitna transformacija je bila najzastupljeniji metalurški fenomen tijekom ranih 1900-ih godina [9].

Efekt prisjetljivosti oblika uočio je švedski istraživač Ölander 1932. godine, na slitini zlata i kadmija, kod koje se pokazalo da martenzitna faza može poprimiti oblik koji se s promjenom temperature mijenja. Veća pažnja počela se posvećivati ovoj pojavi kada su Buehler i suradnici otkrili efekt prisjetljivosti oblika u slitini nikla i titana [10].

Martenzitna transformacija, ustanovljena je kao nepovratni proces. Koncept termoelastične martenzitne transformacije, koji objašnjava reverzibilnu transformaciju martenzita, 1949. godine uveo je Kurdjumov i Khandros, temeljeći se na eksperimentalnim opažanjima termički reverzibilne martenzitne strukture CuZn i CuAl legura. Do 1953. godine proučavana je termoelastična martenzitna transformacija u drugim legurama kao što je CuZn. Reverzibilna martenzitna transformacija i legure koje su ju pokazale ostale su neiskorištene sve do 1963. godine. Proboj za inženjerske primjene dogodio se otkrićem NiTi legure (Nitinol) od strane Buehler i suradnika dok su istraživali materijale korisne za zaštitu od topline. Uočeno je da osim dobrih mehaničkih svojstava, usporedivih s nekim uobičajenim inženjerskim metalima, takav materijal također ima sposobnost obnavljanja oblika.

Otkriće Nitinola pojačalo je interes aktivnog istraživanja u legurama s prisjetljivosti oblika. Učinci toplinske obrade, sastava i mikrostrukture široko su istraživani i objašnjavani tijekom tog razdoblja. Godine 1965. studije pokazuju da dodavanje trećeg elementa za legiranje kao što je Co ili Fe u postojeći NiTi sustav uzrokuje dramatično smanjenje temperature transformacije legura s prisjetljivosti oblika. Nove legure inspirirale su prvu komercijalnu primjenu legura s prisjetljivosti oblika, poznatu kao Cryofit, gdje je legura s prisjetljivosti oblika korištena za cijevne spojke u borbenim avionima F-14. Temperatura transformacije za Cryofit bila je toliko niska da, kako bi se spriječilo da se aktivacija nastavi prije montaže, su se spojke cijevi prevozile u tekućem dušiku. Nastavak istraživanja za rješavanje ovog problema dovelo je do razvoja NiTiNb sustava (1989. godine), koji je imao veću temperaturu histereze, te je stoga NiTiNb široko primjenjen u popravcima nuklearnih reaktora. Kasnije 1999. god. niske cijene povezane s ovim materijalom učinile su ga prikladnim za široku primjenu u različitim industrijskim područjima [9].

Od prvog otkrića Nitinola 1963. godine razvijene su mnoge komercijalne primjene. Tijekom 1970-ih pojavilo se nekoliko primjena NiTi u biomedicinskom području, ali devedesetih godina prošlog stoljeća dolazi do komercijalnog proboja NiTi stentova. Do tada, legure s prisjetljivosti oblika su pronašle dodatnu primjenu u ventilacijskim otvorima, elektroničkim kabelskim priključcima, ventilima i nizom drugih proizvoda.

Osim toga, tijekom posljednjeg desetljeća prošlog stoljeća potražnja za aktivatorima u različitim radnim uvjetima, te dijelom za zrakoplovnu i naftnu industriju, oživjela je veliki interes za razvoj ovih legura. Zadnjih godina su značajnije istraživane legure koje pokazuju karakteristike promjena oblika slične legurama s prisjetljivosti oblika, ali to svojstvo pokazuju pod utjecajem magnetskog polja.

2.2. Općenito o legurama s prisjetljivosti oblika

Legure s prisjetljivosti oblika (engl. *Shape Memory Alloys* - *SMA*) predstavljaju skupinu materijala s odlikom prisjećanja oblika. Ove legure s prisjetljivosti oblika predstavljaju nove materijale koji posjeduju i posve nova svojstva. Njihovo je karakteristično obilježje sposobnost pamćenja oblika. Da bi materijal pamtio oblik nužna je prisutnost reverzibilne fazne transformacije austenita u martenzit. Dotična se pretvorba može potaknuti mehaničkim i/ili toplinskim putem [11]. Promjena oblika posljedica je austenitno-martenzitne transformacije u strukturi slitine.

Postoji velik broj legura koje posjeduju prisjetljivost oblika, a to su:

- legure na bazi nikla: NiTi (tzv. Nitinol), NiMnGa,
- legure na bazi bakra: CuZnX (X = Al, Si, Sn, Ga, Mn), CuAlX (X = Ni, Be, Zn, Mn), CuZnAlX (X = Ni, Mn),
- legure na bazi željeza: FeMn, FePt, FeMnSi, FeCoNiTi,
- legure na bazi plemenitih metala (npr. Au, Ag, Cd)
- ″egzotične″ legure (npr. InCd, InTe) [1].

U zemljama s visokim stupnjem tehnološkog razvoja (SAD, Japan, Njemačka) legure s prisjetljivosti oblika nalaze komercijalnu primjenu na mnogim područjima posebice u medicini te tehnici gdje se često rabe kao osjetnici (senzori) i pokretači (aktuatori). U Hrvatskoj su ove slitine nažalost još uvijek vrlo malo poznate.

Danas je poznat relativno velik broj materijala s odlikom prisjećanja oblika, ali komercijalno su zanimljivi samo oni materijali koji mogu ponovljivo iskazati značajnu deformaciju ili oni koji promjenom oblika ostvaraju dostatnu silu. Tablica 1 sadrži cjeloviti pregled SMA legirnih sustava uz prikaz histereze i temperaturnog područja karakterističnog za transformaciju.

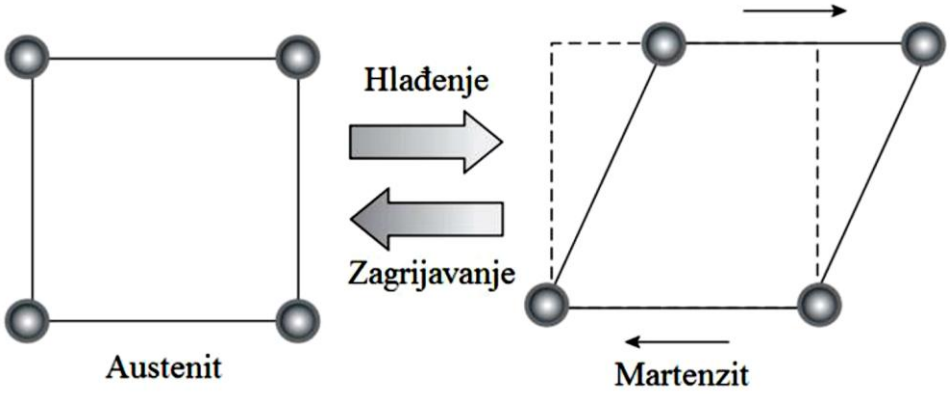
Tablica 1. Primjena nekih legirnih sustava sa svojstvom prisjetljivosti oblika [11]

Legura	Kemijski sastav	Područje transformacijskih temperatura, ^{o}C	Transformacijska histereza, ^{o}C
AgCd	44 do 49 at. % Cd	-190 do -50	≈15
AuCd	46,5 do 50 at. % Cd	30 do 100	≈15
CuAlNi	14 do 14,5 mas. % Al 3 do 4,5 mas. % Ni	-140 do 100	≈35
CuSn	≈15 at. % Sn	-120 do 30	
CuZn	38,5 do 41,5 mas. % Zn	-180 do -10	≈10
CuZnX (X=Si, Sn, Al)	mali mas. % X	-180 do 200	≈10
InTi	18 do 23 at. % Ti	60 do 100	≈4
NiAl	36 do 38 at. % Al	-180 do 100	≈10
NiTi	49 do 51 at. % Ni	-50 do 400	≈30
FePt	≈25 at. % Pt	≈ -130	≈4
MnCu	5 do 35 at. % Cu	-250 do 180	≈25
FeMnSi	32 mas. % Mn, 6 mas. % Si	-200 do 150	≈100

2.2.1. Martenzitna transformacija

Osnovni preduvjet za pojavu efekta prisjetljivosti oblika je postojanje bezdifuzijske reverzibilne fazne transformacije poznate kao martenzitna transformacija [12].

Martenzitna transformacija se može definirati kao povratni kristalografski reorijentacijski proces između dviju stabilnih faza. Transformacija se zbiva kada Gibbsova energija martenzita postaje niža od Gibbsove energije austenita pri temperaturi ispod kritične temperature t_0, koja predstavlja temperaturu termodinamičke ravnoteže pri kojoj su Gibbsove energije obaju faza jednake [10]. Na slici 1 je shematski prikazana promjena oblika jedinične ćelije kod martenzitne transformacije.



Slika 1. Shematski prikaz martenzitne transformacije [13]

Poznate su dvije najznačajnije faze za slitine s prisjetljivosti oblika a to su, austenit (A) koji je stabilan na višim temperaturama, i martenzit (M) koji je stabilan na nižim temperaturama. Ove navedene faze razlikuju se u pojedinim kristalnim strukturama [1].

Najvažnije temperature koje opisuju navedene fazne transformacije su:
M_s – temperatura početka martenzitne transformacije, °C
M_f – temperatura završetka martenzitne transformacije, °C
A_s – temperatura početka austenitne transformacije, °C
A_f – temperatura završetka austenitne transformacije, °C .

U literaturi [14] je naveden učinak kemijskog sastava na temperaturu M_s Cu-Al-Mn legura s prisjetljivosti oblika. Istraživana je bila legura u sastavu Cu (79-81) wt.% - Al (8-9,5) wt.%. - Mn (10,9-12)%, te je utvrđeno da se temperatura M_s može izraziti formulom:

$$M_s(K) = 1192 – 25.5 \text{ Al wt.\%} – 73.2 \text{ Mn wt.\%} \quad (1)$$

Proučavanjem legure sastava Cu (81-85) wt% - Al (10-11) wt.% - Mn (5-7,5) wt. % utvrđeno je da se odnos temperature M_s i kemijskog sastava može opisati kao:

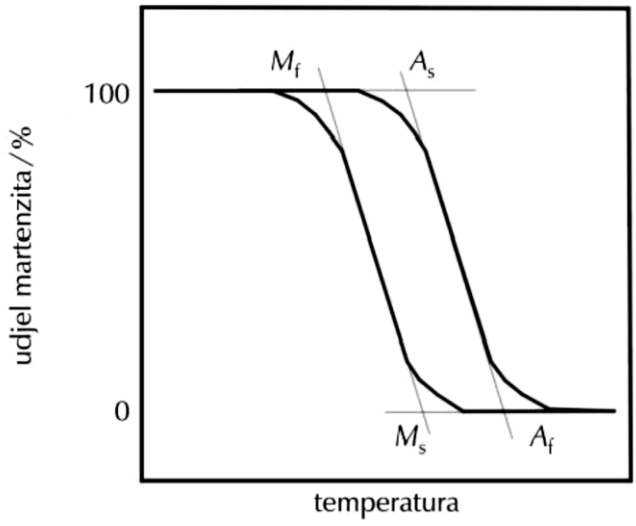
$$M_s(K) = 1710 – 127.4 \text{ Al wt.\%} – 43.6 \text{ Mn wt.\%} \quad (2)$$

Također kod legure sastava Al (20-25) at. % - Mn (5-10) at.%, M_s se može prikazati sljedećom formulom:

$$M_s(K) = 2129 – 63.2 \text{ at.\% Al} – 63.9 \text{ at.\% Mn} \quad (3)$$

Međutim, može se primjetiti da su tri gore navedene jednadžbe međusobno različite u pogledu kemijskog sastava i ne mogu se jednostavno primjenjivati za proučavanje Cu-Al-Mn legura s prisjetljivosti oblika. Jednadžbe 1-3 pokazuju da je M_s temperatura vrlo osjetljiva na kemijske sastave u legurama s prisjetljivosti oblika.

Slika 2 prikazuje uobičajeni način karakterizacije anizotermne toplinski inducirane martenzitno austenitne transformacije karakteristične za legure s prisjetljivosti oblika. Martenzitna transformacija nastupa hlađenjem od M_s do M_f temperature, a austenitna transformacija zagrijavanjem unutar područja temperatura A_s i A_f .



Slika 2. Temperaturna histereza i karakteristične temperature transformacije [2]

Martenzitna transformacija se može potaknuti i na temperaturi većoj od M_s ali ne toplinskim putem već mehaničkim djelovanjem vanjskog naprezanja (naprezanjem inducirani martenzit) ili plastične deformacije (plastičnom deformacijom inducirani martenzit) [1, 15].

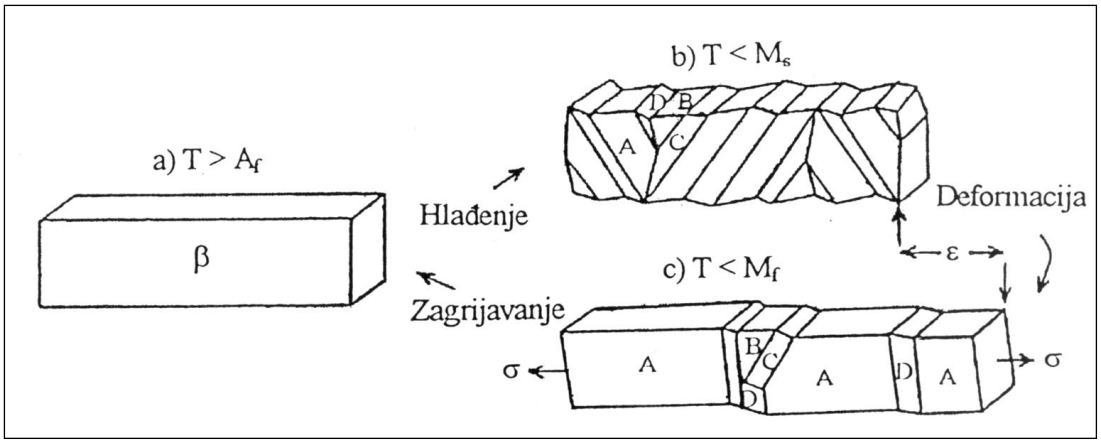
Austenitno - martenzitna transformacija zbiva se u području temperatura kod kojih je brzina difuzijskih reakcija praktično nula te je pokretljivost atoma vrlo mala. Iz tog razloga nije moguće pojedinačno kretanje atoma, već samo njihovo istodobno premještanje. Preraspodjelom atoma putem homogenog smicanja na udaljenostima manjim od parametra kristalne rešetke dolazi do promjene u načinu njihova slaganja [11]. U tablici 2 prikazana su obilježja austenitno - martenzitne pretvorbe.

Tablica 2. Obilježja austenitno - martenzitne pretvorbe [11]

Visokotemperaturna faza	Kristalna pretvorba $\beta(\gamma) \Leftrightarrow \alpha_M$	$\Delta V_{\beta\alpha\,M}$	Magnetna stanja $\beta(\gamma) \Leftrightarrow \alpha_M$
β-CuZnX	BCC ⇔ gusto slagana rešetka	≈0	p ⇔ p
β-NiTiX	BCC ⇔ gusto slagana rešetka	≈0	p ⇔ p
γ-FeNiX	FCC ⇔ BCC, BCT	+0,03	p ⇔ f
γ-FeNiCoX	FCC ⇔ BCC, BCT	< +0,02	f ⇔ f
γ-FeMnX	FCC ⇔ HCP	-0,01	p ⇔ af

U tablici 2 se može primjetiti da se kod CuZn i NiTi legura ostvaruje pretvorba BCC kristalne rešetke visokotemperaturne faze ili austenita s oznakom β u strukturu s višim koordinacijskim brojem tzv. gusto slaganu rešetku niskotemperaturne faze ili martenzita s oznakom α_M. Ovu faznu pretvorbu ne prati promjena volumen niti magnetnih stanja [11]. U FeNi materijalima zbiva se transformacija austenitne (γ) plošno centrirane kubične rešetke (FCC) u martenzitnu prostorno centriranu kubičnu (BCC) ili tetragonalnu (BCT) rešetku odnosno u gusto slaganu heksagonsku rešetku (HCP) kod FeMn legura. Istovremeno se događa i promjena volumena te magnetna transformacija karakterizirana prijelazom paramagnetnog (p) u feromagnetno (f) ili antiferomagnetno stanje (af).

Promjenom kristalne građe smičnom deformacijom rešetke javlja se značajno elastično izvitoperenje kako izvornog tako i novo formiranog kristala što može usporiti ili u krajnjem slučaju zakočiti daljnji tijek pretvorbe. Stoga je bitno da se uvedena elastična naprezanja postepeno razgrađuju putem tzv. samoprilagođavajućeg mehanizma odnosno unutarnje plastične deformacije martenzitnih kristala bez promjene kristalne rešetke [11]. Dvojnikovanjem ili klizanjem formiraju se različito usmjerena područja martenzitne strukture čime se kompenzira distorzija kristalne rešetke i reduciraju nastala naprezanja, slika 3.



Slika 3. Shematski prikaz martenzitne pretvorbe:
a) kristal β-faze,
b) hlađenjem formirana samoprilagođavajuća dvojnikovana područja martenzitnih kristala (A, B, C, D),
c) dominacija područja A u prisutnosti naprezanja [11].

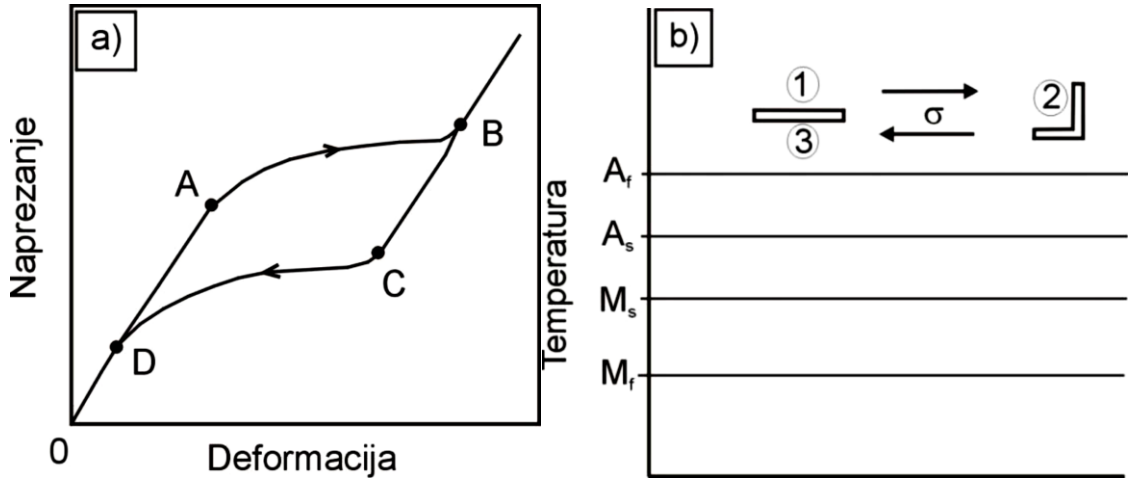
Ovako formirani martenzitni kristali prikazani na slici 3 (A, B, C, D) neće potaknuti promjenu oblika, ako se transformacija ne potpomogne vanjskim ili unutarnjim naprezanjem. U samoprilagođavajućoj martenzitnoj strukturi izloženoj naprezanju potiče se rast povoljno orijentiranih martenzitnih kristala uz istovremeno smanjenje nepovoljno orijentiranih područja što u konačnici rezultira promjenom oblika i dimenzija. Da bi materijal višestruko mijenjao oblik austenitno - martenzitna pretvorba mora biti kristalografski reverzibilna tj. povratnom pretvorbom, tijekom zagrijavanja, bez pogreške se mora uspostaviti izvorni austenitni kristal pri čemu materijal poprima visokotemperaturni oblik [11].

Danas je poznat niz fizikalnih čimbenika koji potpomažu reverzibilnost martenzitne pretvorbe, a time i prisjetljivost oblika [11]:

- odsutnost difuzijskih procesa u temperaturnom području pretvorbe: $\Delta T=A_f-M_f$;
- minimalna promjena volumena tijekom $\beta \leftrightarrow \alpha_M$ pretvorbe;
- velika smična deformacija rešetke $\gamma_{\beta\alpha_M}$;
- kristalografska uređenost austenita;
- precipitacija koherentnih čestica podkritične veličine u čvrstoj otopini β-faze;
- unutarnja plastična deformacija α_M-kristala bez promjene kristalne rešetke;
- visoka granica razvlačenja austenita;
- odsutnost magnetne pretvorbe za vrijeme strukturne transformacije.

2.2.2. Pseudoelastičnost, superelastičnost i efekt prisjetljivosti oblika

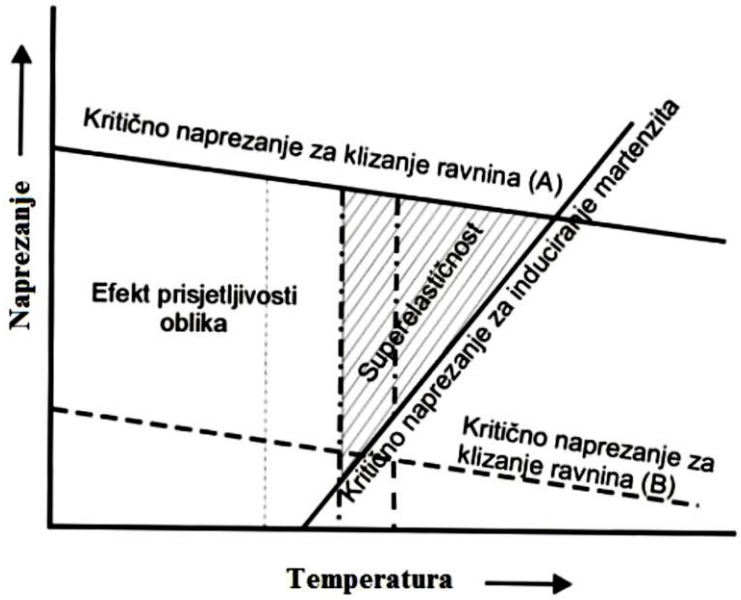
Pseudoelastičnost je elastična deformacija koja nestaje uklanjanjem naprezanja. Ponašanje slitine ″rubber - like″ je deformacija martenzita čija je osnova kretanje granica sraslaca koja je veća od stvarne elastične deformacije, ali još uvijek manja od pseudoelastične deformacije [10]. Makroskopsko ponašanje legura s efektom prisjetljivosti oblika može se pratiti na dijagramu naprezanje – deformacija, koji se dobije mehaničkim ispitivanjem legura na konstantnoj temperaturi. Dijagram naprezanje – deformacija, te shematski prikaz pseudoelastičnosti je prikazan na slici 4.



a) b)

Slika 4. a) Dijagram naprezanje – deformacija za legure s prisjetljivosti oblika i b) shematski prikaz pseudoelastičnosti [10]

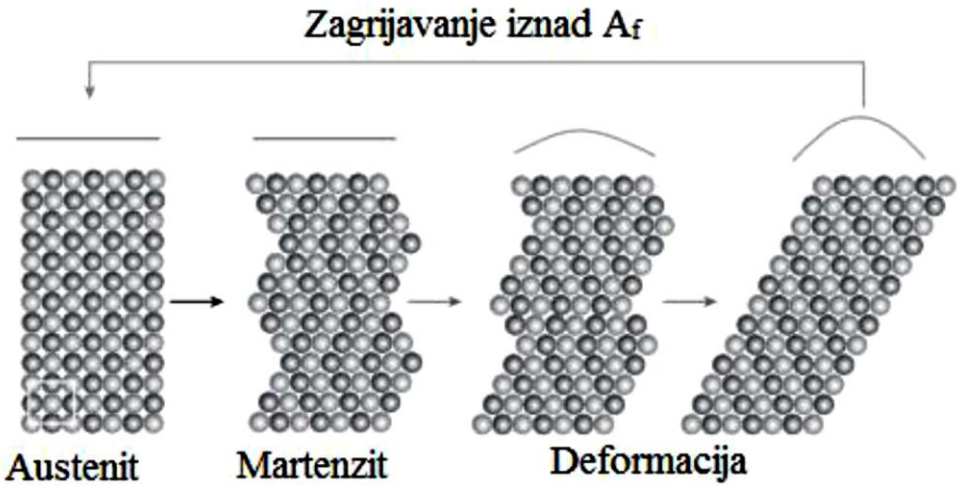
Odnos između efekta prisjetljivosti oblika i superelastičnosti prikazan je na slici 5. Efekt prisjetljivosti oblika javlja se na temperaturama ispod A_s, a nakon toga slijedi zagrijavanje iznad A_f, dok se superelastičnost javlja iznad temperature A_f, gdje je martenzit potpuno nestabilan u odsutnosti naprezanja. U temperaturnom intervalu između A_s i A_f može postojati i superelastičnost i efekt prisjetljivosti oblika. Jedan od osnovnih uvjeta za postizanje efekta prisjetljivosti oblika i superelastičnosti je kristalografski povratna martenzitna transformacija i izbjegavanje klizanja tijekom deformacije [10].



Slika 5. Shematski prikaz područja efekta prisjetljivosti oblika i superelastičnosti u ovisnosti o temperaturi i naprezanju [10]

Poznato je da legure koje pamte oblik, predstavljaju specifične materijale koji imaju sposobnost vraćanja u svoj prvobitan oblik te se u svim takvim materijalima trenutačni oblik dobiva određenim postupkom, tj. toplinskom ili termomehaničkom obradom. Najpoznatija metoda programiranja je deformiranje na povišenim temperaturama, iznad temperature A_f, zatim hlađenje na sobnu temperaturu, pri čemu je legura konstantno podvrgnuta naprezanju [10].

Najjednostavniji primjer efekta prisjetljivosti oblika možemo objasniti na primjeru žice. Žica ima martenzitnu fazu pri sobnoj temperaturi, dok je temperatura martenzitne transformacije poprilično iznad sobne temperature. Budući da se martenzit lako može deformirati pomoću sraslanja ili reorijentacije, na osnovu toga se i žica može lako saviti. Kada zagrijavamo savijenu žicu na temperaturu iznad A_f, martenzit se transformira u austenit te uzorak (žica) poprima svoj prvobitan oblik. Nakon što se uzorak ohladi na sobnu temperaturu, žica se ponovno transformira u martenzit. Zbog samoprilagođavajuće martenzitne strukture, žica ne mijenja svoj oblik [13]. Na slici 6 je prikazan mehanizam efekta prisjetljivosti oblika.

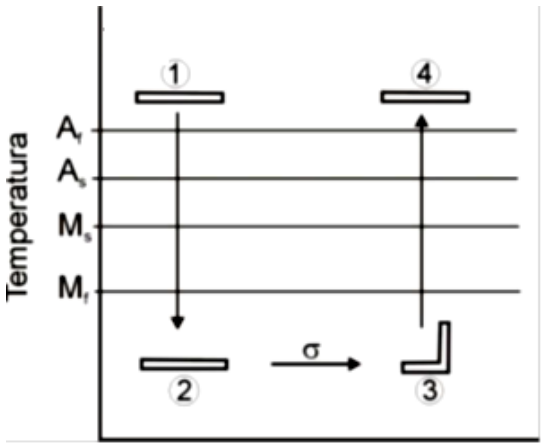


Slika 6. Mehanizam efekta prisjetljivosti oblika [13]

U literaturi je navedeno da može postojati jednosmjerni i dvosmjerni efekt prisjetljivosti oblika [10, 12].

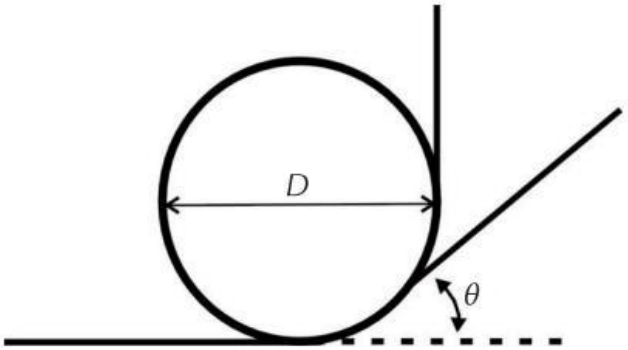
a) *Jednosmjerni efekt prisjetljivosti oblika*

Jedan od oblika efekata prisjetljivosti oblika je jednosmjerni efekt prisjetljivosti oblika. Ovaj oblik je karakterističan po tome što legura pamti samo oblik austenitne faze (slika 7). Tijekom ovog efekta odvijaju se unutarnje promjene u strukturi. Kada se postojeća struktura deformira preko reorijentacije varijanti, to rezultira promjenom makroskopskog oblika slitine. Kada je legura rasterećena ova deformacija ostaje, što dovodi do nastanka trajne deformacije. Ako se legura ponovno zagrijava na temperature iznad temperatura martenzitne transformacije, vraća se opet početna fazna mikrostruktura i makroskopska geometrija. Ako leguru ponovno ohladimo ispod temperature završetka martenzitne transformacije, stvara se mikrostruktura samoprilagođavajućeg martenzita te se vraća izvorni oblik legure, koji je nastao prije deformacije. Na ovaj način se postiže jednosmjerni efekt prisjetljivosti oblika [9].



Slika 7. Prikaz jednosmjernog efekta prisjetljivosti oblika [10]

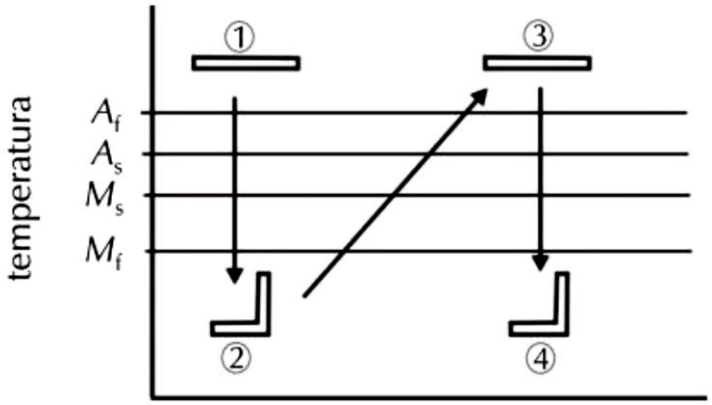
Mjerenje jednosmjernog efekta prisjetljivosti oblika može se provesti na traci ili žici legure s prisjetljivosti oblika koja se savije za 90° oko cilindra promjera D (slika 8). Za mjerenje oporavka, kao pokazatelja efekta prisjetljivosti oblika, savijeni uzorak zagrijava se u uljnoj kupki na 250 °C [10].



Slika 8. Shematski prikaz mjerenja efekta prisjetljivosti oblika [10]

b) Dvosmjerni efekt prisjetljivosti oblika

Drugi oblik efekta prisjetljivosti oblika je dvosmjerni efekt prisjetljivosti oblika, koji omogućuje da legura mijenja svoj oblik tijekom toplinskih ciklusa, zagrijavanja i hlađenja, između visokotemperaturnog i niskotemperaturnog oblika (slika 9). Kako bi legura mogla naučiti svoj željeni oblik, potrebno je provesti tzv. trening legure [9, 10].



Slika 9. Prikaz dvosmjernog efekta prisjetljivosti oblika [10]

Ako se slitina s prisjetljivosti oblika s dvosmjernim efektom podvrgne vrlo malom stupnju naprezanja, može doći do značajnog pogoršanja dvosmjernog efekta prisjetljivosti oblika [10]. Upravo zbog navedenog, jednosmjerni efekt prisjetljivosti oblika je više korišteniji od dvosmjernog efekta.

2.2.3. Legure s prisjetljivosti oblika na bazi bakra

Legure s prisjetljivosti oblika na bazi bakra karakterizira visokotemperaturno stabilna β-faza, s povišenim temperaturama martenzitne fazne transformacije iznad 100 °C [1]. Legure na bazi bakra nemaju dobra svojstva poput Ni-Ti legura, ali je proizvodnja ovih legura puno jeftinija te im je jednostavnija izrada.

Cu-legure se smatraju jeftinijima jer se lako proizvedu korištenjem konvencionalnih metalurških procesa za obradu tradicionalnih legura baziranih na bakru. Također, one nemaju visoku razinu reaktivnosti koja zahtijeva posebne uvjete tijekom taljenja, kao u slučaju obrade NiTi. Osim toga, legure bazirane na bakru imaju široki raspon temperaturne transformacije, veliki superelastični efekt, malu histerezu i visok koeficijent prigušenja [8]. Sva ta poželjna svojstva proširila su potencijale moguće primjene legura s prisjetljivosti oblika na bazi bakra. Glavne legure bakra temeljene su na CuZn i CuAl sistemima. Treći element legiranja se često dodaje za promjenu temperature transformacije ili mikrostrukture. Međutim, Cu legure se ne mogu lako deformirati pri nižoj temperaturi u martenzitnoj fazi zbog lomljivosti izazvane grubim (velikim) zrnom, visokim stupnjem uređenosti i elastičnom anizotropijom [10].

Temperatura početka nastanka martenzita (M_s) ima tendenciju porasta s porastom sadržaja aluminija. Dodatak male količine srebra leguri CuAl povećava tvrdoću, te poboljšava otpornost na naponsku koroziju. Malim dodatkom berilija u leguru CuAl blizu eutektoidnog sastava dolazi do stabilizacije β-faze i snižavanja temperature M_s, dok se sama priroda martenzitne transformacije ne mijenja. Najviše upotrebljavane legure s prisjetljivosti oblika na bazi bakra su CuZnAl i CuAlNi [1].

2.2.3.1. Trokomponentne legure

Trokomponentne legure na bazi bakra koje se komercijalno najviše koriste su CuZnAl i CuAlNi odnosno njihove četverokomponentne modifikacije koje sadrže mangan. Bor, cerij, kobalt, željezo, titan, vanadij i cirkonij se dodaju za usitnjenje zrna. Temperatura martenzitne transformacije se može podešavati kemijskim sastavom. Taljenje legura na bazi bakra je slično taljenju bronci. Većina komercijalnih legura se tali u indukcijskim pećima. Praškasta metalurgija i proces brzog skrućivanja se također koriste za proizvodnju ovih legura s prisjetljivosti oblika na bazi bakra [16, 17].

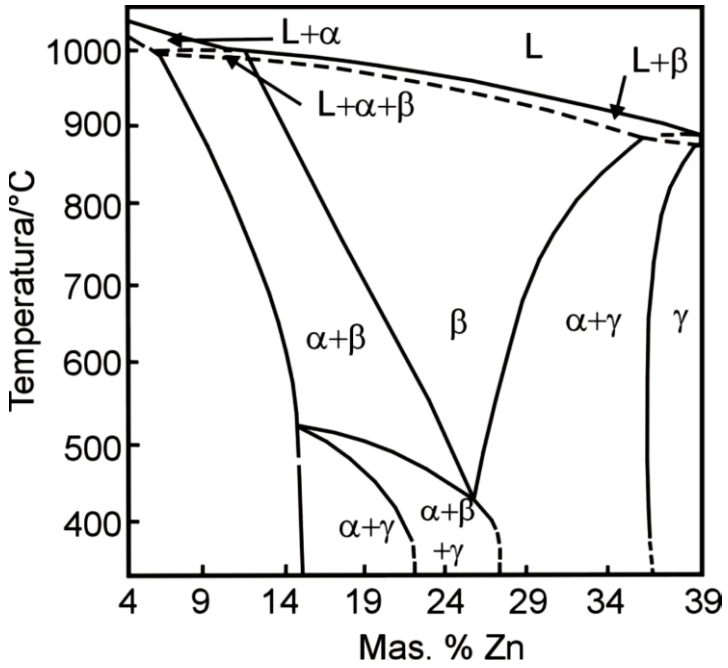
Legure CuZnAl s manje od 6 % Al mogu se hladno obrađivati međužarenjem, a većim sadržajem aluminija nisu tako lako obradive u hladnom stanju. Legure CuAlNi su znatno krhke na niskim temperaturama i jedino se mogu vruće obrađivati.

Termička stabilnost legura na bazi bakra je ograničena kinetikom razlaganja, te zbog toga treba izbjegavati duže izlaganje legura CuZnAl i CuAlNi temperaturama iznad 150 ^{o}C, 200 ^{o}C [18].

a) Legure CuZnAl s prisjetljivosti oblika

Odmah nakon NiTi, legura CuZnAl je druga komercijalno najprimijenjenija legura s prisjetljivosti oblika. Uspoređujući leguru CuAlZn s legurom NiTi, legura CuAlZn ima bolju električnu i toplinsku vodljivost te veću duktilnost. Isto tako je CuAlZn legura jednostavnija i jeftinija za proizvodnju [1, 9, 13].

Legura CuZnAl ima β-faznu prostorno centriranu kubičnu strukturu, te je stabilna na visokim temperaturama (slika 10). Uobičajeni postupak je da se slitina toplinski obrađuje (žari) kako bi se zadržala β-faza. Zatim slijedi hlađenje u vodi da se β-faza transformira u martenzit.



Slika 10. Ravnotežni fazni dijagram ternarne slitine CuZnAl sa vertikalnim presjekom kod 6 mas. % Al [1]

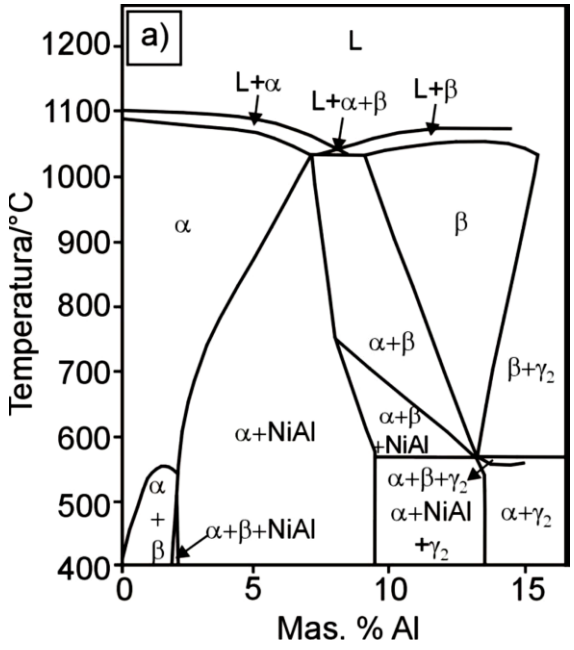
b) Legure CuAlNi s prisjetljivosti oblika

Legure CuAlNi upotrebljavaju se zbog niže cijene i lakše proizvodnje u odnosu na NiTi leguru. Taljenje se najčešće provodi u vakuumskim indukcijskim pećima uz zaštitnu atmosferu inertnog plina, kako bi se spriječila oksidacija aluminija.

Postupci metalurgije praha i tehnologije brzog skručivanja primjenjuju se za proizvodnju sitnozrnatih legura bez upotrebe elemenata koji služe za usitnjavanje zrna. Primjena CuAlNi legura je ograničena zbog krhkosti i slabe hladne obradivosti [6]. Za razliku od ostalih legura s prisjetljivosti oblika, ove legure imaju višu radnu temperaturu, te bolju toplinsku stabilnost. Karakteristične temperature martenzitnih transformacija legure CuAlNi su od −200 do 200 °C, te ovise o udjelu aluminija i nikla (mnogo je utjecajniji udjel aluminija). Legura CuAlNi se teško plastično deformira kretanjem dislokacija. Efekt prisjetljivosti oblika u CuAlNi legurama podložan je starenju nakon kaljenja. Upravo zbog navedenog, potrebno je optimizirati mehanička svojstva i toplinsku stabilnost, te prilagoditi i stabilizirati temperaturu martenzitne transformacije [1].

Jednosmjerni efekt prisjetljivosti oblika kod CuAlNi legura je do 4 %, dok je dvosmjerni efekt prisjetljivosti oblika oko 1,5 %. Jedan od najbitnijih nedostataka ove legure je mali efekt reverzibilne transformacije. To je prije svega rezultat interkristalnog loma već pri niskom zadanom opterećenju [19] .

Na slici 11 je prikazan ravnotežni dijagram CuAlNi legure pri vertikalnom presjeku od 3 % mas. Ni. Može se vidjeti da se u ravnotežnom stanju pri temperaturi od 565 °C i 11,8 % aluminija β-faza (austenit) s prostorno centriranom kubičnom rešetkom raspada na α-fazu i na γ_2-fazu. Krhka, γ_2-faza počinje precipitirati ispod eutektoidne faze [1].



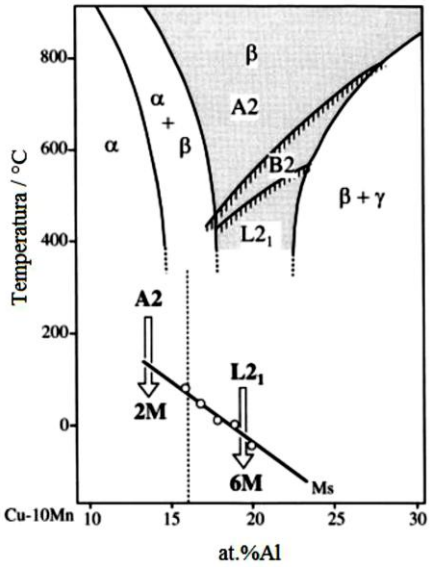
Slika 11. Ravnotežni fazni dijagram za leguru CuAlNi pri vertikalnom presjeku od 3 mas.% Ni [12]

c) Cu-Al-Mn legure s prisjetljivosti oblika

CuAl sustav karakteriziraju niske cijene i najčešće je legiran s elementima kao što su Ni, Mn, što poboljšava mogućnosti oblikovanja i druga svojstva. Dodatak mangana u binarnu CuAl leguru utječe na poboljšanje duktilnosti [4].

CuAlMn legura s prisjetljivosti oblika, posjeduje poželjna svojstva kao što su poboljšana duktilnost i oblikovljivost, ukoliko je udio aluminija manji od 18 %, te prigušenje vibracija [20-22]. Austenitna faza duktilnih CuAlMn legura je u CuAl binarnom području, koje se značajno proširuje dodatkom 8 at. % Mn i 17 at. % Al, što rezultira kontrolom veličine zrna i sastava legure [7]. Istraživanja su pokazala da je dodavanje Ni u CuAlMn leguru s prisjetljivosti oblika djelotvorno, tj. pokazuje neka poželjna svojstva kao što je ukupna mikrostruktura sitnog zrna i superplastičnost u određenom temperaturnom području. Mikro-dodatak drugih elemenata u CuAlMn legure rezultira poboljšanim svojstvima pamćenja oblika, ali se na taj način smanjuju prijelazne temperature. Iz tog razloga su ternarne legure pogodnije za veće prijelazne temperature. Orijentacija zrna također utječe na ponašanje CuAMn legure jer uklanja prepreke martenzitnoj transformaciji i istodobno povećava temperaturu transformacije [2].

Karakteristike CuAlMn legura s prisjetljivosti oblika promjenjive su s promjenom udjela aluminija i mangana. Povećavanje udjela aluminija i mangana smanjuje temperature transformacija pri čemu je utjecaj aluminija veći nego mangana. Legure s većim udjelom mangana i manjim udjelom aluminija, pokazuju dobru superelastičnost zbog smanjenja stupnja uređenosti β faze. To dovodi do povećanja duktilnosti i lakše strojne obradivosti [23]. Na slici 12 prikazan je vertikalni presjek faznog dijagrama za sistem CuAlMn (10 at.% Mn).



Slika 12. Vertikalni presjek faznog dijagrama sistema Cu-Al-Mn (10 at.% Mn) [24]

Obje $\beta_1 \leftrightarrow \gamma'_1$ i $\beta_1 \leftrightarrow \beta'_1$ termoelastične martenzitne transformacije mogu biti prisutne u Cu-Al-Mn pojedinačnim kristalima [4]. U kaljenom stanju Cu-Al-Mn legura je pseudoelastična iznad temperature A_f te pseudoplastična na temperaturi blizu M_s.

2.2.3.2. Četverokomponentne legure

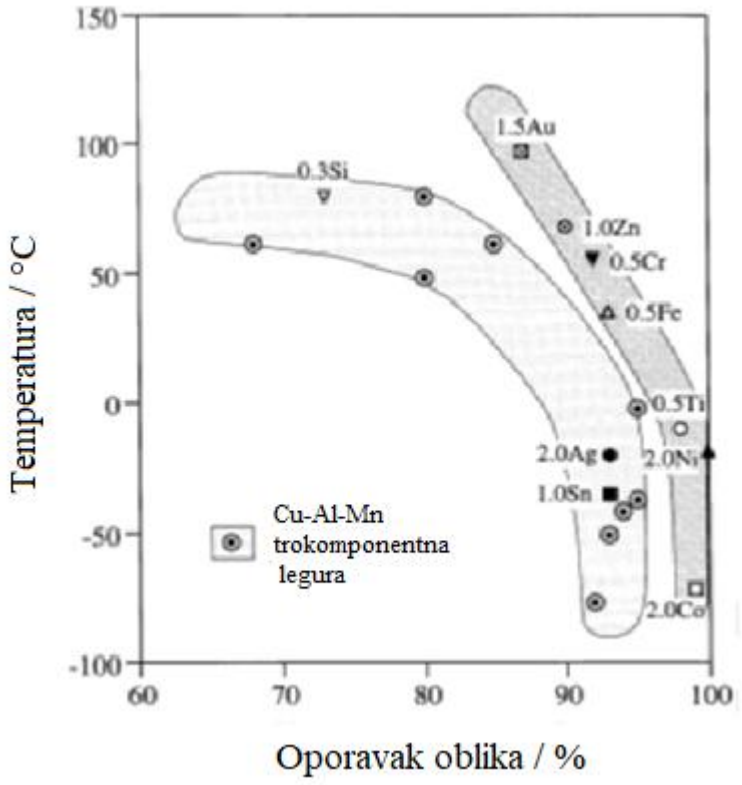
Kao četvrta komponenta u sistemima Cu-Al-Mn-X može se koristiti Ti, Cr, Fe, Co, Ni, Ag, Au, Zn, Si i Sn. Suton i suradnici [24] navode da su elementi Ni, Zn, Ag, Sn i Au potpuno topivi čak do oko 2 at.%. S druge strane Ti, Cr, Co, Fe i Si imaju vrlo slabu topljivost u β matrici te imaju tendenciju stvaranja finih precipitata, poput Cu_2AlTi, bcc-Cr, B2-CoAl, FeAl.

Također, M_s temperatura npr. legure $Cu_{73}A_{l17}Mn_{10}$ (0-2 at.%) X se može izraziti sljedećom jednadžbom (podcrtani elementi iznose samo do 0,5 at.% zbog slabe topljivosti u β matrici) [24]:

$$M_s\,(°C) = 62 – 40at.\%Ni – 5at.\%Zn – 30at.\%Ag – 92at.\%Sn + 23at.\%Au – 123at.\%\underline{Ti} – 4at.\%\underline{Cr} – 41at.\%\underline{Fe} – 117at.\%\underline{Co} + 74at.\%\underline{Si} \quad (4)$$

Utjecaj četvrte komponente (X) u Cu-Al-Mn-X legurama na postotak oporavka prikazan je slikom 13.

Hladna obradivost u legurama se može smanjiti dodavanjem elemenata poput Ti, Cr, Co, Si i Sn koji induciraju precipitaciju sekundarne faze u matrici ili povećavaju stupanj uređenosti osnovne faze. Svojstva prisjetljivosti oblika u legurama Cu-Al-Mn-X mogu se poboljšati dodavanjem elemenata poput Ti, Cr, Fe, Co, Ni, Au i Zn.



Slika 13. Oporavak oblika četverokomponentnih Cu-Al-Mn-X legura u usporedbi s trokomponentnim Cu-Al-Mn legurama [24]

Kemijski sastav legura Cu-Al-Mn s i bez dodatka četvrte komponente te njihove odgovarajuće temperature faznih transformacija prikazan je u tablici 3.

Tablica 3. Kemijski sastav Cu-Al-Mn legura s i bez dodatka četvrtog elementa te odgovarajuće temperature faznih transformacija [25]

Legura	**Kemijski sastav (mas. %)**				**Temperatura transformacije. °C**			
	Cu	**Al**	**Mn**	**Četvrti element**	**M_f**	**M_s**	**A_s**	**A_f**
CAM	82,50	12,5	5,0	-	22,8	46,2	50,9	65
Cink								
CAMZn 1	81,60	12,5	4,9	1,0	36,3	55,1	64,8	77,5
CAMZn 2	80,80	12,3	5,0	1,9	41,6	62,3	70,6	80,9
CAMZn 3	79,60	12,6	5,0	2,8	48,3	63,4	68,3	83,7
Silicij								
CAMSi 1	81,50	12,5	5,0	1,0	12,1	23,0	31,2	46,5
Željezo								
CAMFe 1	81,50	12,5	5,0	1,0	20,1	28,7	44,4	60,2
CAMFe 2	80,30	12,7	5,0	2,0	-7,1	8,2	12,8	23,6
CAMFe 3	79,62	12,6	5,0	2,78	-10,2	9,1	11,6	19,9
Olovo								
CAMPb 1	81,20	12,8	5,0	1,0	-13,2	-4,4	0,0	9,7
Nikal								
CAMNi 1	81,50	12,6	4,9	1,0	25,4	46,7	62,1	87,6
CAMNi 2	80,78	12,5	4,8	1,92	3,3	56,7	63,3	88,6
CAMNi 3	79,52	12,5	5,0	2,98	32,1	56,8	64,1	89,8
Magnezij								
CAMMg 1	81,80	12,7	5,0	0,5	7,8	20,3	24,3	35,6
Krom								
CAMCr 1	81,50	12,6	5,0	0,9	22,1	37,0	43,3	60,9
CAMCr 2	80,70	125	4,8	2,0	20,0	34,8	40,3	59,1
CAMCr 3	79,50	12,5	5,0	3,0	-3,4	12,1	15,5	25,0
Titan								
CAMTi 1	81,99	12,6	4,91	0,5	16,0	36,2	40,4	59,5
CAMTi 2	81,30	12,5	5,1	1,1	14,6	31,1	35,5	54,2
CAMTi 3	80,50	12,5	5,0	2,0	5,1	18,3	21,5	33,0

Prisjetljivost oblika u legurama s prisjetljivosti oblika Fe-Mn-Si ovisi o temperaturama žarenja. Visoka temperatura žarenja pospješuje transformaciju iz austenitne faze u ε martenzit zbog smanjenja gustoće dislokacija, dok niske temperature usporavaju navedenu transformaciju. Volumni udio naprezanjem induciranog martenzita utječe na temperaturu početka martenzitne transformacije (M_s). Postotak oporavka oblika u Fe-Mn-Si legurama je relativno nizak te je to potaknulo daljnji razvoj prema četverokomponentnim sistemima. Legure s prisjetljivosti oblika poput Fe-Mn-Si-Cr i Fe-Mn-Si-Cr-Ni su utemeljene na Fe-Mn-Si uz povećani postotak oporavka oblika. Smanjenje veličine zrna u Fe-Mn-Si-Cr-Ni rezultira poboljšanim svojstvima zbog povećanja reverzibilnosti martenzita [2]. Termomehanička obrada također ima učinak na Fe-Mn-Si-Cr-Ni baziranu na legurama s prisjetljivosti oblika ostvarujući tanke ploče reverzibilnog ε martenzita s poboljšanim svojstvima pamćenja oblika. Budući da su navedena poboljšanja prilično zadovoljavajuća a i skupa, povoljnija mogućnost je dodavanje Nb i C koji jednako poboljšava svojstva zbog prisutnosti NbC čestica (proizvode se tanke martenzitne ploče ali na jeftiniji način).

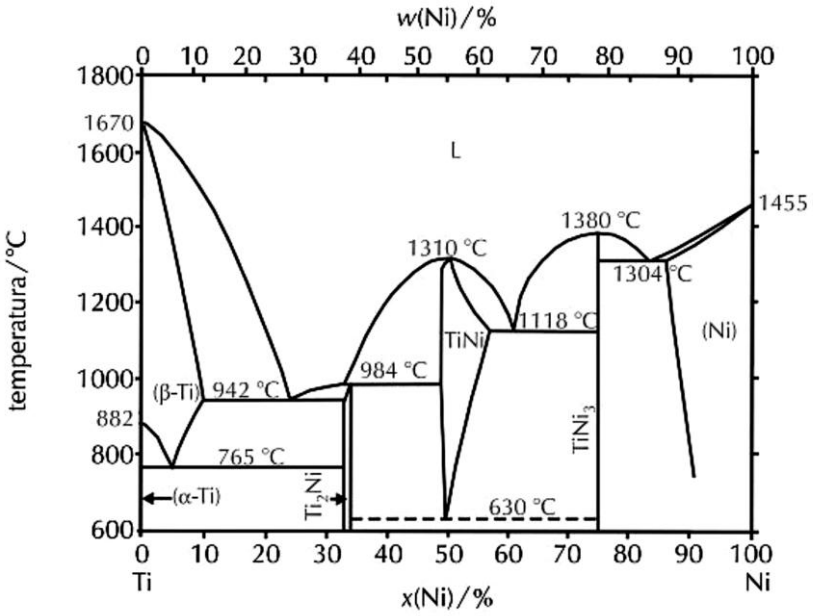
2.2.4. Legure s prisjetljivosti oblika na bazi nikla

U ranim 60 - im godinama prošlog stoljeća metalurzi su bili u potrazi za legurom koja bi imala nemagnetična svojstva, a istovremeno bi bila otporna na sol i vodu. U tomu je uspio metalurg W. A. Buehler napravivši leguru nikla i titana te ju je nazvao Nitinol. Ime legure proizašlo je iz sastava i mjesta provedenog istraživanja (Ni-nikal, Ti-titan, NOL-Naval Ordnance Laboratory u Silver Springsu, Maryland, USA) [2] . Nitinol je najpoznatija legura s prisjetljivosti oblika te je ujedno i najčešće upotrebljavana legura s prisjetljivosti oblika.

Nitinol je legura koja posjeduje svojstvo "pamćenja" oblika i superelastičnosti te je stoga izuzetno važna u biokemijskom inženjerstvu s primjenom u medicini. Metalni implantati se zbog svojih nezamjenjivih mehaničkih svojstava ugrađuju u razne dijelove ljudskog organizma (podrška kostima, usadci-˝stentovi˝). U pravilu su ti materijali reaktivni u kontaktu s agresivnim tkivnim tekućinama. Navedena legura ima svojstvo termičke i mehaničke memorije.

Osnova sistema Ni-Ti je binarno ekviatomsko intermetalno spajanje NiTi. Višak nikla potiskuje temperaturu transformacije i povečava granicu razvlačenja austenita. Elementi koji se obično koriste kao dodaci su željezo i krom koji snižavaju temperaturu transformacije i bakar koji smanjuje histerezu i snižava deformacijsko naprezanje martenzita. Kisik i ugljik, uobičajeni kontaminirajući elementi u ovim legurama, mogu pomjeriti temperaturu transformacije i degradirati mehanička svojstva zbog čega je poželjno minimizirati njihovu količinu. Selektivno deformacijsko očvršćavanje i odgovarajući termički tretman mogu značajno olakšati deformaciju martenzita uz istovremeno veću čvrstoću austenita. Na taj način se dobije materijal koji se spontano kreće zagrijavanjem i hlađenjem (dvosmjerno pamćenje oblika). Problem ovih legura je tehnologija izrade legure željenih svojstva. Zbog velike reaktivnosti titana taljenje se mora izvoditi u vakuumu ili u inertnoj atmosferi. Komercijalni postupci taljenja su: plazma-elektrolučno, taljenje laserom i vakuum-indukcijsko taljenje. Standardne obrade deformiranjem (kovanje, valjanje, izvlačenje) se mogu izvoditi na zraku. Većina postupaka hladne obrade je primjenjiva na ove legure ali je problem veoma brzo deformacijsko očvršćavanje zbog čega je neophodno često žarenje [18].

Od svojstava također je važno da NiTi legura ima povoljan Youngov modul elastičnosti. Temperature faznih transformacija legure NiTi značajno ovise o kemijskom sastavu, pogotovo sadržaju nikla u leguri, te uglavnom iznose od −40 °C do +100 °C. Fazni dijagrami su vrlo važni za razumijevanje mikrostrukture slitina s prisjetljivosti oblika. Pomoću faznog dijagrama moguće je odrediti stabilnost određenih faza. Slikom 14 prikazan je fazni dijagram legure NiTi s prisjetljivosti oblika [1].



Slika 14. Fazni dijagram NiTi legure s prisjetljivosti oblika [1]

2.2.5. Legure s prisjetljivosti oblika na bazi željeza

Legure s prisjetljivosti oblika na bazi željeza predstavljaju grupu legura koje imaju najmanje istaknut efekt prisjetljivosti oblika u odnosu na legure na bazi bakra i nikla. Ove legure ekonomičnije su za izradu (niže su cijene u odnosu na Ni-Ti legure). Postoji velika mogućnost njihove primjene u određenim uvjetima kao zamjena za leguru NiTi [1].

Kod legura s prisjetljivosti oblika na bazi željeza također dolazi do martenzitne fazne transformacije, tj. plošno centrirana kubična rešetka transformira se u prostorno centriranu tetragonsku strukturu odnosno plošno centrirana kubična rešetka transformira se u heksagonsku. Jedna od najpoznatijih legura na bazi željeza je FeMnSi legura. Kod ove legure se odvija netermoelastična martenzitna transformacija, a ona dovodi do nepotpunog jednosmjernog efekta prisjetljivosti oblika. Uz FeMnSi leguru postoje još i FePt, FePd, FeMnSi, FeMnAl, FeNiC i FeNiCoTi [1].

Glavna prednost legura na bazi željeza je dobra obradivost, međutim nedostatak je slaba pseudoelastičnost. Poboljšanjem korozijske otpornosti dodatkom kroma i nikla umanjuje se efekt prisjetljivosti oblika. U legurama na bazi željeza efekt prisjetljivosti oblika može nastati jednostavnom promjenom kristalne strukture i promjenom volumena. Poboljšanje efekta prisjetljivosti oblika u legurama FeMnSi može se postići mikrolegiranjem ugljikom i dušikom. Utjecaj ugljika može se objasniti povećanjem granice razvlačenja zbog usporavanja kretanja dislokacijskih ravnina. Poboljšanje čvrstoće legura na bazi željeza, može se postići precipitacijskim očvršćivanjem [1].

Legure na bazi željeza imaju manji kapacitet prisjetljivosti oblika nego legure s prisjetljivosti oblika na bazi bakra i nikla. Ove legure pokazuju veliku transformacijsku histerezu koja ograničava njihovu primjenu u različitim područjima. Legure s prisjetljivosti oblika na bazi željeza podvrgavaju se i termoelastičnoj i termoneelastičnoj transformaciji iz austenitne strukture u martenzitnu strukturu zavisno o sastavnim elementima legure [2].

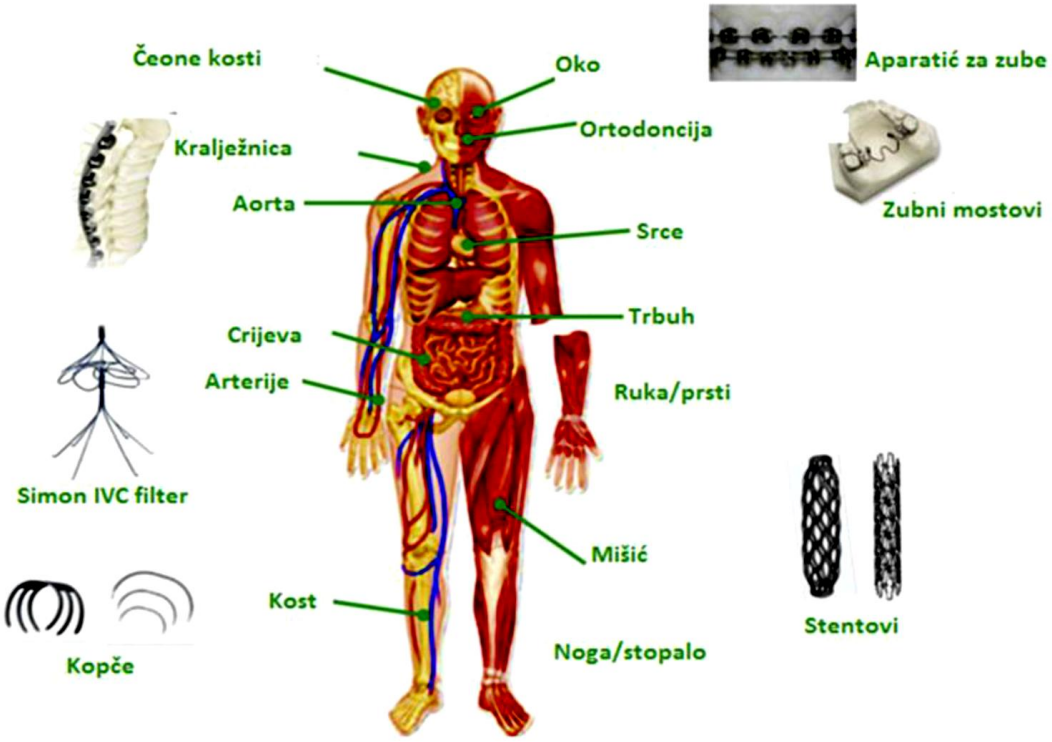
2.3. Primjena legura s prisjetljivosti oblika

Primjena legura s prisjetljivosti oblika je vrlo rasprostranjena u različitim granama gospodarstva. Tako se legure s prisjetljivosti oblika primjenjuju u strojarskoj i automobilskoj industriji, za izradu različitih osjetila u kontrolim sustavima te ponajviše u medicini za izradu različitih implantata i proteza, slika 15a.

Sve je veća primjena legura s prisjetljivosti oblika i u invazivnoj kirurgiji, posebice u proizvodnji medicinskih uređaja poput stenta, žica vodiča i uređaja za filtraciju (slika 15b) [5, 12]. Karakteristike efekta prisjetljivosti oblika i superelastičnosti čine ove legure pogodnim za navedene primjene. Unatoč razvoju različitih materijala u medicini je korištenje metalnih implantata još uvijek jedno od najvažnijih komercijalnih primjena. Legure s prisjetljivosti oblika su pogodne za širok raspon biomedicinskih uređaja te su našle primjenu u stomatologiji, koštanoj zamjeni, urologiji i kardiologiji.



a)

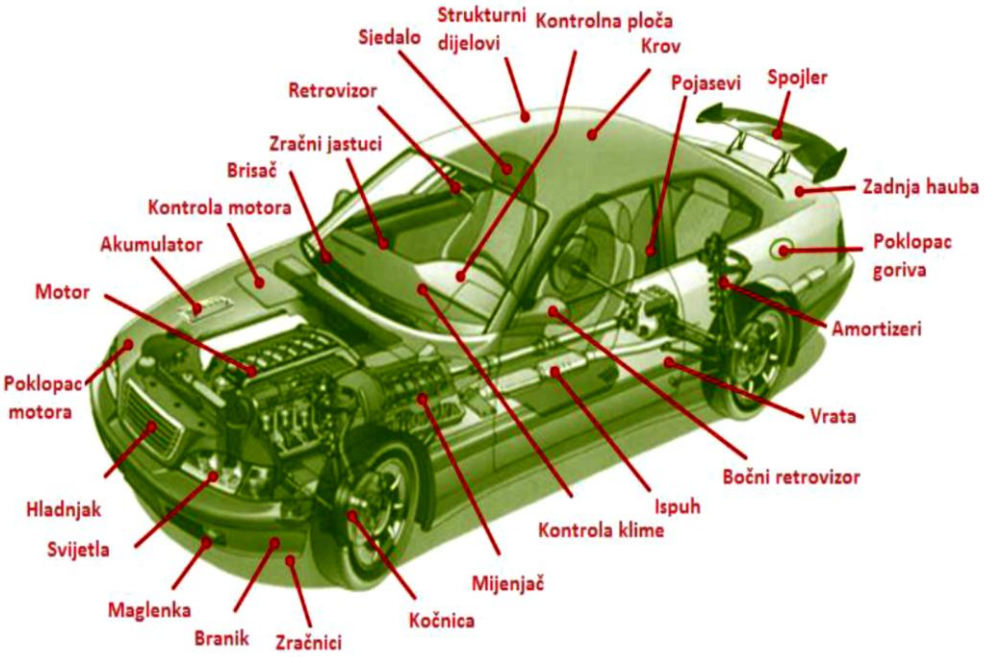


b)

Slika 15. Primjeri primjene legure s prisjetljivosti oblika (a) te moguća primjene u medicini (b) [12, 26]

Osim u biomedicini zbog svojih izvanrednih svojstava legure s prisjetljivosti oblika pronalaze primjenu i u drugim industrijskim poljima. Vrlo tanke vrpce slitine s prisjetljivosti oblika mogu poslužiti kao materijal za upotrebu u proizvodnji mikrouređaja za mikrosustave poput mikrocrpki, mikrovalova, mikroomotača, mikrohvataljki, mikrozrcala, mikrokaveza itd. [10].

Legure s prisjetljivosti oblika su pogodne za izradu cijevnih spojnica, šipki za mostove, elemenata za prigušenje vibracija u strojarskoj industriji, za primjenu u elektroindustriji u vidu antena za mobilne uređaje, aktuatora, spojnica i prekidača, senzora, sigurnosnih ventila [12]. Također su pronašle primjenu i u modi te dekoracijama. Radi dobre pseudoelastičnosti, visokog efekta prisjetljivosti oblika i izvanrednih superiornih svojstava poput duktilnosti, povoljnih mehaničkih svojstava, oporavka oblika, korozijske otpornosti, biokompatibilnosti i biofunkcionalnosti legure poput Nitinola prevladavaju na komercijalnom tržištu (zrakoplovna industrija, automobilska industrija), slika 16.



a)

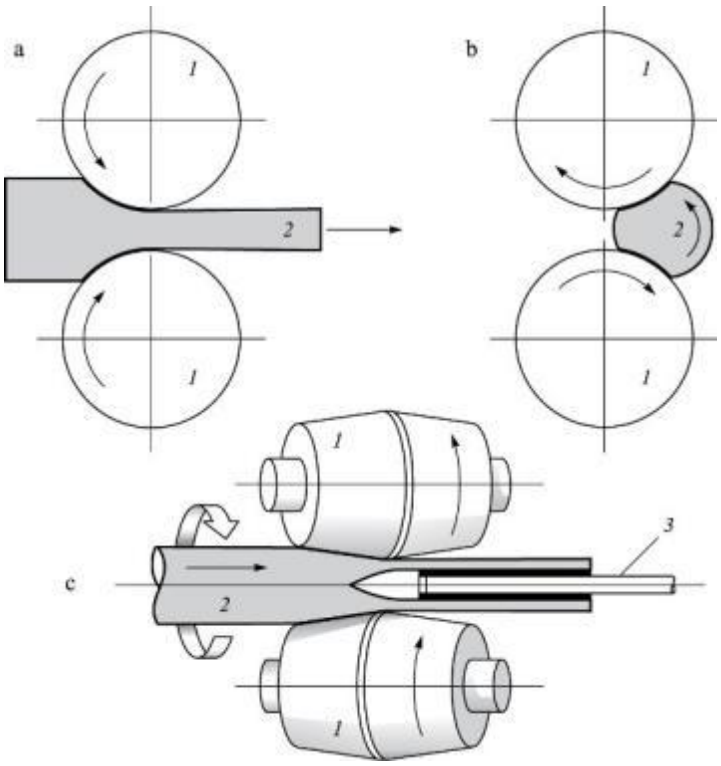


b)

Slika 16. Primjeri različitih primjena legura s prisjetljivosti oblika u automobilskoj industriji (a) i zrakoplovnoj industriji (b) [3]

2.4. Osnove valjanja metalnih materijala

Valjanje je proces plastične deformacije materijala koji se odvija između valjaka koji se okreću u suprotnom smjeru. Pri tome dolazi do smanjenja poprečnog presjeka i povećanja duljine. Od svih postupaka oblikovanja metala deformacijom najveću primjenu ima valjanje. Osim što utječe na dimenzije valjanog materijala, valjanje dovodi do poboljšanja mehaničkih svojstava materijala [27]. Razlikujemo tri osnovne vrste valjanja a to su uzdužno, poprečno i koso valjanje, slika 17.



Slika 17. Shematski prikaz različitih vrsta valjanja
a) uzdužno valjanje, b) poprečno valjanje, c) koso valjanje [28]

Kod uzdužnog valjanja obradak (ingot, poluproizvod) ulazi u otvor uslijed sila trenja između valjaka koji se okreću u suprotnim smjerovima [29]. Pri tome se obratku smanjuje visina, povećava širina i duljina a presjek dobiva oblik otvora između valjaka (slika 17a).

Kod poprečnog valjanja valjci se okreću u istom smjeru, a obradak se između njih drži pomoću posebnog uređaja. Deformacija se ostvaruje uzduž osi obratka koja je paralelna s osi valjaka. Poprečnim valjanjem proizvode se kugle, zupčanici i slično (slika 17b).

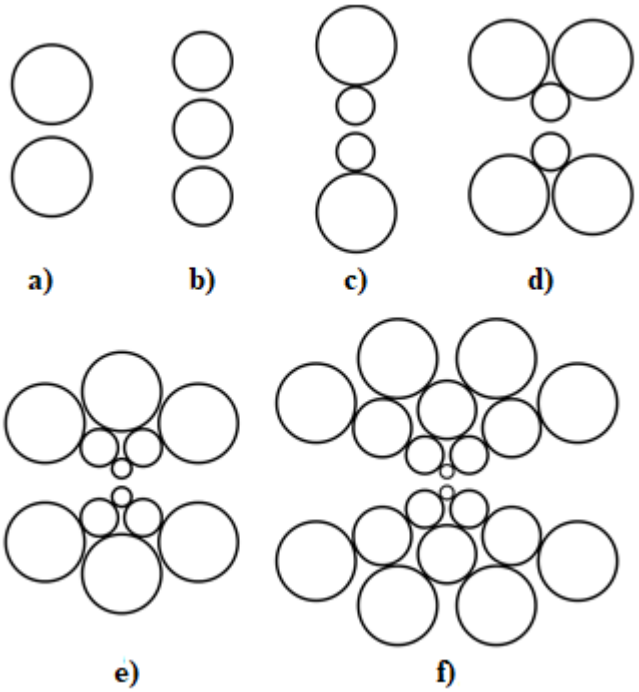
Kod kosog valjanja, kao i kod poprečnog, obradak dobiva rotaciju od valjaka koji se okreću u istom smjeru (slika 17c). Osim toga, obradak dobiva postupno kretanje u smjeru svoje osi i to zbog toga što osi valjaka s izbočenim radnim površinama ne leže u istoj vertikalnoj ravnini, nego pod nekim kutom. Kod valjanja gdje se umjesto valjaka koriste diskovi, osi diskova leže u jednoj ravnini i paralelne su međusobno, ali je os obratka pomaknuta u odnosu na ravninu valjaka. Kod valjanja se obradak okreće i postupno ulazi u

sužavajući otvor između valjaka pri čemu se ostvaruje smanjenje presjeka, a može se i oblikovati šupljina u središnjem dijelu obratka. Kod okretanja se svaka točka obratka, osim njegove osi, kreće po spiralnoj liniji zbog čega se koso valjanje naziva još i poprečno-spiralno valjanje. Koso se valjanje primjenjuje kod proizvodnje cijevi za vrijeme probijanja pripremka pri čemu se iz punog komada dobije šuplji poluproizvod - cijevnica. Kod valjanja cijevi se oblikuje željeni otvor nabijanjem obratka na trn, te se između valjaka i trna oblikuje debelostjena cijev tzv. cijevnica [29].

Od svih navedenih postupaka valjanja najzastupljeniji je postupak uzdužnog valjanja. Kod ovakvog načina valjanja, obradak se uvodi u valjke svojom dužom osi, tj. okomito na os valjaka te zbog toga obradak izlazeći iz valjaka ima jednak presjek po cijeloj svojoj dužini. Najveći broj valjanih profila proizvodi se uzdužnim valjanjem. Na takav način se proizvodi valjana žica, šipkasti i fazonski profili različitog geometrijskog oblika i veličine te limovi i trake različite širine i debljine.

Strojevi za valjanje ili valjaonički stanovi razlikuju se po broju valjaka, te njihovom smještaju, smjeru vrtnje i namjeni. Postoji nekoliko vrsta valjaoničkih stanova a to su duo, trio, kvatro te valjaonički stanovi sa sistemom od više valjaka (slika 18).

Duo valjaonički stanovi imaju dva valjka koji po smjeru vrtnje mogu biti povratni (reverzibilni) ili nepovratni (ireverzibilni). Oba valjka su pogonjena, odnosno u prigonu se pogonsko vratilo dijeli na dva vratila koja se okreću u suprotnom smjeru i spojena su na valjke. Valjanje duo valjcima je isključivo u toplom stanju. Trio valjaonički stanovi imaju tri valjka koji mogu biti su sva tri istog promjera ili da je srednji valjak manjeg promjera. Pogonski valjci su vanjski valjci. Ako je srednji valjak manjeg promjera onda valjaonički stan isključivo valja limove. Kvatro valjaonički stanovi imaju dva para valjaka. Vanjski par su veći valjci i oni služe za smanjenje progiba. Unutarnji valjci su pogonski te mogu biti povratni (reverzibilni) ili nepovratni (ireverzibilni). Ova vrsta valjaoničkih stanova služi za valjanje limova. Valjaonički stanovi sa sistemom od više valjaka služe za valjanje limova i folija u hladnom stanju. Pogonski valjci su unutarnji par valjaka, dok svi ostali valjci služe za smanjenje progiba i za što točnije i preciznije valjanje [30].



Slika 18. Shematski prikaz duo valjaoničkog stana (a), trio valjaoničkog stana (b), kvatro valjaoničkog stana (c), valjaoničkih stanova sa sistemom od više valjaka (d-f) [30]

Razlikujemo dvije vrste valjanja, toplo i hladno valjanje. Više od 90 % proizvoda dobiva se toplim valjanjem. Uložak se zagrije na određenu temperaturu, kada se povećava plastičnost, a smanjuje deformacijski otpor. Pri tom se dimenzije uloška mogu promijeniti i više od 14 puta. Pri hladnom valjanju koristi se uložak iz toplih valjaonica, a završni su proizvodi tanki limovi (npr. za automobile), žica, tankostjene cijevi malih promjera itd. Postupak valjanja unaprijeđen je povezivanjem kontinuiranoga lijevanja i toplog valjanja u jedan radni korak [28].

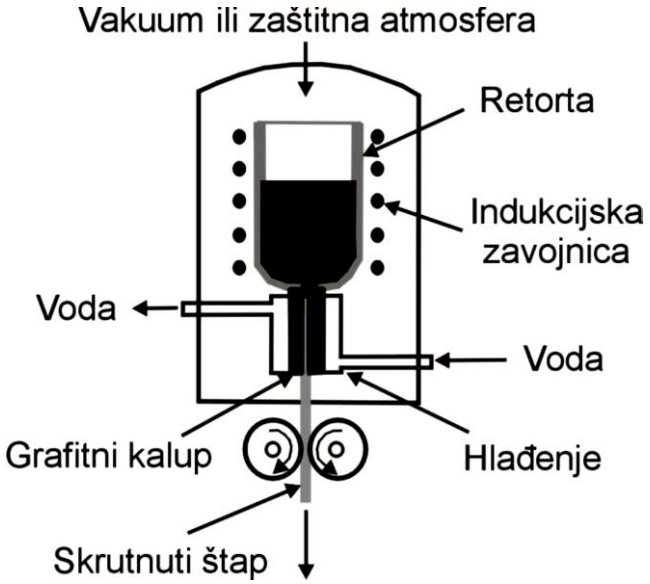
Ovisno da li se valja u hladnom ili toplom stanju zona deformacije se sastoji (u hladnom stanju) od zone zaostajanja, neutralne ravnine te zone pretjecanja. Kod valjanja u toplom stanju pojavljuje se umjesto neutralne ravnine zona ljepljenja te zona u kojoj se zagrijani obradak zalijepi za valjak. Tu je brzina tečenja materijala između valjaka jednak obodnoj brzini valjka. Materijali većeg presjeka valjaju se pretežno u toplom stanju, zbog veće plastičnosti i mogućnosti puno većih smanjenja (redukcija) presjeka, te manjih sila, dok se materijali manjeg presjeka valjaju pretežno u hladnom stanju, jer se postiže glatka površina, uža tolerancija i veća tvrdoća materijala [30].

Valjaonički stanovi ili strojevi za valjanje razlikuju se po broju valjaka, smještaju valjaka, smjeru vrtnje i namjeni. Skupina jednog ili više valjačkih stanova s pomoćnim postrojenjima (priprema uloška, peći za zagrijavanje, dorada itd.) čini valjaonicu. Valjanjem se danas u svijetu prerađuje 80 % čelika i 90 % ukupno proizvedenih obojenih metala.

3. EKSPERIMENTALNI DIO

3.1 Lijevanje Cu-Al-Mn legure

Lijevanje Cu-Al-Mn legure se provodilo tako da su se najprije u vakuum indukcijskoj peći sa zaštitnom atmosferom argona talili elementi čistoće 99,9 % Cu, 99,8% Mn i 99,5 % Al, mas.%. Na taj način proizvedena je legura Cu-Al-Mn i to najprije kao ingot dimenzija Ø 110 mm x 180 mm. Ingot je zatim rastaljen te kontinuirano lijevan. Pomoću uređaja za kontinuirano vertikalno lijevanje Cu-Al-Mn legura je kontinuirano lijevana, te je dobiven oblik cilindrične šipke promjera 8 mm. Kemijski sastav dobivene Cu-Al-Mn legure iznosio je 82,3 % Cu, 8,3 % Al, 9,4 % Mn, mas.%. Na slici 19 dan je shematski prikaz uređaja za kontinurano vertikalno lijevanje Cu-Al-Mn legure.



Slika 19. Shematski prikaz lijevanja Cu-Al-Mn legure

Iz taline Cu-Al-Mn legure proizvedena je cilindrična šipka čija je fotografija prikazana slikom 20. Početna temperatura taljenja u vakuumu je bila 1250 °C, a brzina lijevanja je iznosila 290 mm/min. Postupak taljenja proveden je u vakuumu (2-4) x 10-1 mbar. Tijekom lijevanja, tlak zaštitne atmosfere argona bio je oko 500 mbara.



Slika 20. Fotografija kontinuirano lijevane cilindrične šipke Cu-Al-Mn legure promjera 8 mm

3.2. Valjanje Cu-Al-Mn legure

Cilindrična šipka Cu-Al-Mn legure promjera 8 mm nakon lijevanja stavljena je u komornu peć na 900 °C te je zagrijavana 5 minuta. Nakon zagrijavanja podvrgnuta je valjanju, najprije toplom valjanju do dimenzije od 1,75 mm te nakon toga hladnom valjanju s 1,75 mm na 1,02 mm. Kako bi se dobile trake navedenih dimenzija, bilo je potrebno napraviti nekoliko provlaka između valjaka. Slikom 21 prikazana je fotografija hladno valjane trake nakon zadnje provlake (1,02 mm).



Slika 21. Fotografija Cu-Al-Mn hladno valjane trake debljine 1,02 mm

U tablicama 4 i 5 prikazani su parametri toplog i hladnog valjanja te je navedena promjena debljine trake tijekom toplog i hladnog valjanja. Prikazane deformacije do debljine uzorka 4,4 mm odnose se na oblik uzorka koji po presjeku ne odgovara u potpunosti traci pa su iskazane redukcije orijentacijske, odnosno ne predstavljaju stvarnu promjenu debljine uzorka. Stoga se te vrijednosti ne mogu koristiti za potpunu procjenu plastičnosti, jer je redukcija najveća u sredini šipke, a smanjuje se prema rubovima šipke. Površinske pukotine koje su uočene na šipci prije valjanja nisu se značajnije otvarale sve dok debljina nije smanjena na 5,6 mm. Da bi se moglo nastaviti s valjanjem šipke uz smanjenje opasnosti od pojave većih pukotina na vanjskim rubovima, šipke su se morale brusiti, kako bi se smanjile bočne pukotine.

Tablica 4. Parametri toplog valjanja

Redni broj provlake	Promjer šipke/ visina trake (mm)	Širina trake nakon provlake (mm)	Pojedinačna redukcija visine (redukcija visine po provlaci) (%)	Temperatura u zagrjevnoj peći prije provlake (^{o}C)
-	7,7	7,7	-	-
1.	7,0	8,1	9,1	885
2.	6,3	8,4	10,0	893
3.	5,4	8,5	14,3	890
4.	4,4	9,4	18,5	895
5.	3,5	10,3	20,5	886
6.	2,2 (dvije pozicije)	13,0	37,1	880
7.	1,75	13,8	20,5	880

Toplo valjana traka debljine 1,75 mm je prije hladnog valjanja žarena na 880 °C u trajanju od 1 minute.

Tablica 5. Parametri hladnog valjanja

Redni broj provlake	Promjer šipke/ visina trake (mm)	Pojedinačna redukcija visine (redukcija visine po provlaci) (%)	Ukupna redukcija visine (redukcija u odnosu na polaznu visinu od 1,6 mm) (%)
-	1,75	-	-
1.	1,60	8,6	8,6
2.	1,54	3,8	12,0
3.	1,47	4,5	16,0
4.	1,43	2,7	18,3
5.	1,34	6,3	23,4
6.	1,29	3,7	26,3
7.	1,20	7,0	31,4
8.	1,11	7,5	36,6
9.	1,02	8,1	41,7

Do iznosa hladne deformacije 29,4 %, nije uočeno da je plastičnost u hladnom stanju iscrpljena pošto je traka bila vrlo savitljiva bez sklonosti prema lomu. Međutim, nakon sedme provlake, po dostizanju ukupne hladne deformacije od 35,6 %, traka je postala znatno manje savitljiva s izraženom sklonosti prema lomu.

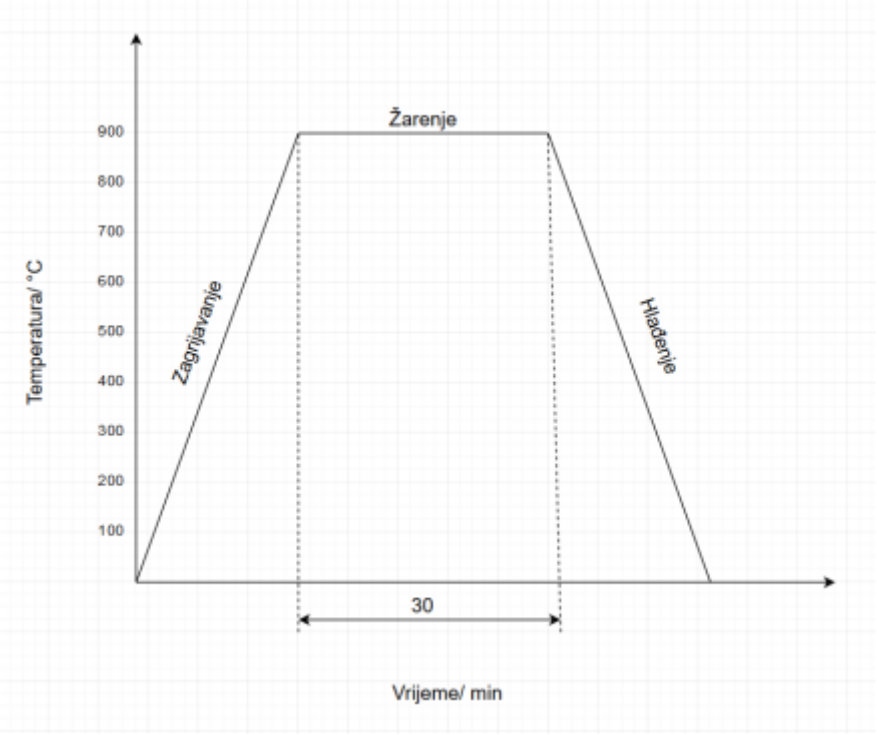
3.3. Toplinska obrada

Toplinska obrada Cu-Al-Mn legure provedena je u elektrootpornoj komornoj peći, slika 22. Toplinska obrada uzoraka sastojala se od žarenja na temperaturi 900 °C u trajanju 30 minuta. Nakon toga je provedeno hlađenje u vodi sobne temperature. Na slici 23 je shematski prikazan provedeni postupak toplinske obrade Cu-Al-Mn legure.



a) b)

Slika 22. Fotografija peći za žarenje (a) i posude za hlađenje uzoraka (b)



Slika 23. Shematski prikaz postupka toplinske obrade Cu-Al-Mn legure

3.4. Metalografska priprema

Traka Cu-Al-Mn legure je nakon valjanja odrezana na dužinu cca 10 mm te je zatim uložena u vodljivu karbonsku masu Conductomet postupkom vrućeg prešanja pod visokom temperaturom i tlakom pomoću uređaja Buehler Simplimet 1000 (slika 24). Također, ista metalografska priprema je provedena i za uzorak kontinuirano lijevane šipke (Ø 8 mm).



Slika 24. Fotografija uređaja Buehler Simplimet 1000

Nakon što su uzorci uloženi u vodljivu masu, slijedilo je njihovo brušenje i poliranje. Brušenje se provodilo na uređaju Buehler „Phoenix Beta“, slika 25. Uzorci su brušeni brusnim papirima različitih granulacija od 240, 400, 600, 800, 1000 i 1200. Tijekom brušenja uzorci su cijelo vrijeme hlađeni vodom.

Nakon brušenja je slijedilo poliranje uzoraka. Uzorci su polirani također na uređaju Buehler „Phoenix Beta“ ali kao podloga se koristila tkanina (filc) te vodena suspenzija Al_2O_3. Optičkim mikroskopom je kontrolirano poliranje uzoraka, tj. postizanje potpuno glatke i zrcalne površine.

Polirani uzorci su nagrizani otopinom koja sadrži 2,5 g $FeCl_3$, 48 mL metanola i 10 mL HCl. Nagrizanje uzoraka je trajalo 5 sekundi. Nakon toga uzorci su isprani vodom te osušeni. Nagrizanje se provodilo kako bi se istaknule granice zrna (mikrostruktura). U tablicama 6 i 7 navedeni su parametri koji su korišteni pri brušenju i poliranju uzoraka.



Slika 25. Fotografija uređaja za brušenje Buehler „Phoenix beta“

Tablica 6. Parametri brušenja Cu-Al-Mn legure

Podloga	Granulacija papira	Vrijeme/min	Sila/N	Brzina rotacije, okr./min	Medij
Si-C papir	240	5	10	150	Voda
	400	5			
	600	5			
	800	5			
	1000	5			
	1200	5			

Tablica 7. Parametri poliranja Cu-Al-Mn legure

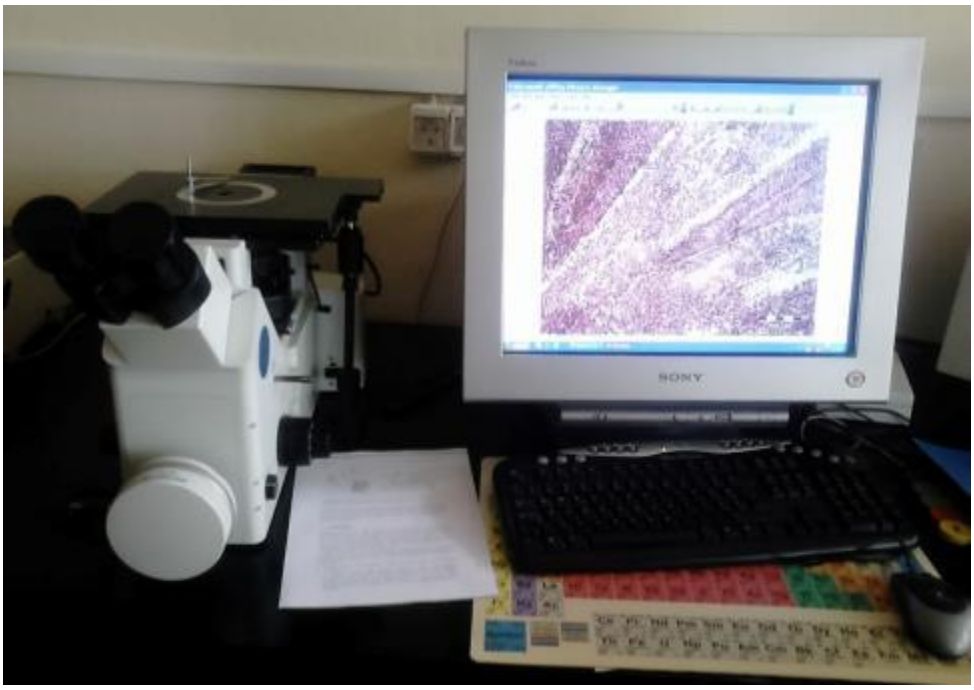
Podloga	Granulacija	Vrijeme/min	Sila/N	Brzina rotacije, okr./min	Medij
Tkanina (filc)	Mikrovlakna	15	10	100	Voda + Al_2O_3

3.5. Optička mikroskopija

Optička mikroskopija je vrlo važna tehnika kojom se povezuju analitički podaci dobiveni pomoću nekih drugih tehnika za fizikalno-kemijsku karakterizaciju spojeva ili se mogu objašnjavati uočene promjene kristalnog oblika. Za određivanje kristalnih svojstava kao što su boja, oblik čestica i veličina čestica, mogu se koristiti prijenosni optički mikroskopi bez sposobnosti polariziranja svjetla. Kad je optički mikroskop opremljen polarizacijskim filterima, pretvara se u snažan analitički alat s kojim je moguće proučavati mnoga optička svojstva kristala. Mikroskopija s polariziranim svjetlom je nezamjenjiva ako je uspoređujemo s trenutno dostupnim tehnikama, promatrajući je sa stajališta tehnike za brzu karakterizaciju širokog raspona svojstava različitih metalnih materijala. Moguće je promatrati i neke druge pojave koje se lako promatraju s optičkim mikroskopom a to uključuje: srasle kristale, kristaliničnost, topljivost kristala u različitim otapalima, aglomeraciju, distribuciju veličine čestica, sublimaciju i izomorfizam [31].

Pomoću polarizirajućeg optičkog mikroskopa mogu se promatrati i karakterizirati optička svojstva različitih materijala. Kamera je bitan pribor optičkog mikroskopa, a koristi se za snimanje izgleda uzorka. Neki moderni optički mikroskopi imaju maksimalno povećanje oko 1000x. Moć razlučivanja mikroskopa nije samo ograničena brojem i kvalitetom leća, već i valnom duljinom svjetlosti koja se koristi za osvjetljavanje [31].

Uzorci Cu-Al-Mn legure su snimani pri povećanjima 50x, 100x, 200x i 500x na optičkom mikroskopu Olympus GX 51 (slika 26) na dvije različite pozicije, u sredini uzorka i na rubu uzorka. Na slici 27 prikazani su uzorci pripremljeni za mikrostrukturnu analizu u lijevanom i valjanom stanju.



Slika 26. Fotografija optičkog mikroskopa Olympus GX 51



a) b)

Slika 27. Fotografija uzoraka za mikrostrukturnu analizu u lijevanom (a) i valjanom stanju (b)

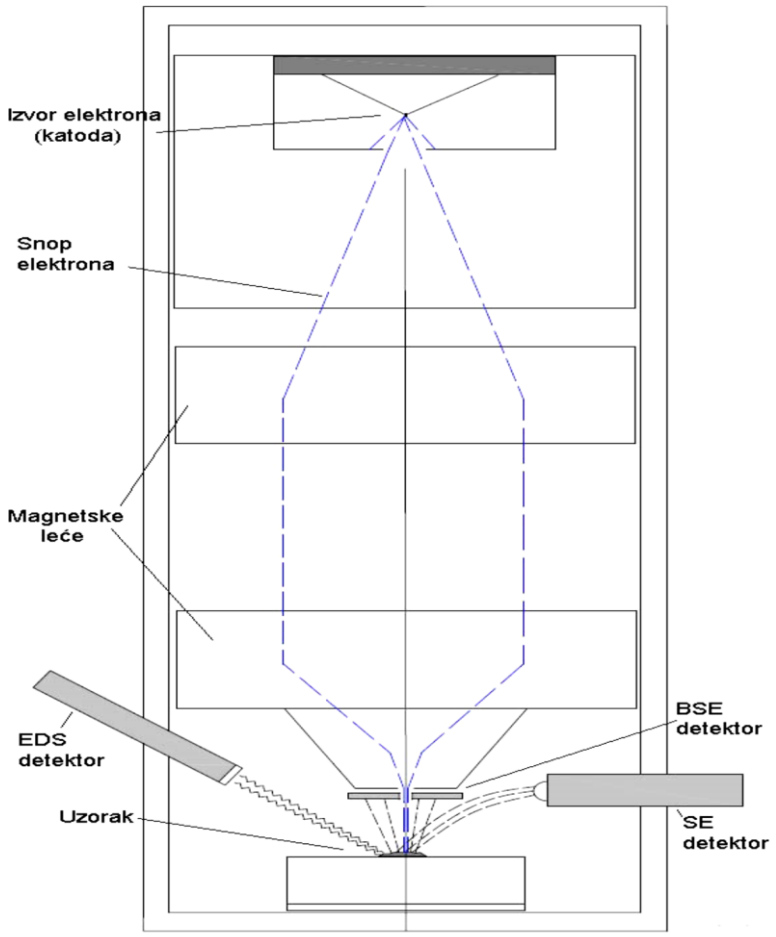
3.6. Pretražna elektronska mikroskopija

Prvi pisani opis pretražnog elektronskog mikroskopa (SEM) datira iz 1935. god. (fizičar Max Kroll). Smatra se da su prvi pretražni elektronski mikroskopi napravljeni između 1937. i 1942. godine, a komercijalno ih je prvi počeo proizvoditi 1962. god. "Cambridge Scientific" [32].

Osnove rada SEM-a sastoje se od skeniranja površine ispitivanog uzorka vrlo precizno fokusiranim snopom elektrona (slika 28). Uzorak se nalazi na nosaču u komori mikroskopa, a izvor elektrona je katoda smještena u komori. Do ubrzavanja elektrona dolazi na putu između katode i anode koje se nalaze pod visokim naponom. Nakon toga elektroni se dalje fokusiraju i usmjeravaju uz pomoć magnetskih leća na površinu uzorka. Komora i kolona elektronskog mikroskopa za vrijeme rada nalaze se pod niskim ili visokim vakuumom. Kada elektron udari u površinu, događaju se određeni efekti koji se koriste za dobivanje slike i za provođenje analize u SEM-u [33].

Pretražni elektronski mikroskop može koristiti neke osnovne tipove detektora, a to su:

- SE (engl. *Scondary Electron*) - detektor sekundarnih elektrona,
- BSE (engl. *Back Scatter Electron*) - detektor povratnog raspršenja,
- EDS (engl. *Energy Disperssive Spectrometer*) - energijsko disperzijski spektrometar.



Slika 28. Shema osnovnih elemenata SEM-a [33]

Poznate su neke prednosti SEM-a, a to su: rezolucija (sposobnost da se "vide" veoma mali objekti), dubina polja (sposobnost da objekti različite "visine" na površini uzorka ostanu u fokusu), mikroanaliza (sposobnost da se analizira sastav uzorka), jednostavan je za upotrebu s "user-frendly" sučeljem, većina aplikacija zahtijeva minimalnu pripremu uzorka, generira podatke u digitalnom obliku što je od velike važnosti za prijenos i upravljanje podatcima. Neki nedostatci SEM-a su da uzorci moraju biti čvrsti i moraju stati u mikroskopsku komoru, uzorak mora biti stabilan u vakuumu, materijali koji nisu vodljivi moraju se montirati na vodljivi uzorak i prevući tankim vodljivim filmom (npr. Au, Pt, Pd), EDS detektori na SEM-u ne mogu detektirati lake elemente (H, He i Li), potrebna je posebna obuka za upravljanje SEM-om, SEM se mora postaviti u prostoriju u kojoj nema električnog i magnetskog djelovanja i utjecaja vibracija, postoji rizik od izlaganja radijaciji, SEM je vrlo skup [33].

Skenirajući elektronski mikroskop je idealan uređaj za snimanje površina svih vrsta materijala kao što su metali, tekstil, prirodni materijali i sl. Najčešća primjena SEM-a je u područjima tekstilnih znanosti (istraživanje vlakana i tekstilnih materijala), forenzici (analiza tragova pucanja), strojarstvu (fraktografija), metalurgiji i metalnim materijalima, biologiji, medicini, stomatologiji, fizici, kemiji [33].

Karakterizacija mikrostrukture Cu-Al-Mn legure provedena je pri različitim povećanjima (500x, 1000x, 2000x i 3000x), na dvije pozicije (sredina i rub uzorka) pomoću pretražnog elektronskog mikroskopa TESCAN VEGA 5136 MM (slika 29).



a) b)

Slika 29. Fotografija pretražnog elektronskog mikroskopa TESCAN VEGA 5136 MM (a) i komore za postavljanje uzoraka (b)

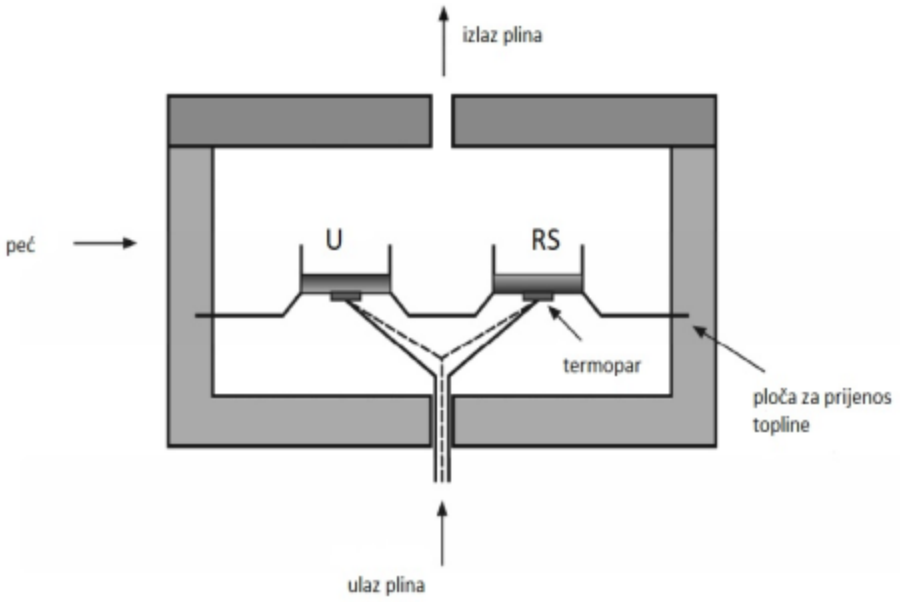
3.7. Diferencijalno pretražna kalorimetrija

Diferencijalno pretražna kalorimetrija (DSC) je tehnika kojom se mjeri razlika toplinskog toka između ispitivanog i referentnog materijala tijekom izlaganja materijala kontroliranom temperaturnom programu te atmosferi. DSC se često koristi kao kvantitativna mjerna metoda koja pruža mogućnost određivanja bitnih parametara kao što su temperature promjena kristalne strukture, mehanizmi skrućivanja legura, oksidacijski i redukcijski procesi, rekristalizacija, čistoća materijala. DSC analizom moguće je pratiti još i toplinsku i oksidativnu stabilnost materijala, visokotemperaturne reakcije, kinetiku reakcija i dr. [34].

S obzirom na princip rada razlikujemo sljedeće tipove DSC analizatora:

- kompenzacijski diferencijalni pretražni kalorimetar,
- diferencijalni pretražni kalorimetar s toplinskim tokom,
- visokorezolucijski kompenzacijski diferencijalni pretražni kalorimetar [34].

DSC uređaj može raditi u dva uvjeta: u izotermnom ili adijabatskom. Osnova izotermnog je u tome da se temperature ispitivanog uzorka i temperatura referentnog materijala održavaju jednakim u toku zagrijavanja, promjenom snage u oba segmenta peći. Tako se dobije promjena entalpije ili toplinskog kapaciteta u uzorku u odnosu na referentni materijal. Da bi uzorak, tijekom mjerenja, bio na istoj temperaturi kao referentni materijal, mora se nalaziti u uvjetima da mu se može dodatno odvoditi, odnosno, po potrebi dovoditi odgovarajuća količina topline. U adijabatskim uvjetima rada, DSC kalorimetar osigurava konstantnost toplinskog toka između uzorka i referentnog materijala, slika 30. U ovom slučaju, promjena entalpije ili toplinskog kapaciteta u uzorku, uzrokuje razliku temperature u odnosu na referentni uzorak, a koja se mjeri preko razlike napona između uzorka i referentnog materijala [35]. DSC mjerenja u okviru diplomskog rada su provedena pomoću diferencijalnog pretražnog kalorimetra Metller Toledo 822e (slika 31). Dinamička mjerenja grijanja/hlađenja provedena su u temperaturnom području od -50 C do 250 °C, pri brzini od 10 °C/min, u atmosferi dušika.



Slika 30. Shematski prikaz DSC čelije [35]
(U- uzorak, RS- referentni uzorak)



Slika 31. Fotografija diferencijalno skenirajućeg kalorimetra Metller Toledo 822e

3.8. Mjerenje tvrdoće

Ispitivanje tvrdoće je jedna od najraširenijih metoda za ispitivanje materijala. Postoji više definicija tvrdoće, no osnovna koja je i primijenjena u glavnim tehničkim metodama mjerenja tvrdoće glasi da je tvrdoća otpornost materijala prema prodiranju stranog tijela u njegovu površinu [36]. Postoji nekoliko različitih metoda mjerenja tvrdoće a to su Brinellova, Rockwellova, Knoopova i Vickersova metoda. Kod Vickersove metode uklonjena su dva osnovna nedostatka Brinellove metode, a to je ograničenost područja mjerenja i ovisnost tvrdoće o sili utiskivanja. Ova metoda se primjenjuje za tvrde i meke materijale. Kod Vickersove metode penetrator je četverostrana istostranična dijamantna piramida s vršnim kutom od 136°. Tvrdoća po Vickersu izračunava se po izrazu [36]:

$$HV = \frac{F * 0{,}102}{S} \tag{5}$$

Površina otisnuća kod Vickersove metode se računa pomoću dijagonale d=(d1+d2)/2 (mm) [36]:

$$HV = \frac{0{,}189 * F}{d^2} \tag{6}$$

Prednosti metode po Vickersu su da je tvrdoća neovisna o primijenjenoj sili (F), moguće je mjeriti tvrdoću i najtvrđih materijala, moguće je mjeriti tvrdoću vrlo tankih uzoraka te čak i tvrdoću pojedinih zrna (kristala) primjenom male sile, jedina je metoda primjenjiva u znanstveno-istraživačkom radu na području materijala, otisak je vrlo mali pa ne oštećuje površinu što je važno pri mjerenju tvrdoće gotovih prozvoda. Nedostatci ove metode su da je potrebna brižljiva priprema površine uzorka na kojoj se obavlja mjerenje te je za mjerenje veličine otiska potreban mjerni mikroskop [37].

Tvrdoća po Vickneru je ispitivana na tvrdomjeru Leica VHMT (slika 32). Na svakom uzorku provedena su po tri mjerenja.

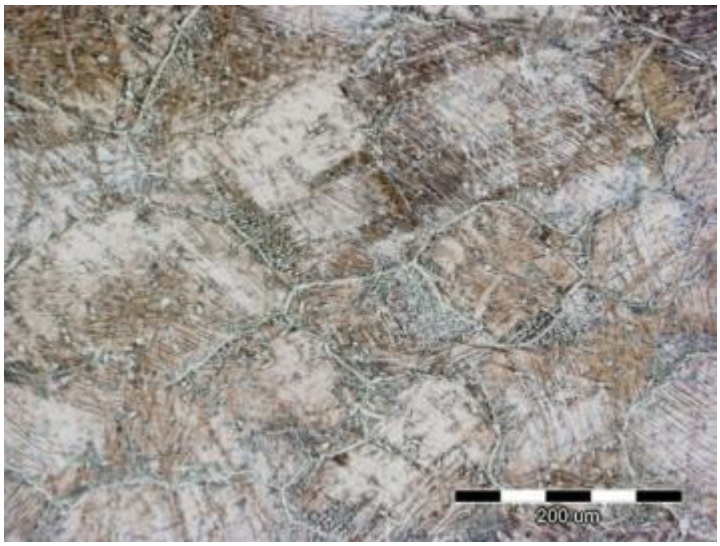


Slika 32. Fotografije tvrdomjera Leica VHMT

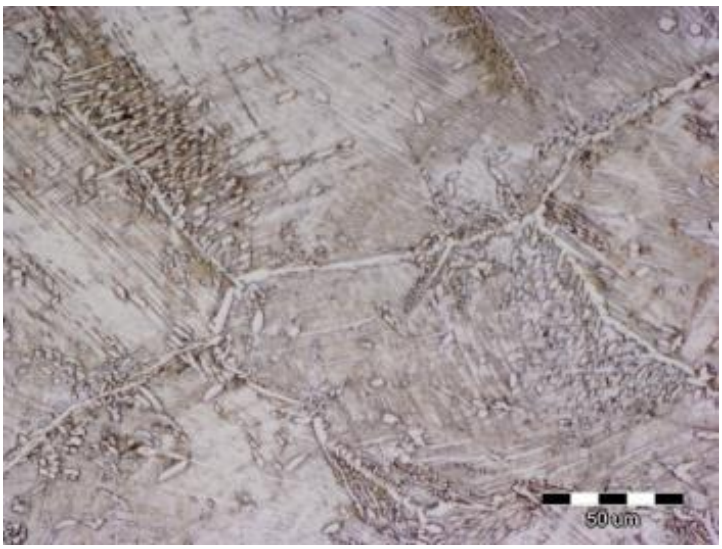
4. REZULTATI I RASPRAVA

4.1. Mikrostruktura lijevane Cu-Al-Mn legure

Nakon kontinuiranog lijevanja, Cu-Al-Mn legura pokazuje djelomično martenzitnu mikrostrukturu s vidljivim granicama zrna, što je jasno uočeno optičkom mikroskopijom (slika 33). Na slici 34 prikazane su mikrografije dobivene SEM analizom Cu-Al-Mn legure, u lijevanom stanju.

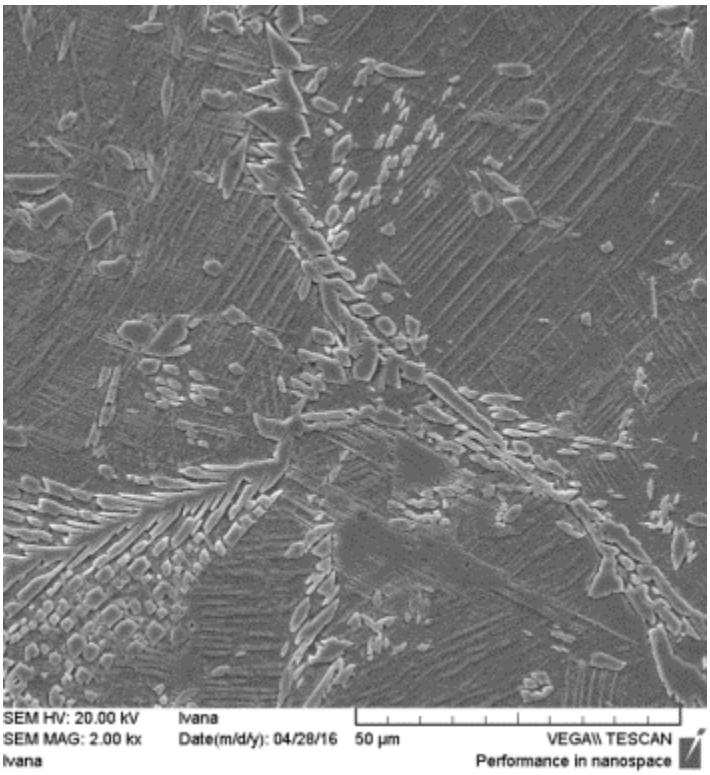


a)

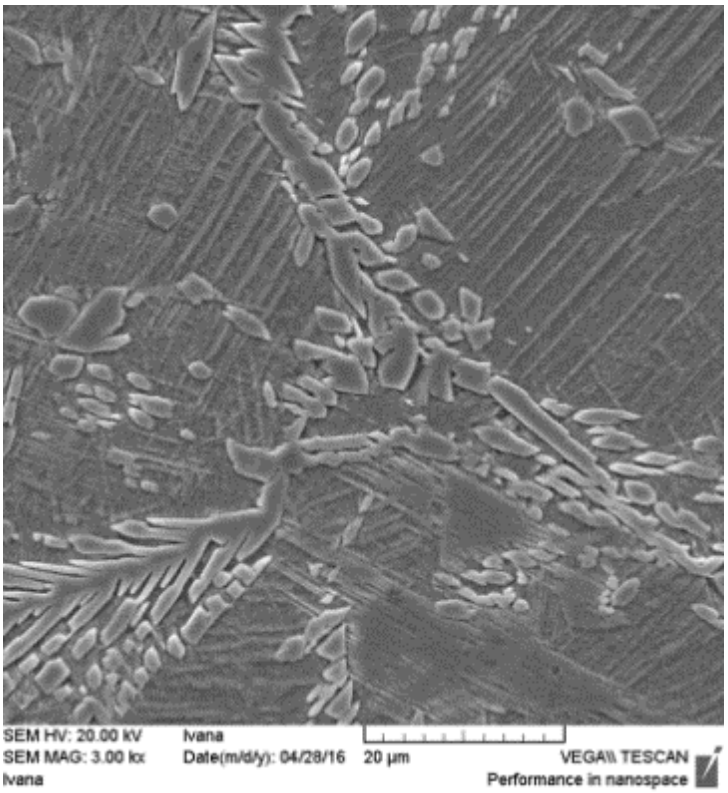


b)

Slika 33. Optička mikrografija Cu-Al-Mn legure u lijevanom stanju pri povećanjima 200x (a) i 500x (b)



a)



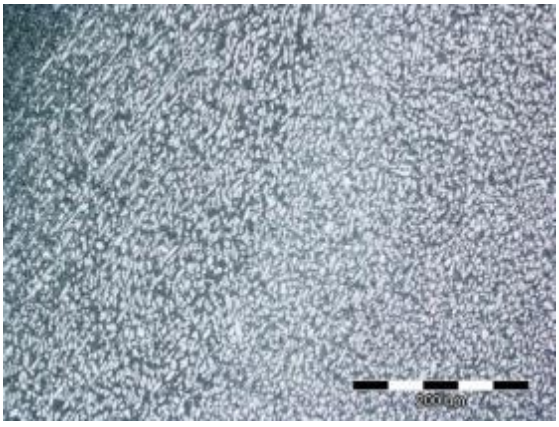
b)

Slika 34. SEM mikrografije Cu-Al-Mn legure u lijevanom stanju pri povećanju 2000x (a) i 3000x (b)

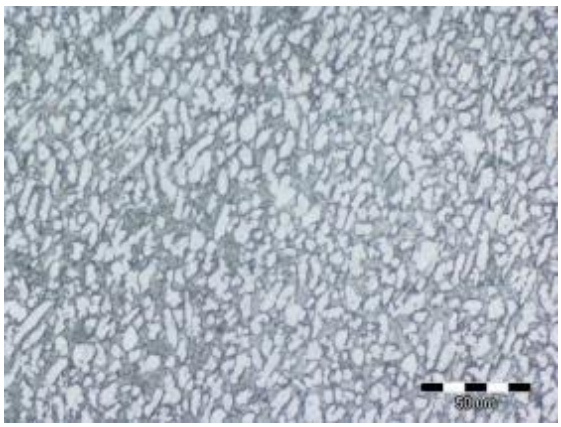
4.2. Utjecaj valjanja i toplinske obrade na mikrostrukturu Cu-Al-Mn legure

Nakon valjanja uočene su odgovarajuće promjene u mikrostrukturi Cu-Al-Mn legure. Slika 35 prikazuje mikrostrukturu trake nakon toplog valjanja, dok slika 36 prikazuje mikrostrukturu trake nakon hladnog valjanja. U svim analiziranim uzorcima postoji dvofazna mikrostruktura. Nakon hladnog valjanja, svi oblici kristala pokazuju deformaciju nižeg ili većeg stupnja zbog hladne deformacije. U β-kristalima postoji izraženiji oblik martenzita. Može se pretpostaviti da se mikrostruktura početnog lijevanog stanja intenzivno i nehomogeno deformira tijekom hladne deformacije. Kristali se dalje deformiraju u smjeru deformacije, kao i β kristali koji još uvijek pokazuju dodatnu transformaciju u martenzitu. Na slici 37 dan je prikaz optičke mikrografije toplo valjane i kaljene Cu-Al-Mn legure, dok je na slici 38 dan prikaz hladno valjane i kaljene Cu-Al-Mn legure.

Mikrostrukturne promjene nastale uslijed toplinske obrade mogu se detaljnije promatrati analizom SEM mikrografija i EDS rezultata. Na slikama 39–46 prikazani su rezultati SEM i EDS analize Cu-Al-Mn toplo valjanje i hladno valjane legure, prije i nakon toplinske obrade (kaljenja). Kemijski sastav dobiven EDS analizom na uzorcima Cu-Al-Mn legure prije i nakon toplinske obrade prikazan je u tablicama 8-11.

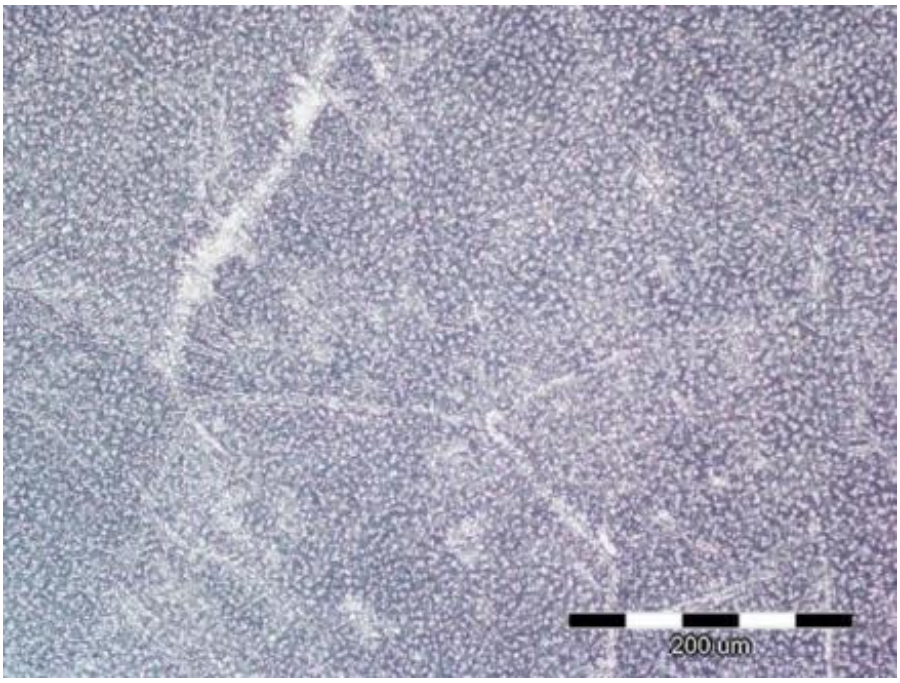


a)

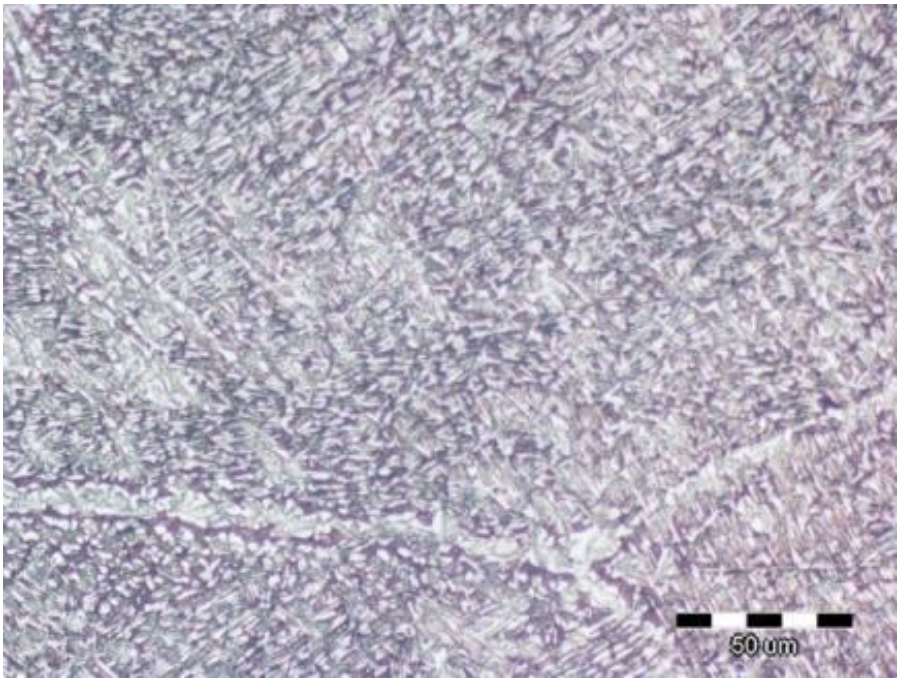


b)

Slika 35. Optičke mikrografije toplo valjane Cu-Al-Mn legure pri povećanjima 200x (a) i 500x (b), sredina uzorka

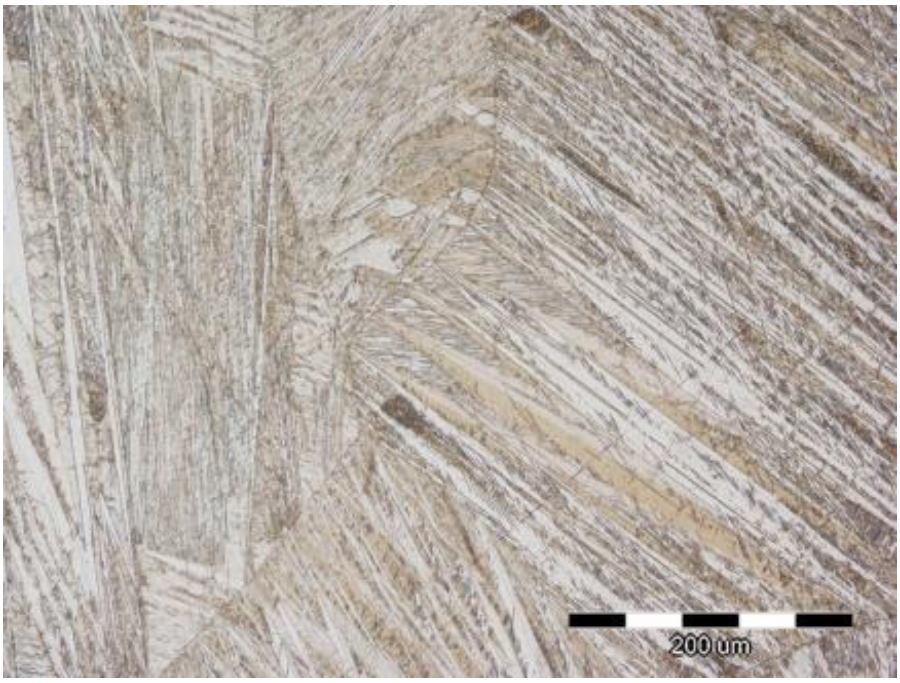


a)



b)

Slika 36. Optičke mikrografije hladno valjane Cu-Al-Mn legure pri povećanjima 200x (a) i 500x (b), sredina uzorka

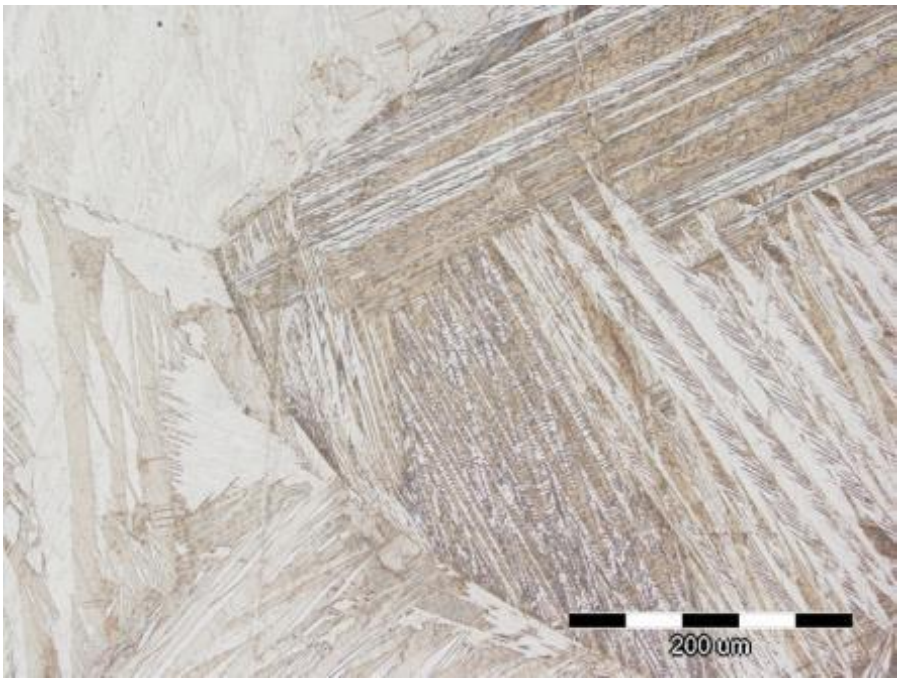


a)

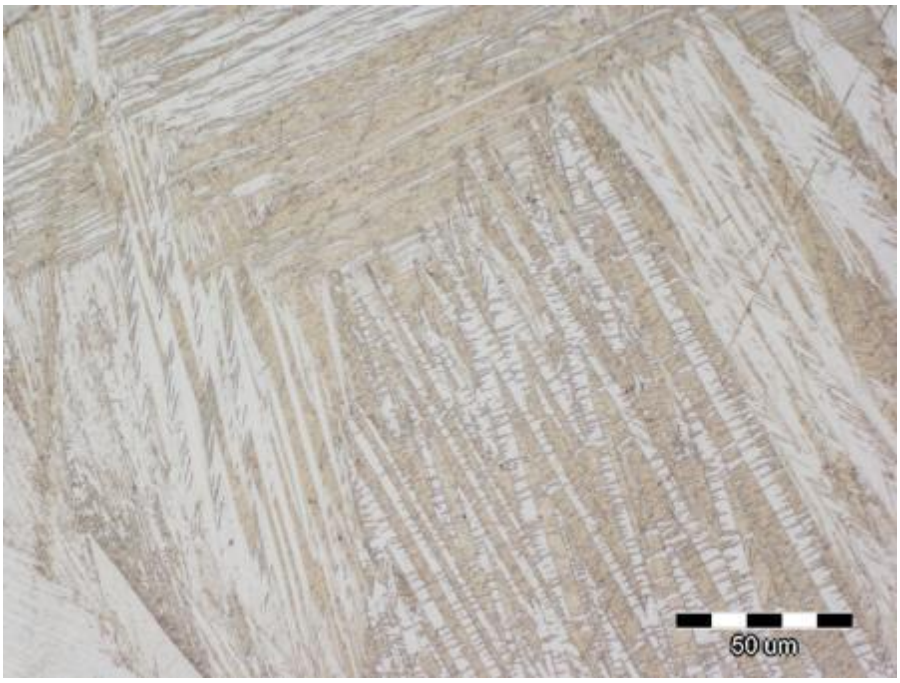


b)

Slika 37. Optičke mikrografije toplo valjane i kaljene Cu-Al-Mn legure pri povećanjima 200x (a) i 500x (b), sredina uzorka

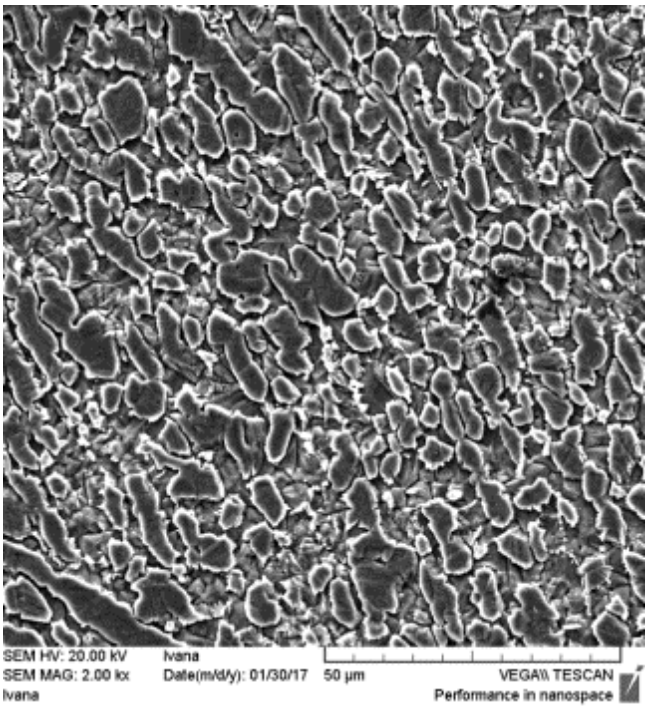


a)

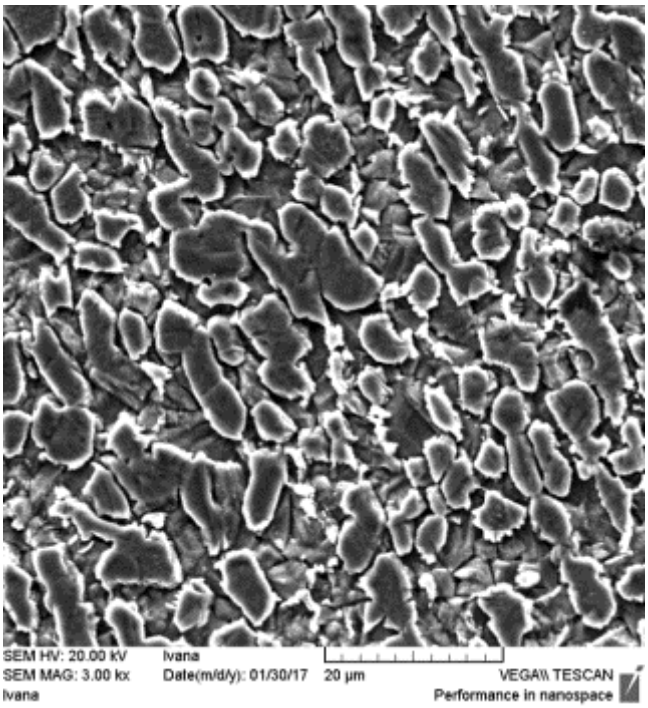


b)

Slika 38. Optičke mikrografije hladno valjane i kaljene Cu-Al-Mn legure pri povećanjima 200x (a) i 500x (b), sredina uzorka

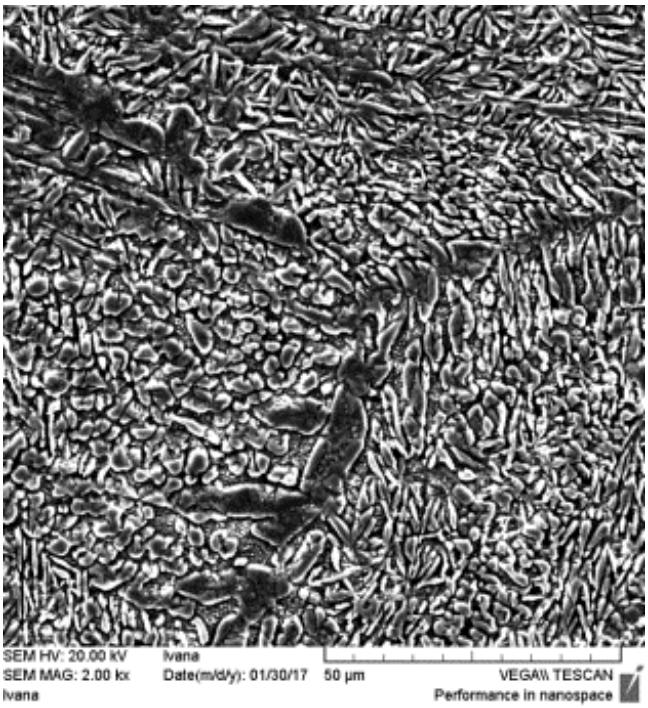


a)



b)

Slika 39. SEM mikrografije toplo valjane Cu-Al-Mn legure pri povećanjima 2000x (a) i 3000x (b), sredina uzorka

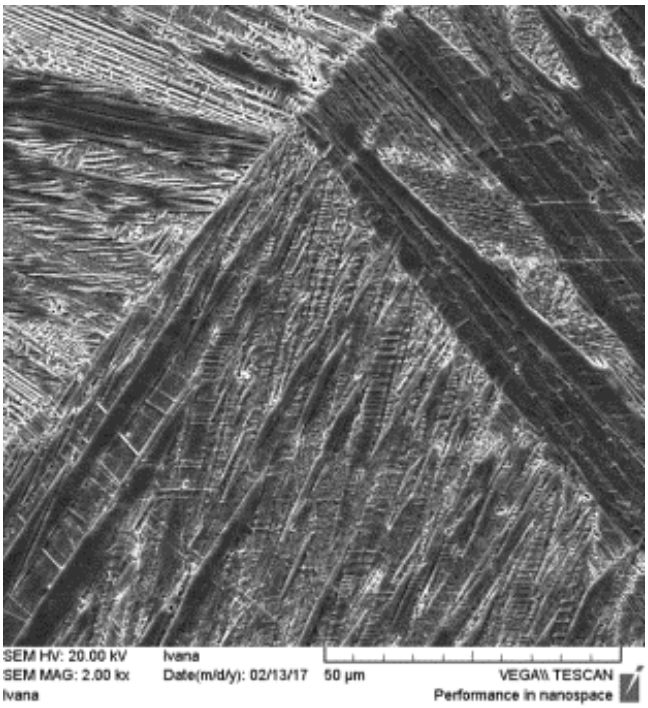


a)

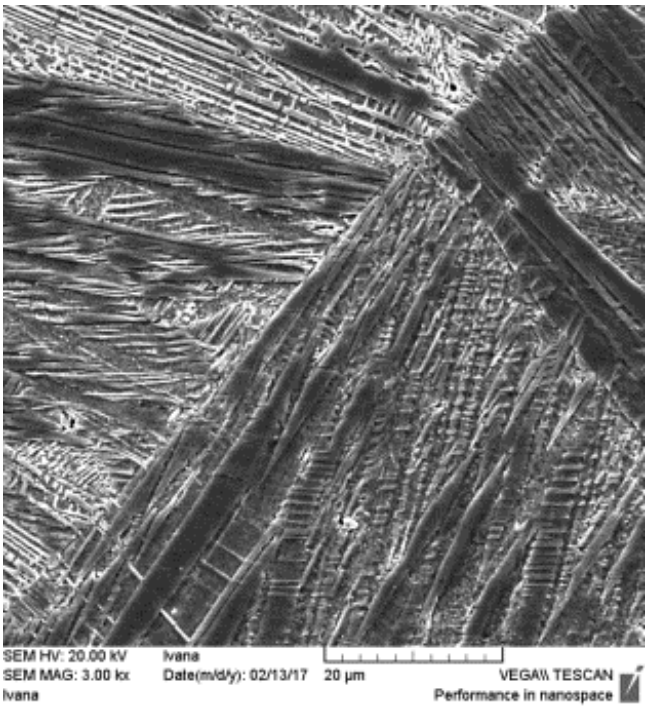


b)

Slika 40. SEM mikrografije hladno valjane Cu-Al-Mn legure pri povećanjima 2000x (a) i 3000x (b), sredina uzorka

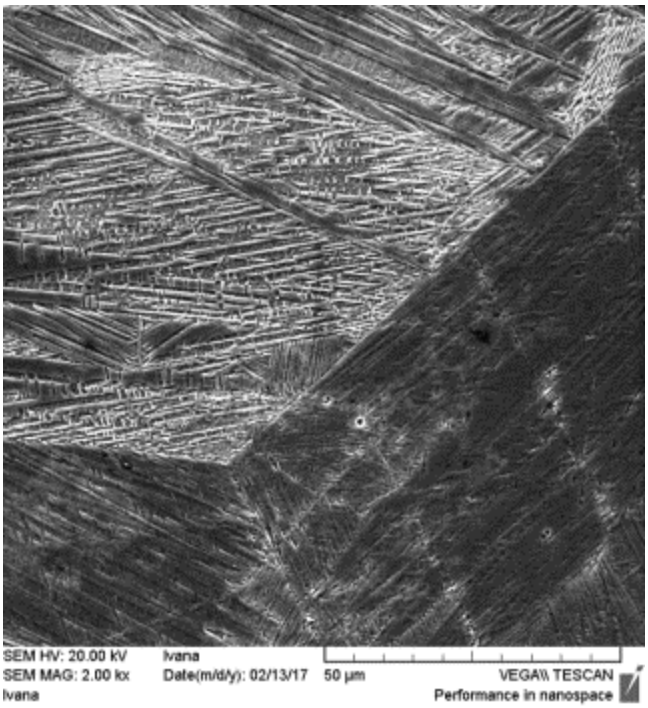


a)

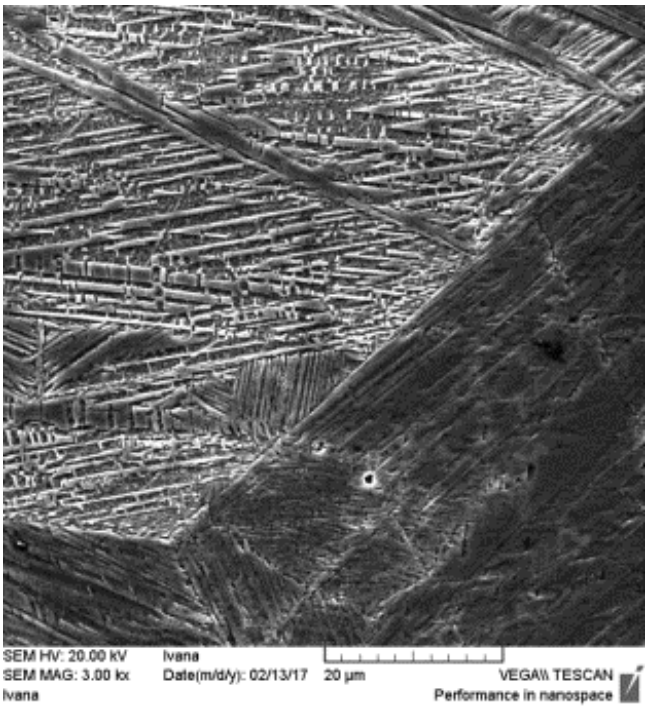


b)

Slika 41. SEM mikrografije toplo valjane i kaljene Cu-Al-Mn legure pri povećanjima 2000x (a) i 3000x (b), sredina uzorka

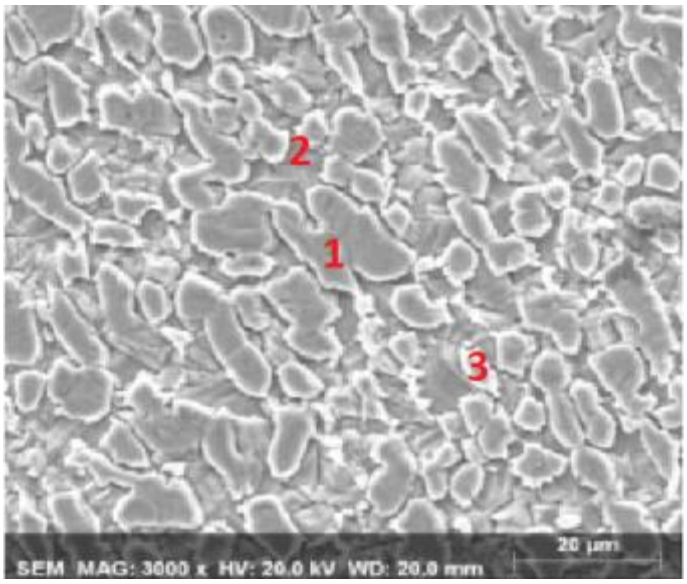


a)

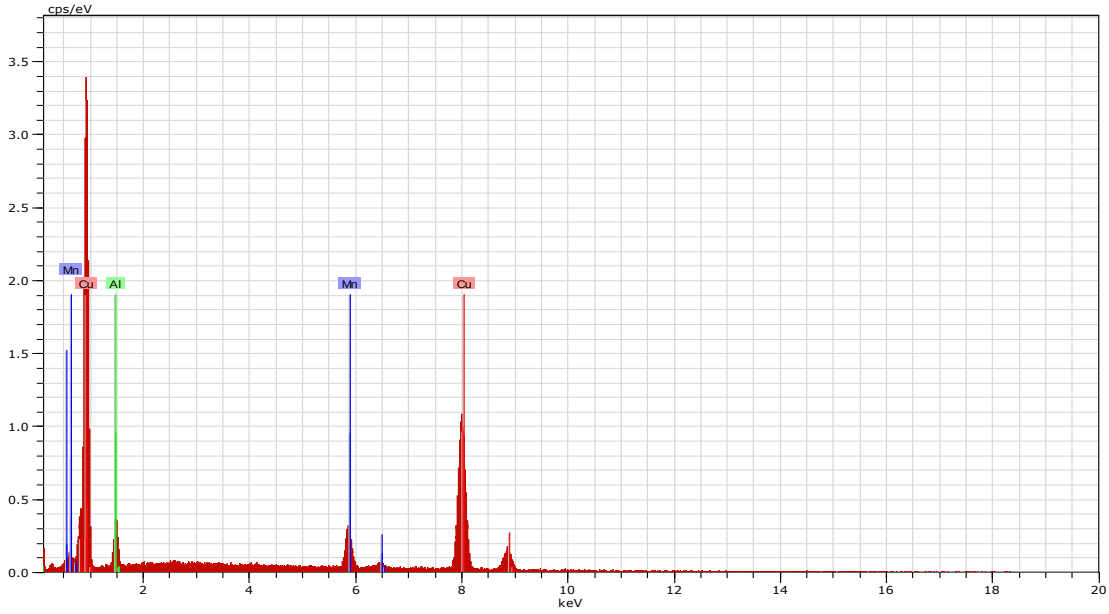


b)

Slika 42. SEM mikrografije hladno valjane i kaljene Cu-Al-Mn legure pri povećanjima 2000x (a) i 3000x (b), sredina uzorka



a)

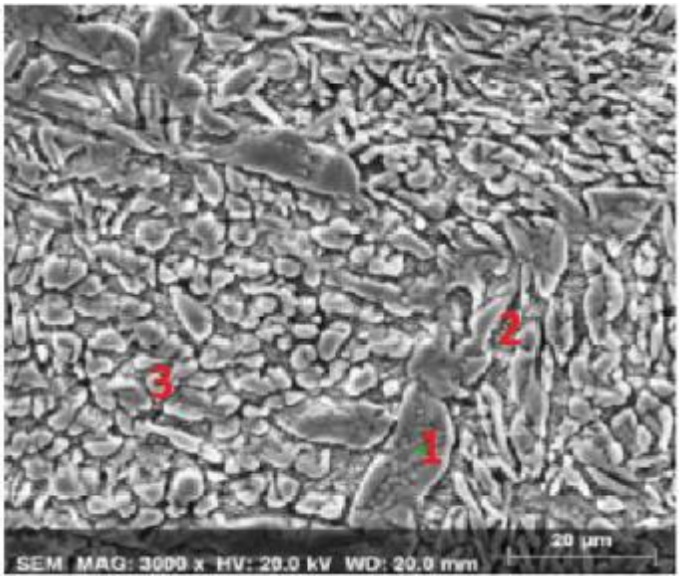


b)

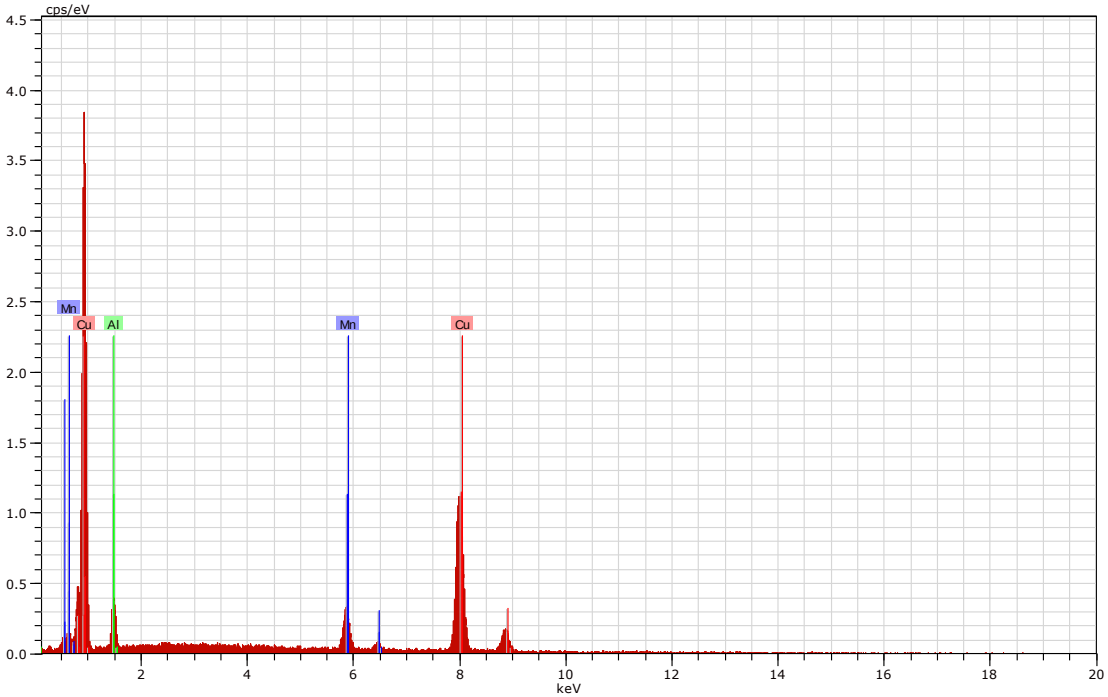
Slika 43. SEM mikrografija toplo valjane Cu-Al-Mn legure (a) i energetsko disperzijski spektar (b) pozicije 1

Tablica 8. Rezultati EDS analize toplo valjane Cu-Al-Mn legure, mas. % (pozicije označene na slici 43a)

Pozicija	Kemijski sastav, mas. %		
	Cu	Al	Mn
1.	85,90	5,31	8,79
2.	79,76	10,91	9,33
3.	81,83	8,23	9,94



a)

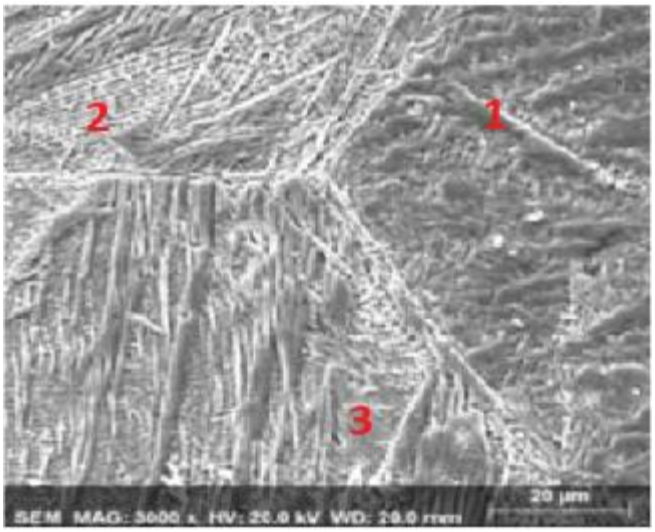


b)

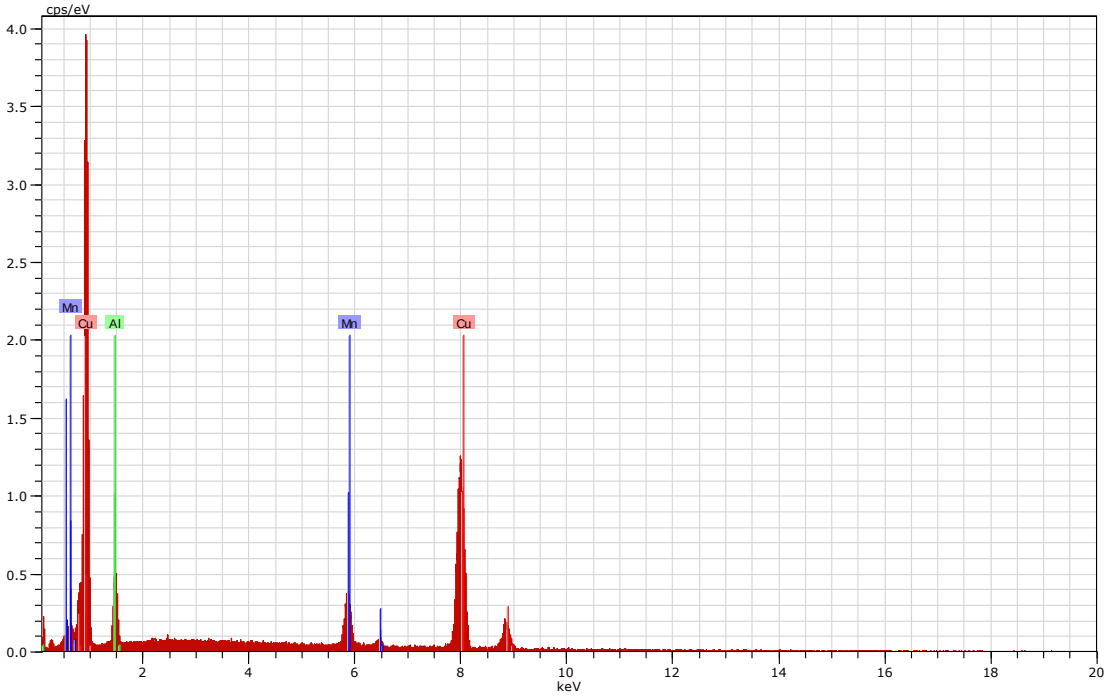
Slika 44. SEM mikrografija hladno valjane Cu-Al-Mn legure (a) i energetsko disperzijski spektar (b) pozicije 1

Tablica 9. Rezultati EDS analize hladno valjane Cu-Al-Mn legure, mas. % (pozicije označene na slici 44a)

Pozicija	Kemijski sastav, mas. %		
	Cu	Al	Mn
1.	85,42	5,81	8,77
2.	85,47	6,52	8,01
3.	91,48	4,72	3,80



a)

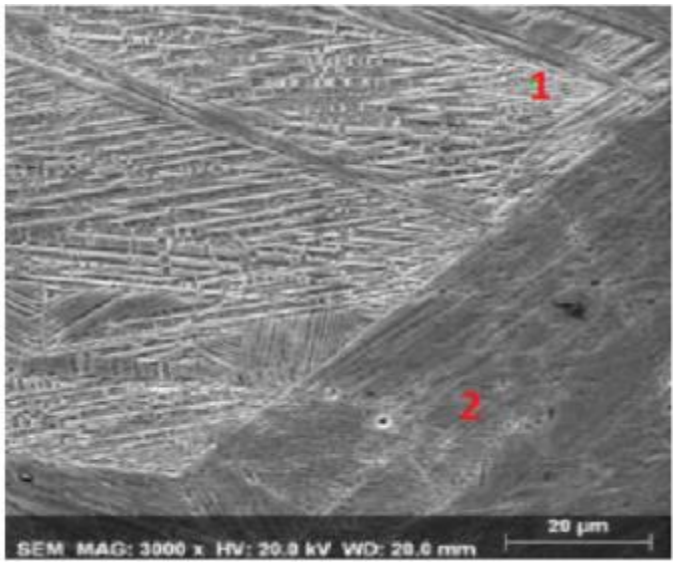


b)

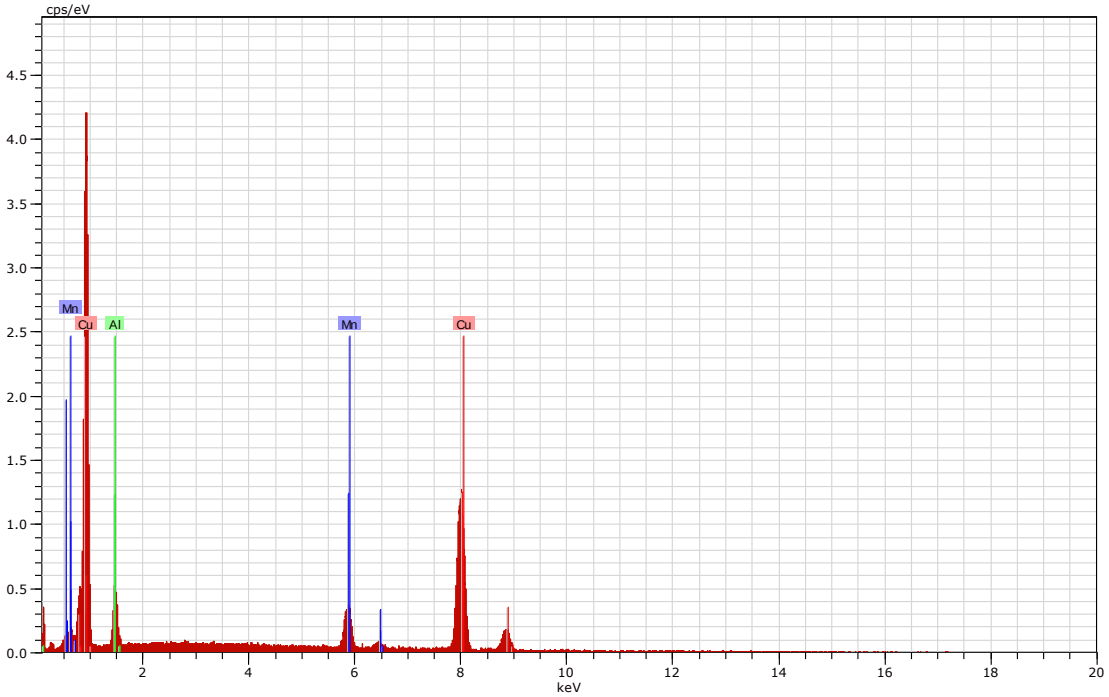
Slika 45. SEM mikrografija toplo valjane i kaljene Cu-Al-Mn legure (a) i energetsko disperzijski spektar (b) pozicije 1

Tablica 10. Rezultati EDS analize toplo valjane Cu-Al-Mn legure, mas. % (pozicije označene na slici 45a)

Pozicija	Kemijski sastav, mas. %		
	Cu	Al	Mn
1.	84,53	6,27	9,19
2.	83,55	7,24	9,21
3.	83,17	7,03	9,79



a)



b)

Slika 46. SEM mikrografija hladno valjane i kaljene Cu-Al-Mn legure (a) i energetsko disperzijski spektar (b), pozicija 1

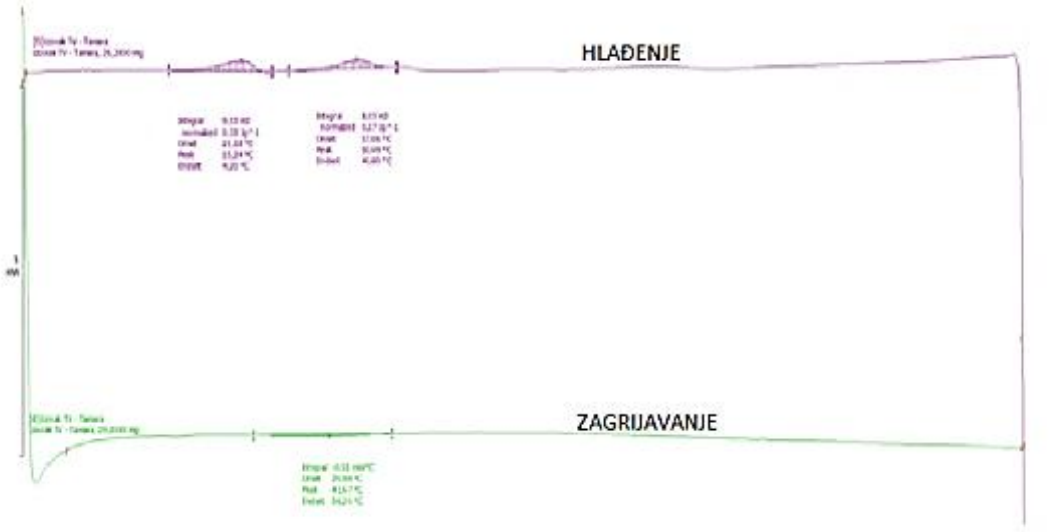
Tablica 11. Rezultati EDS analize hladno valjane Cu-Al-Mn legure, mas.% (pozicije označene na slici 46a)

Pozicija	Kemijski sastav, mas. %		
	Cu	Al	Mn
1.	84,00	6,70	9,30
2.	83,82	6,76	9,43

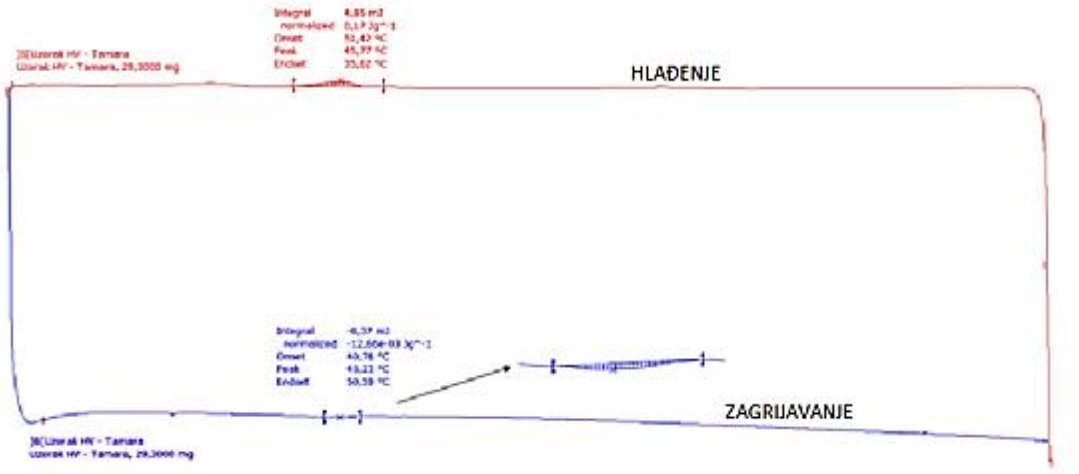
Na temperaturi betatizaciji 900 °C Cu-Al-Mn legura ima mikrostrukturu koja se sastoji od β faze s bcc strukturom. Nakon žarenja na 900 °C i kaljenja u vodi, uzorci na sobnoj temperaturi sadrže β_1' martenzit i β fazu, što se može vidjeti na slikama 41-42. Brzim hlađenjem u vodi legura prolazi kroz prijelaze $\beta(A2) \rightarrow \beta_2 (B2) \rightarrow \beta_1 (L21)$, a zatim dolazi do martenzitne transformacije $\beta_1(L21) \rightarrow \beta_1'$.

Tijekom brzog hlađenja iz stabilne β-faze, nastaje martenzitna faza ispod temperature M_s. Martenzit se prvenstveno formira u igličastom obliku. Na nekim mjestima se može uočiti V-oblik martenzita. To je tipična samoprilagođavajuća morfologija zig-zag martenzita, koja je karakteristična za β_1'- martenzit u legurama s prisjetljivosti oblika. Paralelne trake u martenzitu mogu se smatrati dvojnikovanim martenzitom.

Slikama 47 i 48 prikazani su DSC termogrami Cu-Al-Mn legure u valjanom i toplinski obrađenom stanju.

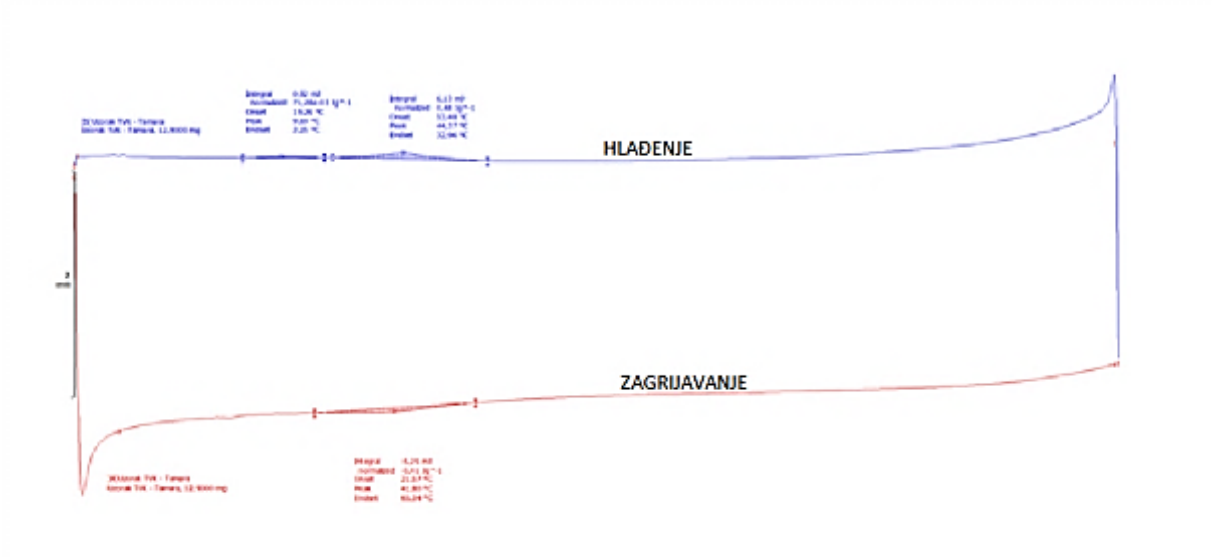


a)

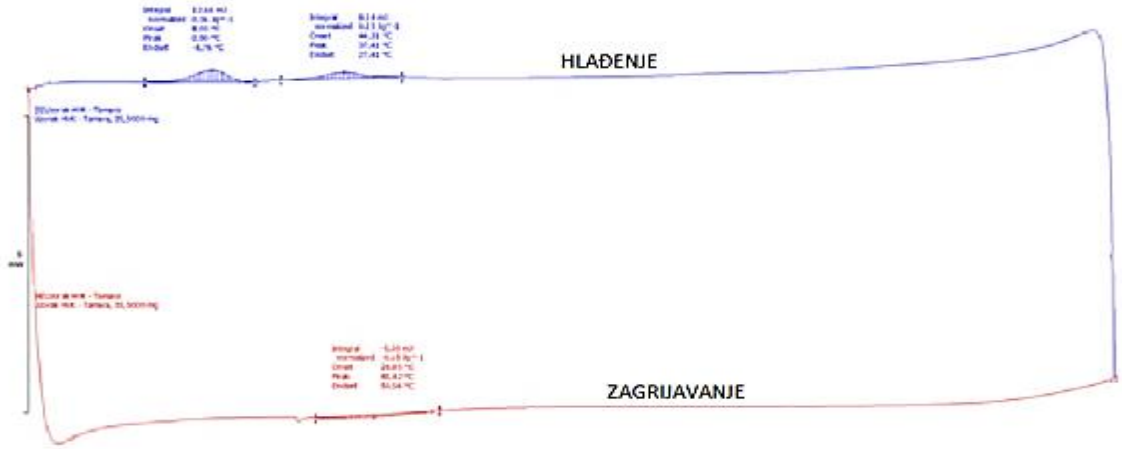


b)

Slika 47. DSC termogram Cu-Al-Mn legure u toplo valjanom stanju (a) i hladno valjanom stanju (b)



a)



b)

Slika 48. DSC termogram Cu-Al-Mn legure u toplo valjanom i kaljenom stanju (a) i hladno valjanom i kaljenom stanju (b)

Temperature faznih transformacija kao i entalpije Cu-Al-Mn uzoraka navedene su u tablici 12.

Tablica 12. Temperature faznih transformacija, promjena entalpije (ΔH) i histereza (ΔT_H) Cu-Al-Mn legure (A_s, A_f – početak i završetak nastanka austenita, M_s, M_f – početak i završetak nastanka martenzita)

Cu-Al-Mn legura	A_s [°C]	A_f [°C]	M_s [°C]	M_f [°C]	ΔH [J/g]	ΔT_H (A_f-M_s) [^oC]
Hladno valjana	40,76	50,59	51,42	35,62	0,17	-
Toplo valjana i kaljena na 900°C/30 min./H_2O	21,57	65,34	53,48 19,26	32,96 2,25	0,48 0,007	11,86
Hladno valjana i kaljena na 900°C/30 min./H_2O	28,85	50,56	44,29 8,11	27,37 -8,68	0,23 0,36	6,27

Rezultati DSC analize pokazuju da toplo i hladno valjana i toplinski obrađena Cu-Al-Mn legura pokazuju jedan endotermni maksimum kod krivulje zagrijavanja vezan uz austenitnu transformaciju, slika 47. Hladno valjana legura ima relativno usku austenitnu transformaciju, s početnom temperaturom transformacije, A_s = 40,76 °C i završnom temperaturom transformacije, A_f = 50,59 °C. Austenitna transformacija postaje šira nakon toplinske obrade Cu-Al-Mn legure na 900 °C tijekom 30 minuta i kaljenja u vodi, a počinje na znatno nižim temperaturama, s A_s = 28,85 °C i A_f = 50,56 °C.

DSC krivulje hlađenja hladno valjanog uzorka prikazuje jedan egzotermni maksimum zbog martenzitne transformacije, pri čemu su temperature transformacije M_s = 51,42 ° C i M_f = 35,62 °C. Za razliku od nekaljene legure, oba toplinski obrađena uzorka, toplo i hladno valjana, pokazuju dvije egzotermne transformacije kod DSC krivulje hlađenja, što može upućivati na formiranje različitih martenzitnih struktura nakon toplinske obrade pri 900 °C i kaljenja u vodi, slika 48.

Toplo valjani uzorak pokazuje veću martenzitnu početnu temperaturu u odnosu na hladno valjani uzorak kao i toplinski obrađenu leguru. Formiranje prve martenzitne strukture u ovom uzorku je intenzivnije, dok je drugi vrh jedva moguće detektirati (tablica 12). Nasuprot tome, hladno valjana i toplinski obrađena legura Cu-Al-Mn imaju izražene martenzitne vrhove, pri čemu su temperature transformacije prebačene na niže temperature (slika 47). Martenzitne transformacijske entalpije također su veće i potvrđuju intenzivan nastanak martenzitne strukture u hladno valjanoj Cu-Al-Mn legurama.

Nakon hladnog valjanja i toplinske obrade Cu-Al-Mn legure, histereza se smanjuje zbog termoelastične martenzitne transformacije (slika 48). Postojanje dviju martenzitnih struktura, što je uočeno DSC analizom, također bi u nastavku istraživanja trebalo potvrditi i drugim tehnikama, poput XRD ili TEM analize.

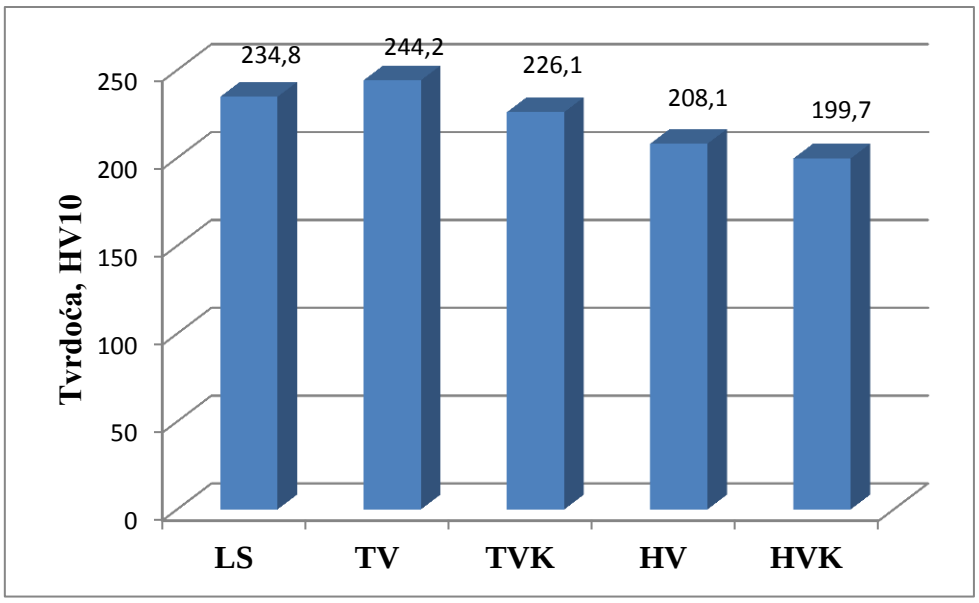
4.3. Utjecaj valjanja i toplinske obrade na tvrdoću Cu-Al-Mn legure

U tablici 13 prikazani su rezultati mjerenja tvrdoće CuAlMn legure u toplo i hladno valjanom stanju te nakon kaljenja. Na slici 49 grafički je prikazan utjecaj valjanja i toplinske obrade na vrijednosti tvrdoće Cu-Al-Mn legure.

Anlizom slike 49 može se uočiti da u lijevanom stanju Cu-Al-Mn legura ima tvrdoću 234,8 HV10 te da nakon toplog valjanja tvrdoća neznatno poraste (244,2 HV10). Nakon provedenog hladnog valjanja tvrdoća je iznosila 208,1 HV10 te toplinkom obradom pada na 199,7 HV10.

Tablica 13. Rezultati mjerenja tvrdoće Cu-Al-Mn legure, HV10

Uzorak	Izmjerene vrijednosti, HV10	Srednja vrijednost, HV10
Lijevano	234,4	234,8
	233,8	
	236,3	
Toplo valjano	249,3	244,2
	236,5	
	246,9	
Hladno valjano	229,6	226,1
	225,3	
	223,5	
Toplo valjano i kaljeno	209,7	208,1
	211,6	
	203,1	
Hladno valjano i kaljeno	204,5	199,7
	206,2	
	188,3	



Slika 49. Srednje vrijednosti tvrdoće Cu-Al-Mn legure u lijevanom stanju (LS), toplo valjanom stanju (TV), toplo valjanom i kaljenom (TVK), hladno valjanom stanju (HV), hladno valjanom i kaljenom stanju (HVK)

5. ZAKLJUČAK

Na temelju provedene mikrostrukturne karakterizacije i ispitivanja tvrdoće, nakon toplog i hladnog valjanja Cu-8,3%Al-9,4%Mn (mas.%) legure može se zaključiti sljedeće:

- Legure s prisjetljivosti oblika (SMA) su funkcionalni materijali s jedinstvenim svojstvom prisjetljivosti oblika koje je posljedica martenzitne fazne transformacije.
- Osnovna karakteristika legura s prisjetljivosti oblika je vraćanje legure u oblik koji je imala prije deformacije.
- Cu-Al-Mn legure s prisjetljivosti oblika imaju široko područje primjene zbog svoje duktilnosti.
- Istraživana legura je proizvedena vertikalnim kontinuiranim lijevanjem u oblik šipke promjera 8 mm koja je u lijevanom stanju imala djelomično martenzitnu mikrostrukturu ($\beta+\beta_1`$).
- Nakon lijevanja provedeno je valjanje (toplo i hladno) radi utvrđivanja mogućnosti deformacije Cu-Al-Mn legure.
- Postupkom toplog valjanja dobivena je traka debljine 1,75 mm, a hladnim valjanjem traka debljine 1,02 mm. Nakon sedme provlake, po dostizanju ukupne hladne deformacije 35,6 %, traka je postala znatno manje savitljiva (duktilna) s izraženom sklonošću prema lomu.
- Nakon toplog i hladnog valjanja utvrđeno je postojanje dvofazne mikrostrukture. Nakon hladnog valjanja kristali su izduženi u smjeru valjanja, s prisutnim martenzitom.
- Optičkom i pretražnom elektronskom mikroskopijom utvrđeno je da se nakon toplog valjanja i kaljenja te nakon hladnog valjanja i kaljenja mikrostruktura sastoji od osnovne β faze i $\beta_1`$ martenzita.
- Rezultati DSC analize pokazali su endotermne pikove kod krivulja zagrijavanja koji odgovaraju austenitnoj transformaciji.
- Tijekom hlađenja DSC rezultati pokazuju egzotermne pikove koji predstavljaju martenzitnu transformaciju.
- Tvrdoća Cu-Al-Mn legure u lijevanom stanju iznosi 234,8 HV10, toplo valjanom stanju 244,2 HV10, hladno valjanom stanju 226,1 HV10, toplo valjanom i kaljenom 208,4 HV10 te hladno valjanom i kaljenom stanju 199,7 HV10.

6. LITERATURA

1. I. Ivanić, M. Gojić, S. Kožuh, Legure s prisjetljivosti oblika (II. dio): podjela, proizvodnja i primjena, Kemija u industriji **63** (2014), 9 – 10, 331 – 344.
2. 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), 3, 1582 – 1592.
3. J. H. Jani, M. Leary, A. Subic, M.A. Gibson, A review of shape memory alloy research, applications and opportunities, Materials and Desing **56** (2014), 1078-1113.
4. N. Zarubova, V. Novak, Phase stability of CuAlM shape memory alloys, Materials Science and Engineering A **378** (2004), 216- 221.
5. Y. Suton, T. Omori, J.J. Wang, R. Kainuma, K. Ishida, Characteristics of C-Al-Mn- based shape memory alloys and their applications, Materials Science and Engineering A **378** (2004), 278- 282.
6. U.S. Mallik, U. Sampath, Effect of alloying on microstructure and shape memory characteristics of Cu-Al-Mn shape memory alloys, Materials Science and Engineering A **481-482** (2008), 680-683.
7. Y. Suton, T. Omori, N. Koeda, R. Kainuma, K. Ishida, Effects of grain size and texture on damping properties of Cu-Al-Mn- based shape memory alloys, Materials Science and Engineering A **438-440** (2006), 743-746.
8. U. S. Mallik, U. Sampath, Effect of composition and ageing on damping characteristics of Cu-Al-Mn shape memory alloys, Materials Science and Engineering A **478** (2008), 48-55.
9. D. C. Lagoudas, Shape Memory Alloys Modeling and Engineering Applications, Springer, Texas, USA, 2008.
10. I. Ivanić, M. Gojić, S. Kožuh, Legure s prisjetljivosti oblika (I. dio): najznačajnija svojstva, Kemija u industriji **63** (2014), 9 – 10, 323 – 329.
11. D. Ćorić, M. Franz, Svojstva i primjena slitina s efektom prisjetljivosti oblika, Fakultet strojarstva i brodogradnje, https://www.fsb.unizg.hr/usb_frontend/files/1349072454-0-danko_franz.doc (06.06.2107.)
12. C. Lexcellent, Shape–memory Alloys Handbook, John Wiley&Sons Inc., Hobogen, 2013, ge, UK, 2011.
13. K. Yamauchi, I. Ohkata, K. Tsuchiya, S. Miyazaki, Shape Memory and Superelastic Alloys Technologies and Applications, Woodhead Publishing, Cambridge, UK 2011.
14. Y. Zhen, C. Li, F. Wan, Y. Long, Cu-Al-Mn alloy with shape memory effect at low temperature, Journal of Alloys and Compounds **441** (2007), 317- 322.
15. L. E. Kozlova, A. N. Titenko, Stress- induced martensitic transformation in polycrystalline aged Cu-Al-Mn alloys, Materials Science and Engineering A **438-440** (2006), 738-742.
16. Q. Wang, C. Cui, Q. Wang, N. Yan, Fabrication of a porous CuAlMn shape memory alloy by the sintering- dissolution process, Materials Letters **65** (2011), 2735- 2738.
17. S. Gong, Z. Li, G. Y. Xu, N. Lin, Y. Y. Zhao, S. Q. Liang, Fabrication, microstructure and property of cellular CuAlMn shape memory alloys produced by sintering-evaporation process, Journal of Alloys and Compounds **509** (2011), 2924-2928.

18. D. Čubela, Legure koje pamte svoj oblik, Fakultet za metalurgiju i materijale, Zenica, Mašinstvo **2** (2002) 6, 83 – 92.
19. A. C. Kneissl, E. Unterweger, M. Bruncko, G. Lojen, K. Mehrabi, H. Scherngell, Microstructure and properties of NiTi and CuAlNi shape memory alloys, Metalurgija **14** (2008) 2, 89-100.
20. Q. Wang, F. Han, G. Hao, Y. Wu, Zener relaxation peak in a Cu-Al-Mn shape alloy, Materials Latters **59** (2005), 3284-3286.
21. Q. Wang, F. Han, G. Hao, Damping behavior of porous CuAlMn shape memory alloy, Materials Letters **61** (2007), 2598-2600.
22. Q. Wang, F. Han, C. Cui, S. Bu, L. Bai, Effect of ageing on the reverse martensitic phase transformation behaviors of a CuAlMn shape memory alloys, Materials Letters **61** (2007), 5185-5187.
23. U. S. Mallik, V. Sampath, Influence of aluminum and manganese concentration on the shape memory characteristics of Cu – Al – Mn shape memory alloys, Journal of Alloys and Compounds **459** (2008), 1 – 2, 142 – 147.
24. Y. Sutou, R. Kainuma, K. Ishida, Effect of alloying elements on the shape memory properties of ductile Cu – Al – Mn alloys, Materials Science Engineering **A237 – 275** (1999), 375 – 379.
25. U. S. Mallik, U. Sampath, Influence of quaternary alloying additions on ransformation temperatures and shape memory properties of Cu-Al-Mn shape memory alloy, Journal of Alloys and Compounds **469** (2009), 157-163.
26. D. Tarnita, D. Tarnita, D. Bolcu, Orthopaedic Modular Implants Based on Shape Memory Alloys, "Biomedical Engineering - From Theory to Applications", book edited by Reza Fazel-Rezai, University of Craiova, Romania, University of Medicine and Pharmacy, Craiova, Romania, August 29, 2011
27. S. Rešković, Teorija oblikovanja deformiranjem, Sveučilište u Zagrebu, Metalurški fakultet, Sisak, 2014., https://www.simet.unizg.hr/hr/nastava/predavanja/diplomski-sveucilisni-studij-metalurgija/1-godina-diplomskog studija/S%20Reskovic%20TEORIJA%20OBLIKOVANJA%20DEFORMIRANJEM.pdf/viw (08. 06.2017.)
28. Hrvatska enciklopedija, http://www.enciklopedija.hr/natuknica.aspx?id=63798 (08.06.2017)
29. K. Znika, Tehnologija izrade bešavnih čeličnih cijevi, Završni rad, Sveučilište u Zagrebu, Fakultet strojarstva i brodogradnje, Zagreb, 2011., http://repozitorij.fsb.hr/1194/1/04_02_2011_zavrsni_rad_kresimir_znika.pdf (08.06.2017.)
30. I. Slade, Obrada materijala II, http://zoranpericsplit.weebly.com/uploads/1/2/4/9/12491619/skripta_-_obrada_materijala_ii_-i_dio.compressed.pdf (09.06.2017.)
31. J. Orešković, Ispitivanje utjecaja pomoćnih tvari na fizičku stabilnost suspenzije posakonazola, Diplomski rad, Sveučilište u Zagrebu, Farmaceutsko-biokemijski fakultet, Zagreb, 2015., https://repozitorij.pharma.unizg.hr/islandora/object/pharma%3A36/datastream/PDF/view (09.06.2017.)

32.http://www.phy.pmf.unizg.hr/~atonejc/MATEKAR%203-3%20Povrsinske%20metode.pdf (10.06.2017)
33. L. Šimeg, Primjena elektronske mikroskopije u karakterizaciji prirodnih materijala, Završni rad, Sveučilište u Zagrebu, Fakultet strojarstva i brodogradnje, Zagreb, 2014., http://repozitorij.fsb.hr/2891/1/16_09_2014_ZAVRSNI_RAD__Simeg_%28konacna_verzija%29.pdf (10.06.2017.)
34. T. Holjevac Grgurić, Eksperimentale tehnike u termodinamici materijala, Nastavni materijali, Sveučilište u Zagrebu, Metalurški fakultet, 2016., https://www.simet.unizg.hr/hr/nastava/predavanja/diplomski-sveucilisni-studij-metalurgija/1-godina-diplomskog-studija/eksperimentalne-tehnike-u-termodinamici-materijala (12.06.2017.)
35. M. Šiljegović, Utjecaj dodatka bizmuta na svojstva nekristalnih poluprovodnika sistema As-s, Magistarski rad, Univerzitet u Novom Sadu, Prirodoslovno-matematički fakultet, Novi Sad, 2008., http://www.df.uns.ac.rs/files/200/mirjana_siljegovic_-_magistarski_rad_www__(f1-22).pdf (12.06.2017.)
36. I. Kladarić, Materijali 1, Mehanička svojstva meterijala http://brod.sfsb.hr/~ikladar/Materijali%20I/Ispitivanje%20tvrdoce.pdf (12.06.2017.)
37. http://www.vorax.hr/dokumenti/hr/mjer_tvr_hr.html (12.06.2017.)

ŽIVOTOPIS

Osobni podaci
Ime i prezime: Magdalena Selanec
Datum i mjesto rođenja: 14. ožujak 1991., Sisak
Adresa: Ulica Braće Bobetko 63, 44000 Sisak
Telefon: 044/532-157, 099/79-88-550
E-mail: magdalenaselanec@gmail.com

Obrazovanje
1997.- 2005. – Osnovna škola ″ Braća Bobetko″ Sisak
2005.- 2009. – Tehnička škola Sisak, ekološki tehničar
2013.- 2015. – Sveučilište u Zagrebu Metalurški fakultet, preddiplomski sveučilišni studij Metalurgije, smjer Industrijska ekologija
2015.- 2017. – Sveučilište u Zagrebu Metalurški fakultet, diplomski sveučilišni studij Metalurgija, smjer Metalurško inženjerstvo

Osobne vještine
Materinski jezik: hrvatski
Ostali jezici: engleski
Računalne vještine: osnove rada na računalu, MS Office

Projekti
- prezentacija znanstvenog rada održana u sklopu 16. Međunarodnog savjetovanja ljevača u Opatiji, 2017.