Termodinamičko modeliranje Cu-Al-Mn-Ag legura

Mlinarić, Franko

Master's thesis / Diplomski rad

2021

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:115:247499

Rights / Prava: In copyright / Zaštićeno autorskim pravom.

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

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

Repository / Repozitorij:

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

zir.nsk.hr

dabar
DIGITALNI AKADEMSKI ARHIVI I REPOZITORIJI

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
METALURŠKI FAKULTET

Franko Mlinarić

DIPLOMSKI RAD

Sisak, lipanj 2021.

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
METALURŠKI FAKULTET

Franko Mlinarić

TERMODINAMIČKO MODELIRANJE Cu-Al-Mn-Ag LEGURA

DIPLOMSKI RAD

Mentor:
Prof. dr. sc. Ivan Brnardić

Članovi Povjerenstva za ocjenu i obranu diplomskog rada:
Predsjednica: prof. dr. sc. Anita Štrkalj
Član: prof. dr. sc. Ivan Brnardić
Član: izv. prof. dr. sc. Tamara Holjevac Grgurić
Zamjenski član: doc. dr. sc. Ivana Ivanić

Sisak, lipanj 2021.

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
METALURŠKI FAKULTET

UNIVERSITY OF ZAGREB
FACULTY OF METALLURGY

IME: Franko

PREZIME: Mlinarić

MATIČNI BROJ: M-76/17

Na temelju članka 19. stavak 2. Etičkog kodeksa Sveučilišta u Zagrebu dajem sljedeću

IZJAVU O IZVORNOSTI

Izjavljujem da je moj završni / diplomski / doktorski rad pod naslovom:

Termodinamičko modeliranje Cu-Al-Mn-Ag legura

izvorni rezultat mojeg rada te da se u izradi istoga nisam koristio drugim izvorima osim onih koji su u njemu navedeni.

Sisak, _____

_____
(vlastoručni potpis)

Izrazi koji se koriste u ovoj Izjavi, a imaju rodno značenje, koriste se neutralno i odnose se jednako i na ženski i na muški rod.

Zahvaljujem se izv.prof.dr.sc. Tamari Holjevac Grgurić za pomoć prilikom izbora teme, izrade i pisanja diplomskog rada, kao i mentoru prof.dr.sc. Ivanu Brnardiću na uloženom trudu te omogućavnju da završim i obranim ovaj diplomski rad.

Također, zahvaljujem se svojoj obitelji, djevojci, prijateljima i kolegama na pruženoj podršci i razumijevanju iskazanom tijekom studiranja.

SAŽETAK

Cu-Al-Mn legure s prisjetljivošću oblika (Cu-SMA) sve se više koriste kao zamjena vrlo skupim legurama na bazi Ni-Ti, nitinola, no uglavnom u području elektronike i drugih industrija, nešto manje u bioinženjerstvu, s obzirom da biokompatibilnost nitinola još uvijek nema kvalitetnu zamjenu. Efekt prisljetljivosti oblika posljedica je bezdifuzijske martenzitne transformacije, koja podrazumjeva rekristalizacijski proces u čvrstom stanju.

Osnova svih SMA legura na bazi bakra su binarni sustavi Cu-Al i Cu-Zn te se dodavanjem daljnjih komponenti definiraju svojstva prisjetljivosti oblika (SE), mehanička svojstva i temperature transformacija. Dodavanjem mangana osnovnoj binarnoj Cu-Al leguri, proširuje se područje β-faze, a time se povećava duktilnost materijala, kao i svojstvo hladnog deformiranja materijala.

U ovom radu istražen je utjecaj srebra na mikrostrukturu i temperature faznih transformacija ternarnih Cu-Al-Mn legura. Cu-Al-Mn-Ag legure pripremljene su taljenjem u elektrolučnoj peći. Proveden je termodinamički proračun programom Thermo-Calc te su određene temperature transformacija Cu-Al-Mn-Ag legura, dinamičkim mjerenjima kroz 5 ciklusa zagrijavanja/hlađenja. Mikrostrukturna ispitivanja provedena su skenirajućom elektronskom mikroskopijom (SEM). Rezultati mikrostrukture korelirani su s promjenom sastava Cu-Al-Mn-Ag legure i udjelom srebra te pomakom temperatura transformacija.

***Ključne riječi**: Cu-Al-Mn-Ag legure, efekt prisjetljivosti oblika, fazne transformacije, martenzit, DSC analiza*

THERMODINAMIC MODELLING OF Cu-Al-Mn-Ag ALLOYS

SUMMARY

Cu-SM A shape memory alloys became very attractive for commercial use and they are frequently used instead of very expensive Ni-Ti alloy, mostly in electronic and other industries due to still irreplaceable biocompatible properties of nitinol. Shape memory effect is a consequence of the diffusionless martensitic transformation, which implies a change of crystal structure. All Cu-SMA alloys are based on binary Cu-Al and Cu-Zn systems. Addition of manganese to binary Cu-Al alloy, broadens β-phase region, increases ductility and cold workability of material.

In this paper, the effect of silver addition on the microstructure and transformation temperatures of Cu-Al-Mn alloys was investigated. Cu-Al-Mn-Ag alloys were prepared by melting in the electric-arc furnace. Thermodynamic calculation and solidification mechanism was performed by software Thermo-Calc 5 and transformation temperatures of Cu-Al-Mn-Ag alloys were carried out through two dynamic cycles in DSC. Microstructural investigations were performed by scanning electron microscopy (SEM). Microstructural results were correlated with silver content in Cu-Al-Mn-Ag alloy as well as transformation temperatures.

Keywords: *Cu-Al-Mn-Ag alloys, shape memory effect, phase transformations, martensitic structure, DSC analysis*

SADRŽAJ

1. UVOD 1
2. TEORIJSKI DIO 2
2.1. Legure SMA na bazi bakra 2
2.1.1. Cu-Al-Ni legure 3
2.1.2. Cu-Al-Zn legure 5
2.1.3. Cu-Al-Ag legure 8
2.1.4. Cu-Al-Mn legure 9
2.1.5. Cu-Al-Mn-Ag legure 11
2.1.6. Martenzitna transformacija 12
2.1.7. Pseudoelastičnost 14
2.2. Termodinamičko modeliranje 15
2.2.1. CALPHAD metoda 16
2.3. Toplinska analiza materijala 17
2.3.1. DSC analiza 19
3. EKSPERIMENTALNI DIO 22
3.1. Materijali 22
3.2. Taljenje i lijevanje Cu-Al-Mn-Ag legura 22
3.3. Priprema uzoraka za ispitivanje mikrostrukture 24
3.4. Toplinska analiza 26
3.5. Termodinamički proračun 27
4. REZULTATI I RASPRAVA 27
5. ZAKLJUČAK 36
6. LITERATURA 37

1. UVOD

Legure s prisjetljivosti oblika su materijali koji pokazuju jedinstvena svojstva pamćenja oblika i pseudioelastičnosti. Do sada najčešće korištena legura je Ni-Ti ili nitinol koja se najviše upotrebljava u biomedicinskoj primjeni zbog izvrsnih i do sada neprikosnovenih svojstava biokompatibilnosti [1]. Te iste legure na bazi bakra pokazuju veći raspon temperatura transformacije, izvrsnu električnu vodljivost, mnogo jednostavniju proizvodnju i hladnu obradivost kao i nisku cijenu koštanja u odnosu na nitinol i druge SMA legure [2].

Efekt prisjetljivosti oblika bazira se na martenzitnoj transformaciji koja se odvija u čvrstom stanju materijala kao što je bezdifuzijska transformacija, uslijed rekrostalizacijskog procesa. Javlja se između visokotemperaturne austenitne faze i niskotemperaturne faze martenzita.

Cu-Al-Mn legure imaju dobra svojstva prisjetljivosti oblika, izvrsnu duktilnost i zanimljiva magnetska svojstva poput superelastičnosti, jednosmjernog i dvosmjernog efekta, a najvažnije su Cu-SMA legure. Dodavanjem mikrolegirajućih elemenata poput Ni, Ti, Mg, Fe, Ag poboljšavaju se mehanička svojstva materijala, ali i korigiraju temperature transformacija za određenu primjenu.

U ovom radu istražen je utjecaj dodavanja srebra u Cu-Al-Mn leguru, s dvije koncentracije od 3 i 7 mas. %, na mikrostrukturu i temperature transformacija Cu-Al-Mn legure. Također je utvrđen utjecaj toplinske obrade materijala na promjene mikrostrukture i temperature transformacije materijala.

2. TEORIJSKI DIO

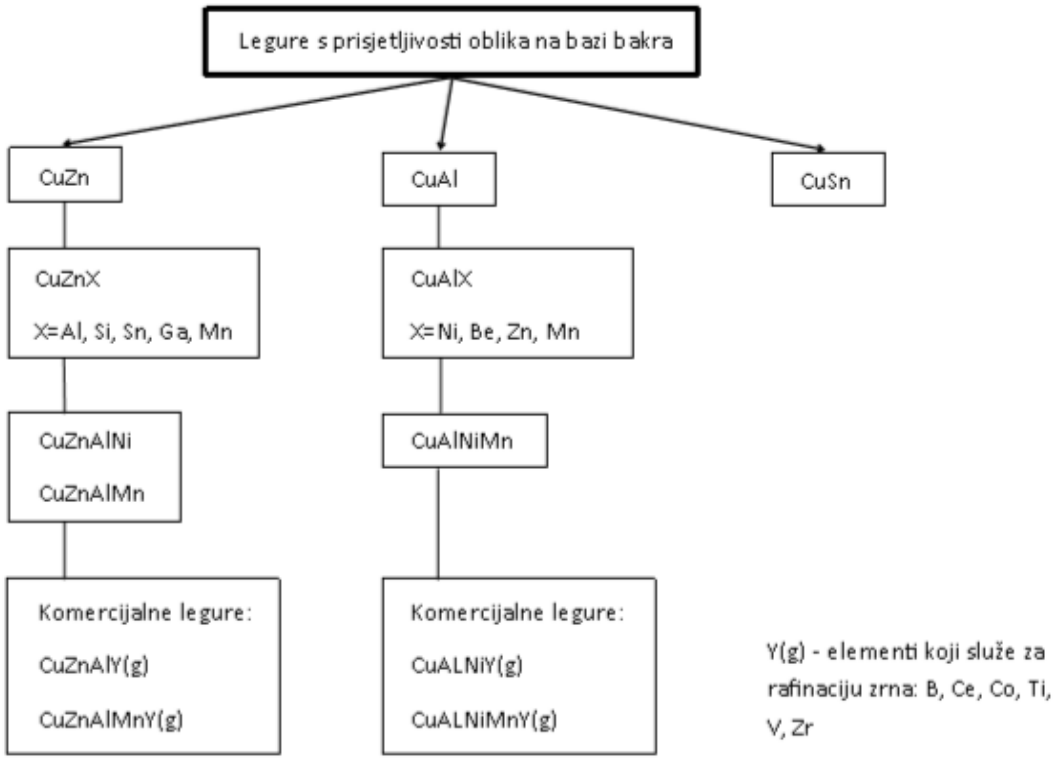
2.1. Legure SMA na bazi bakra

Legure s prisjetljivosti oblika, odnosno SMA legure, materijali su koji pri djelovanju temperature ili naprezanja pokazuju sposobnost vraćanja u svoje prethodno definirano stanje ili oblik [3-6]. Efekt prisjetljivosti oblika nastaje kao posljedica martenzitne transformacije koja je bezdifuzijska transformacija u čvrstom stanju. Austenitno-martenzitnu transformaciju u strukturi legure karakteriziraju temperature početka i završetka austenitne transformacije (A_s i A_f) te temperature početka i završetka martenzitne transformacije (M_s i M_f).

U industrijskoj primjeni najčešće su legure na bazi nikla i titanija te na bazi bakra. Legure na bazi željeza i plemenitih metala još uvijek nemaju značajnu industrijsku primjenu. Legure s prisjetljivošću oblika uglavnom se proizvode postupcima indukcijskog taljenja, brzog očvršćivanja (pr. *melt spinning*) i kontinuiranog lijevanja [7]. Efekt SMA prvi je primijetio švedski istraživač Ölander 1932. godine na leguri zlata i kadmija kada je dokazao da martenzitna baza može poprimiti oblik koji se s promjenom temperature mijenja. Nadalje, veću pažnju je privuklo i otkriće Buehlera i suradnika SMA-a u leguri nikla i titanija.

Legure s prisjetljivosti oblika na bazi bakra ističu se po dobrim električnim i toplinskim svojstvima te dobrom sposobnošću oblikovanja što ih čini izvrsnom zamjenom za nitinol u mnogim područjima primjene čija priprema je vrlo skupa [8].

Dodavanje male količine srebra leguri CuAl povećava tvrdoću legure i poboljšava otpornost na naponsku koroziju, a ukoliko dodamo malo berilija u leguri CuAl blizu eutektoidnog sastava dolazi do stabilizacije β-faze te se temperature martenzitne transformacije snižava. Zanimljivo je spomenuti da su legure u koje je dodan berilij korisne za primjenu u seizmički otpornim konstrukcijama jer razvijaju nelinearni oporavak istezanja pri mehaničkom opterećenju i rasterećenju što povezujemo s nastankom naprezanjem induciranog martenzita. Najčešće legure na bazi bakra su Cu-Al-Ni, Cu-Al-Zn, Cu-Al-M, Cu-Al-Ag te Cu-Al-Mn-Ag legure. Na slici 1. prikazane su neke od Cu-legura s efektom prisjetljivosti oblika.



Slika 1. Shematski prikaz legura bakra s mogućim potencijalom prisjetljivosti oblika [8]

2.1.1. Cu-Al-Ni legure

Cu-Al-Ni legura posjeduje osnovnu prednost nad ostalim legurama s prisjetljivosti oblika zbog niske cijene i mogućnosti primjene na višim temperaturama (do 200 °C). S druge strane, praktična primjena Cu-Al-Ni legure ograničena je zbog teške obradivosti i sklonosti krhkom lomu na granici zrna. Unatoč tomu, posjeduje prednost nad legurom NiTi s prisjetljivosti oblika iz više razloga: lakše se tali, lijeva, lakše joj je kontrolirati kemijski sastav, ima veći Youngov modul elastičnosti i višu radnu temperaturu. Ono što je najvažnije, posjeduje veću stabilnost dvosmjernog efekta prisjetljivosti oblika. Te se legure upotrebljavaju zbog niže cijene i zato jer se lakše proizvode nego legura NiTi. Taljenje tih legure se odvija u vakuumskim indukcijskim pećima uz zaštitnu atmosferu inertnog plina kako bi se spriječila oksidacija aluminija, a postupci metalurgije praha i tehnologije brzog očvršćivanja primjenjuju se za proizvodnju sitnozrnatih legura bez upotrebe elemenata koji služe za usitnjavanje zrna.

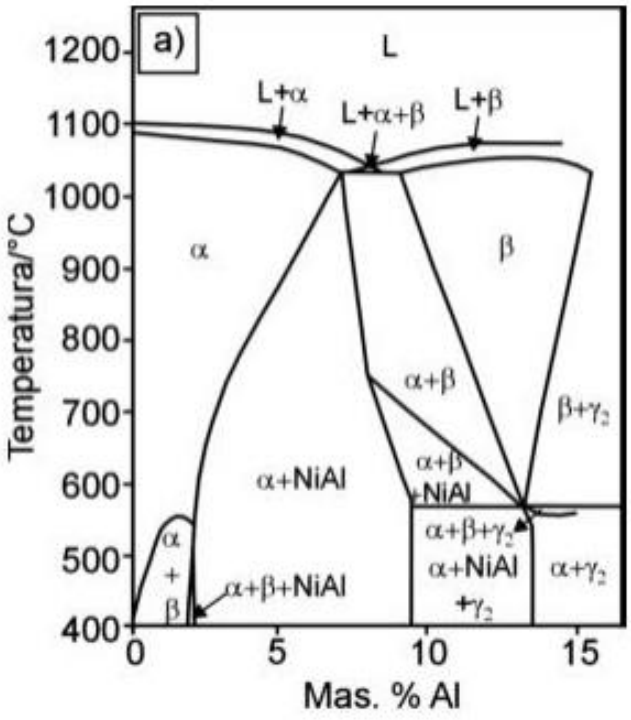
Temperatura (M_s) legura s prisjetljivosti oblika iznimno je ovisna o kemijskom sastavu kao i svojstva kao što su pseudoelastičnost te efekt prisjetljivosti oblika. Stoga, se navedena svojstva i temperature faznih transformacija mogu prilagođavati promjenom kemijskog sastava. S obzirom na to da legure na bazi bakra imaju veliko zrno dodaju se određeni elementi kao što su, primjerice: titanij, bor i cirkonij kako bi spriječili rast zrna [9-10].

Praktična je primjena Cu-Al-Ni legura ograničena zbog slabe obradivosti i krhkosti (intergranularni slom). Naime, visoka elastična anizotropija i precipitacija krhke γ_2-faze (Cu_9Al_4) proizlazi iz hipereutektoidnog sastava legure i povećanja zrna kada je legura otapajuće žarena na visokim temperaturama u β-faznom području, a rezultat žarenja je smanjenje duktilnosti i obradivosti legura. Efekt prisjetljivosti oblika u legurama Cu-Al-Ni podložan je starenju nakon kaljenja, stoga je potrebno prilagoditi i stabilizirati temperaturu martenzitne transformacije, optimizirati toplinsku stabilnost i mehanička svojstva. Starenje nakon zakaljivanja potrebno je provoditi iznad temperature A_f, kako bi se utvrdile temperature faznih transformacija. Treba izbjegavati duže držanje legura bakra na temperaturama iznad 150 – 200 °C jer je toplinska stabilnost legura bakra ograničena. Gornja granica za transformaciju je 200 °C, a više od toga slijedi nagla degradacija u transformaciju zbog efekta starenja. Legure CuAlNi podložne su niskotemperaturnom efektu starenja koji može značajno mijenjati njihovo transformacijsko ponašanje. Naime, starenje martenzita smanjuje efekt prisjetljivosti oblika i pseudoelastičnost.

Nedostatak Cu-Al-Ni je mali stupanj reverzibilnosti nakon deformacije (4 % za jednosmjerni efekt prisjetljivosti oblika i oko 1,5 % za dvosmjerni) kao posljedica intergranularnog loma pri niskom intenzitetu naprezanja. Također, sklonost te legure prema intergranularnom lomu tijekom plastične deformacije povezana je s prisutnošću vrlo krhke γ2-faze jer raspored, količina, veličina i oblik te faze dobivene u određenim uvjetima imaju značajan utjecaj na mehanička svojstva legure Cu-Al-Ni s prisjetljivosti oblika.

Primjena legure Cu-Al-Ni znatno je jeftinija u odnosu na legure NiTi te se koriste kao važan funkcionalni materijal za aktuatore i senzore, tzv. pametne ili inteligentne materijale, a mogu se koristiti i kao konektori za mikroelektroničke čipove. S obzirom na to, legure NiTi dominiraju na komercijalnom tržištu (biomedicina, zrakoplovna industrija, automobilska industrija i dr.) i to zbog: visokog efekta prisjetljivosti oblika, dobre pseudoelastičnosti, povoljnih mehaničkih svojstava, korozijske otpornosti, biokompatibilnosti, biofunkcionalnosti te oporavka oblika. Cu-Al-Ni jednostavnija je i jeftinija za proizvodnju od legura NiTi te ima

bolju električnu i toplinsku provodnost, veću duktilnost, premda lošiji efekt prisjetljivosti oblika i pseudoelastičnost. Nedostaci Cu-Al-Ni su: teška obradivost u hladnom stanju, krupnozrnata mikrostruktura i sklonost lomu po granici zrna [11]. Na slici 2. prikazan je ravnotežni fazni dijagram za leguru CuAlNi kod 3 mas.% Ni.



Slika 2. Ravnotežni fazni dijagram za leguru CuAlNi kod 3 mas.% Ni [10]

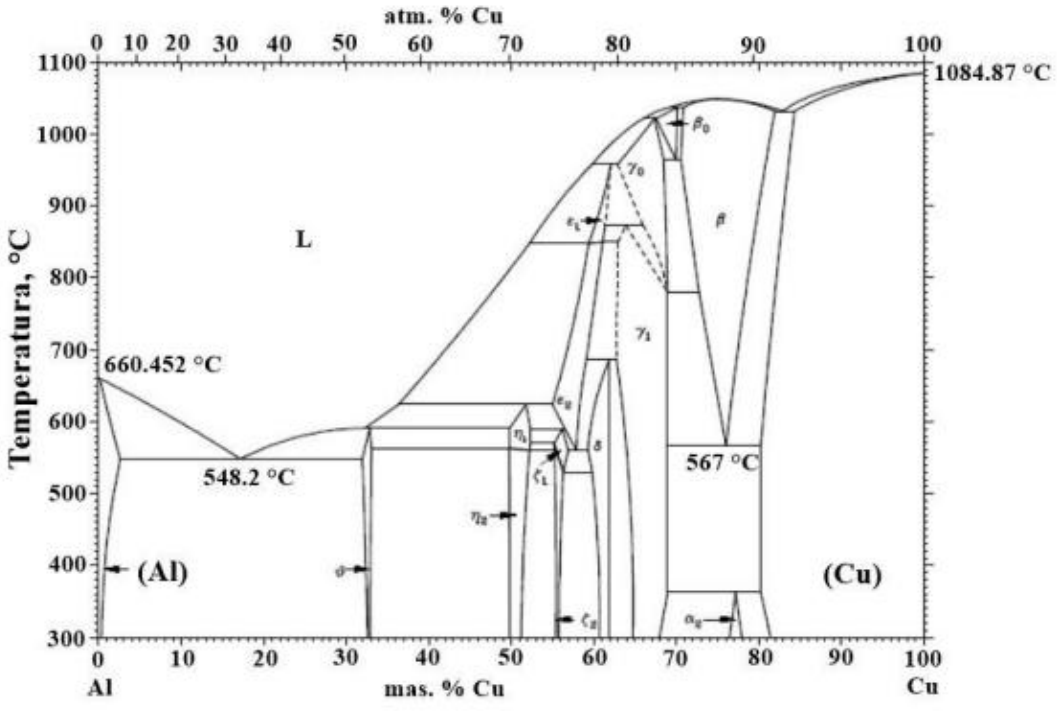
2.1.2. Cu-Al-Zn legure

Ponajprije treba istaknuti da su osnovne Cu-SMA legure dobivene upravo na temelju binarnih sustava Cu-Al i Cu-Zn koji u nekim određenim sastavima formiraju visokotemperaturnu β-fazu. Dodavanjem treće komponente omogućuje se kontrola temperature transformacije kao i modifikacija finalnih svojstava Cu-legura za određeno područje primjene. Može se spomenuti i da su temperature transformacija A_s, A_f, M_s, M_f vrlo osjetljive na promjene

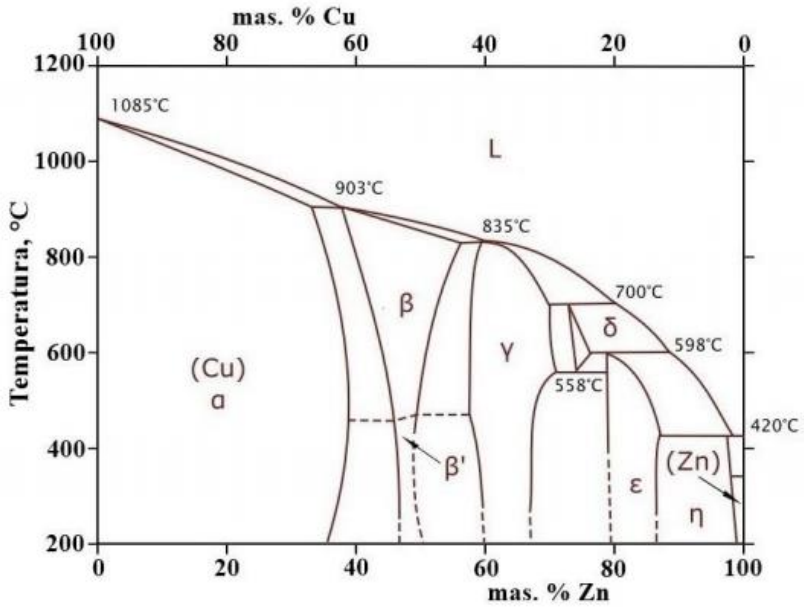
udjela pojedinih komponenti pa je variranjem i odabirom komponenti moguće dizajnirati SMA materijal za specifično područje primjene [12].

Cu-Al-Zn legura s efektom prisjetljivosti oblika komercijalno je dosta dugo korištena premda sadrži nedostatke poput velike krtosti i lošijih mehaničkih svojstava. Primjerice, legirajućim elementima poput Ti, Zr, V, Co, Fe, Be i drugima mogu se dodatno poboljšati funkcionalna svojstva. Tako dodavanjem cirkonija dolazi do sniženja temperatura fazne transformacije (M_s, M_f, A_s, A_f), a dodavanjem bora i titana dolazi do utjecaja na smanjenje veličine zrna [12].

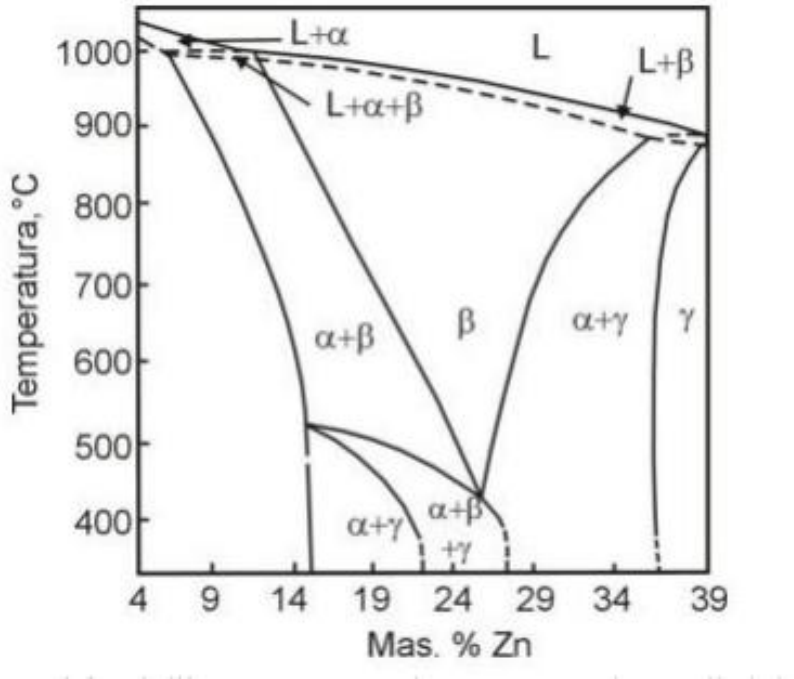
Komercijalna Cu-Al-Zn legura pokazuje dobru duktilnost i veliku otpornost na intergranularni lom te uglavnom dolaze staljene s 15-30 % mas. Zn i 3-7 % mas. Al. Nadalje, one također pokazuju dvosmjerni efekt, izvrsnu pseudoelastičnost te oporavak nakon istezanja 3-4 % [13]. Fazni dijagrami za binarne CuAl i CuZn legure prikazani su na slikama 3 i 4, a fazni dijagram za ternarnu leguru prikazan je na slici 5.



Slika 3. Fazni dijagram za binarnu Cu-Al leguru [14]



Slika 4. Fazni dijagram za Cu-Zn leguru [14]



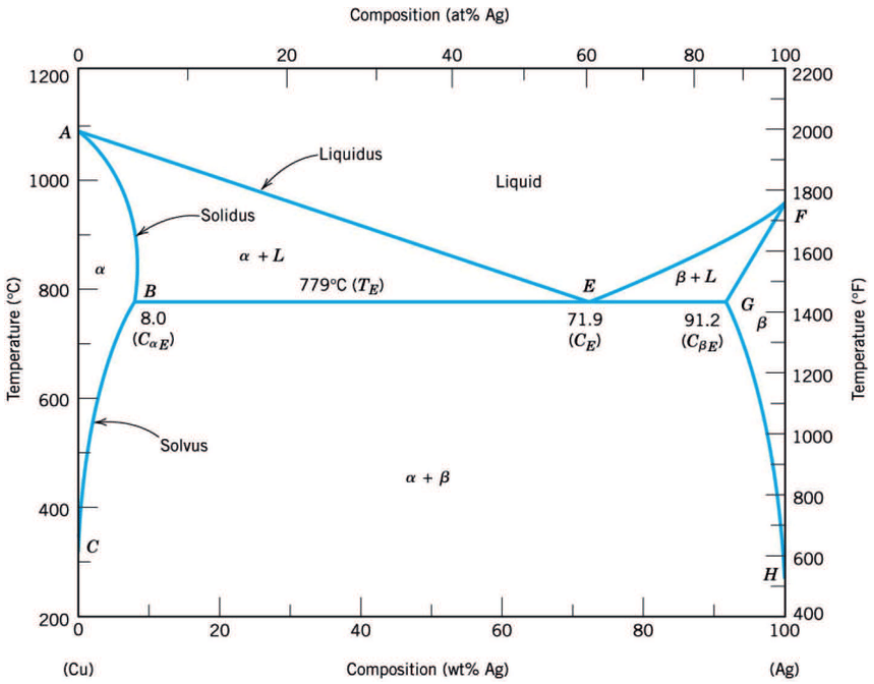
Slika 5. Fazni dijagram za Cu-Al-Zn leguru [14]

2.1.3. Cu-Al-Ag legure

Srebro se dodaje legurama s ciljem dodatnog povećanja toplinske i električne vodljivosti kao i povećanja temperature martenzitne transformacije. Prema V. T. Witusiewiczu termodinamički opis Cu-Al-Ag legure dobivamo modeliranjem Gibbsove energije svih individualnih faza tog sustava koristeći CALPHAD metodu, a parametri tog modela evaluiraju se preko tehnike računalne optimizacije temeljene na opisu binarnih konstituenata predloženih u radu, relevantnim eksperimentalnim informacijama o trojnim legurama iz literature i iz eksperimentalnih mjerenja [9].

U radu se iznosi izvješće CALPHAD opisa cjelovite trojne legure Cu-Al-Ag sustava. Ravnoteže u bogatijoj količini aluminija unutar legure Cu-Al-Ag termodinamički su modelirane kako bi se istražilo inicijalno otapanje CuAlMgAg legura. Istraživanje je ponudilo moguć termodinamički opis Cu-Al-Ag legura što je dotad bilo nemoguće iščitati iz bilo kojeg rada budući da su ti radovi sadržavali mnoštvo pogrešaka. Opis je temeljen na termodinamičkim modelima svake pojedine faze i na novim eksprimentalnim podacima entalpije formacije tekuće faze, kao i određenih termodinamičkih svojstava i faznoj ravnoteži mjerenoj u radu. Korištenjem Perkins-Elmer Pyris DSC-7 instrumenta došlo se do zaključka da se determinacija ravnoteže entalpije mijenja prilikom zagrijavanja i fuzije za nekoliko Cu-Al-Ag legura. Zatim je prikazan opis Cu-Al-Ag legure modeliranjem Gibbsove energije svih individualnih faza sustava s pomoću CALPHAD metode. Parametri modela vrednovani su na temelju utvrđenih opisa binarnih konstituenata i relevantnih eksperimentalnih termodinamičkih informacija o trojnim legurama dostupnima u literaturi.

Također, utvrdile su se termodinamičke ravnotežne kalkulacije dvanaest vertikalnih, pet izotermnih te tekućih površina uspoređenih s eksperimentalnim podacima iz raznih izvora. Smatra se da su termodinamički opis i izračunana ravnotežna faza pouzdane za istraživanja u polju očvršćavanja i fazne transformacije iako neke ravnoteže s određenim fazama trebaju tek biti utvrđene budućim istraživanjima [13-15]. Fazni dijagram za binarnu Cu-Ag prikazan je na slici 6.



Slika 6. Fazni dijagram za binarnu Cu-Ag leguru [16]

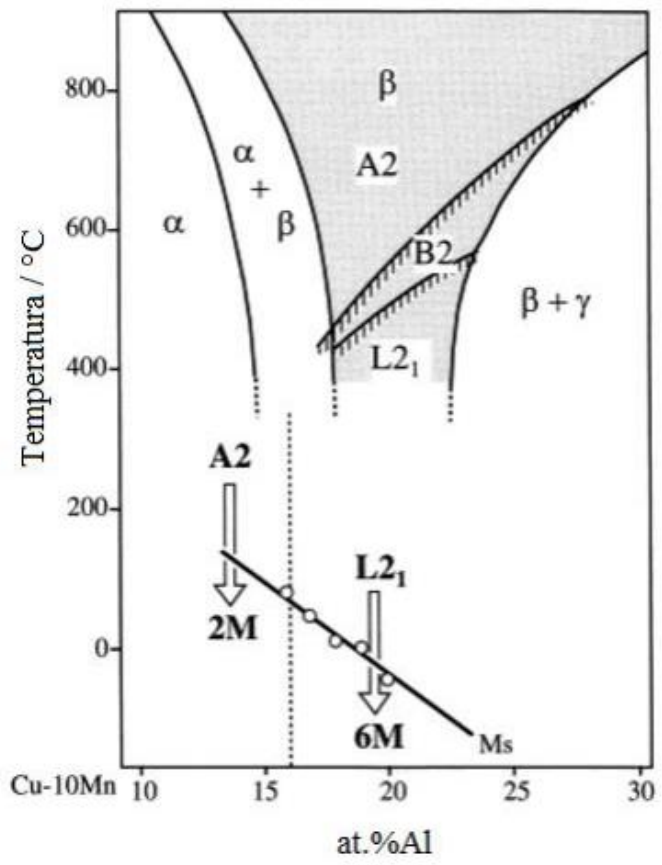
2.1.4. Cu-Al-Mn legure

Cu-Al-Mn legure s prisjetljivosti oblika imaju poboljšanu duktilnost i oblikovljivost ako je udio Al manji od 18 % at. Budući da austenitna faza posjeduje niži stupanj uređenosti (koji je naklonjen martenzitnoj transformaciji) kod nižih koncentracija aluminija oporavak oblika je također poboljšan. Austenitna faza duktilnih Cu-Al-Mn SMA 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 (slika 7).

Cu-Al-Mn legure odlikuju se velikom superelastičnom deformacijom koja se može usporediti s NiTi legurama i ostalim funkcionalnim svojstvima poput dvosmjernog efekta prisjetljivosti oblika i visokog kapaciteta prigušenja.

Dodavanje nikla SMA legurama tipa Cu-Al-Mn učinkovito je u postizanju sitnozrnate mikrostrukture i superelastičnosti kod određenih temperaturnih područja. Mikrolegiranje ostalih elemenata Cu-Al-Mn leguri rezultira poboljšanom prisjetljivošću oblika, ali smanjuje temperaturu transformacije [16].

Orijentacija zrna također utječe na ponašanje prisjetljivosti oblika Cu-Al-Mn legure jer eliminira zapreke martenzitnoj transformaciji te u isto vrijeme povisuje temperaturu transformacije. Efekt prisjetljivosti oblika kod legura na bazi bakra ponajviše je određen količinom martenzita dok na kapacitet prigušenja vibracija utječe količina i debljina pločica martenzita. Cu-Al-Mn legure s manjim udjelom Al i većim udjelom Mn pokazuju: dobru duktilnost, efekt prisjetljivosti oblika, faznu stabilnost, optimalnu veličinu zrna te dobru hladnu obradivost.



Slika 7. Fazni dijagram za Cu-Al-Mn leguru (10 at.% Mn) [17]

2.1.5. Cu-Al-Mn-Ag legure

Eksperimentalno istraživanje Cu-Al-Mn-Ag legure učinjeno je nakon sporog hlađenja s visokih temperatura korištenjem: optičkih i skenirajućih električnih mikroskopa, mjerenjem mikrotvrdoće s temperaturom, diferencijalnom skenirajućom kalorimetrijom, X-ray difrakcijom i magnetskim promjenama s temperaturom. Navedeno je dalo rezultate istraživanja koji su pokazali prisutnost nove promjene povezane s otapanjem Ag-faze. Budući da se kod manje količine Al povećava relativna frakcija feromagnetične faze $L2_1$ (Cu_2AlMn) [18] utvrđeno je da se sastav Ag čvrsto podudara s magnetičnošću Cu–18,84 at.%Al–10, 28 at.% Mn–1,57 at.%Ag legure.

Poznato je da se magnetičnost povećava linearno s frakcijom feromagnetične $L2_1$ (Cu_2AlMn) faze. Ta magnetska svojstva dolaze od lokaliziranih magnetskih struktura u atomima Mn. U $L2_1$ strukturi, atomi Mn većinom se nalaze u jednoj od četiri prepoznatljivih podrešetki. Takav izgled Mn atoma omogućuje feromagnetičnost u stehiometrijskom Heuslerovom spoju. Stoga, nadmetanje Mn i Al atoma u proizvodnji drugih faza tijekom sporog hlađenja na niskim temperaturama smanjuju relativnu frakciju feromagnetične faze, a posljedično i magnetičnost legure. Efekt Al unutar legure povećava svojstvo magnetičnosti legure.

Rezultati istraživanja pokazuju da se na 823 K povećavaju vrijednosti mikrotvrdoće dobivene na sredini zrna legure dosežući vrijednost blisku čistom bakru što se pripisuje difuzijskom toku otopljene tvari do granice zrna zbog postojanja triju reakcija u tom temperaturnom dosegu. Primijećeno je da su precipitati bogati srebrom (Ag) formirani tijekom sporog hlađenja, a topljenjem između 723 i 823 K prisutnost srebra povećala je termalnu stabilnost ferogmanetične $L2_1$ (Cu_2AlMn) faze. Također je ustanovljeno da sadržaj aluminija snažno ometa magnetična svojstva Cu–18,84 at.%, Al–10, 28 at.%, Mn–1,57 at.% Ag legure, s obzirom na to da se manjim udjelom aluminija relativna frakcija feromagnetične $L2_1$ (Cu_2AlMn) faze smanjuje [17].

2.1.6. Martenzitna transformacija

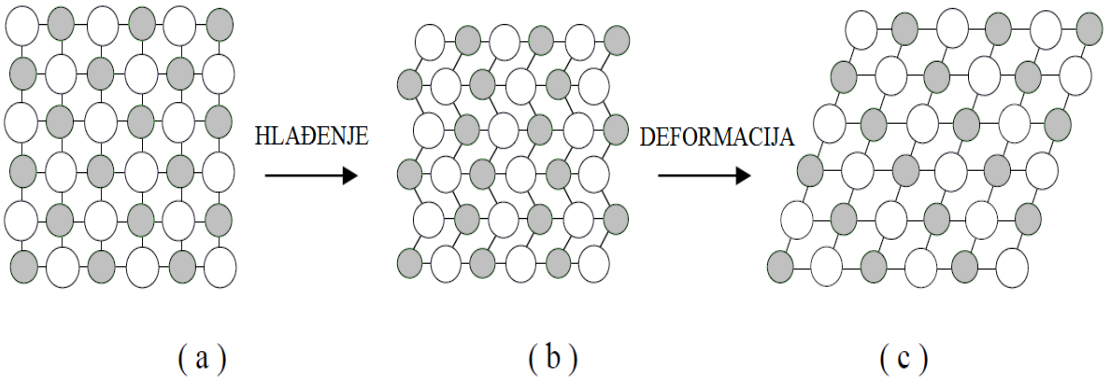
Martenzitna transformacija povratni je kristalografski reorijentacijski proces između dviju stabilnih faza, austenita i martenzita, a pokretačka sila za transformaciju je razlika slobodne Gibbsove energije faza inducirana temperaturom ili naprezanjem (slike 8-9.). Nastaje u obliku tankih pločica, iglica ili štapića koji imaju dobro definiranu kristalnu orijentaciju u odnosu na kristal početne austenitne faze. Riječ je o bezdifuzijskoj transformaciji u krutom stanju pri čemu se materijal transformira iz veće uređenosti kristalne strukture u manje uređenu [19-22].

Austenitna faza tvrđa je faza od martenzitne te ima prostornu centriranu kubičnu rešetku dok martenzitna ima heksagonalnu, ortorombičnu ili monokliničku strukturu te je zato podložna deformiranju. Stoga, martenzitna se transformacija formira deformacijom i distorzijom kristalne strukture, a deformacija potom pokreće sve atome i tako nastaje nova struktura. Moguće je šest transformacija između austenita, samoprilagođavajućeg martenzita i martenzita induciranog naprezanjem.

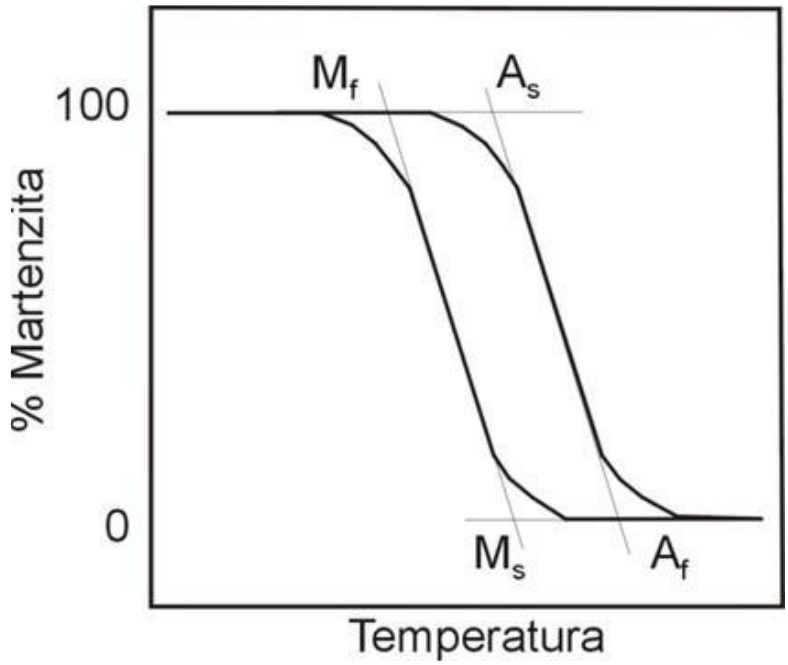
Martenzitna transformacija se osim kod metalnih javlja i kod polimernih i keramičkih materijala, a označava bezdifuzijsku smičnu transformaciju iz više temperaturne faze iz krutog u kruto stanje. Može biti termoelastična (nukleacijski neovisna) ili termo-neelastična. Ako se, primjerice, legura NiTi podvrgne visokoj temperaturi onda je sastavljena od austenita s prostorno centriranom rešetkom. Pri hlađenju se austenit transformira u martenzit s monoklinskom rešetkom pomoću dislocirane smične transformacije. Transformacije koje se odvijaju zagrijavanjem i hlađenjem legure se ne odvijaju na istim temperaturama pa dolazi do pojave temperaturne histereze. Postoje varijante martenzita – moguće ih je 24 – odnosno, nastajanje 6 skupina martenzitnih pločica s po 4 međusobno različte orijentacije martenzita. Morfologija (forma, oblik) martenzita može biti inducirana naprezanjem ili je samoprilagođavajuća, a samoprilagođavajući martenzit i austenit istodobno mogu postojati tijekom toplinskih ciklusa bez naprezanja. SMA legure mogu postojati u dvjema fazama i to različitima prema tri strukture: samoprilagođavajući martenzit, martenzit induciran naprezanjem i austenit) te 6 mogućih transformacija. Glavni faktori koji utječu na temperaturu transformacija SMA legura su: kemijski sastav legure, veličina zrna, broj transformacijskih ciklusa, brzina hlađenja te toplinska obrada [23-26].

Transformacija iz martenzita u austenit i obratno, povezana je s oslobađanjem i dovođenjem latentne topline. Toplina transformacije i povezane temperature transformacije

najčešće se određuju korištenjem diferencijalnog pretražnog kalorimetra (DSC). Latentna toplina transformacije ovisi o tome dovodi li se energija ili se oslobađa, tj. ovisi o smjeru transformacije. Martenzitna transformacija inducirana naprezanjem je egzotermna fazna transformacija, a povratna transformacija je endotermna [25].



Slika 8. Shematski prikaz efekta prisjetljivosti oblika: a) struktura austenitne faze, b) samoprilagođavajući martenzit induciran promjenom temperature, c) martenzit induciran naprezanjem [27]



Slika 9. Shematski prikaz temperaturne histereze i temperatura karakterističnih za martenzitnu transformaciju [11]

2.1.7. Pseudoelastičnost

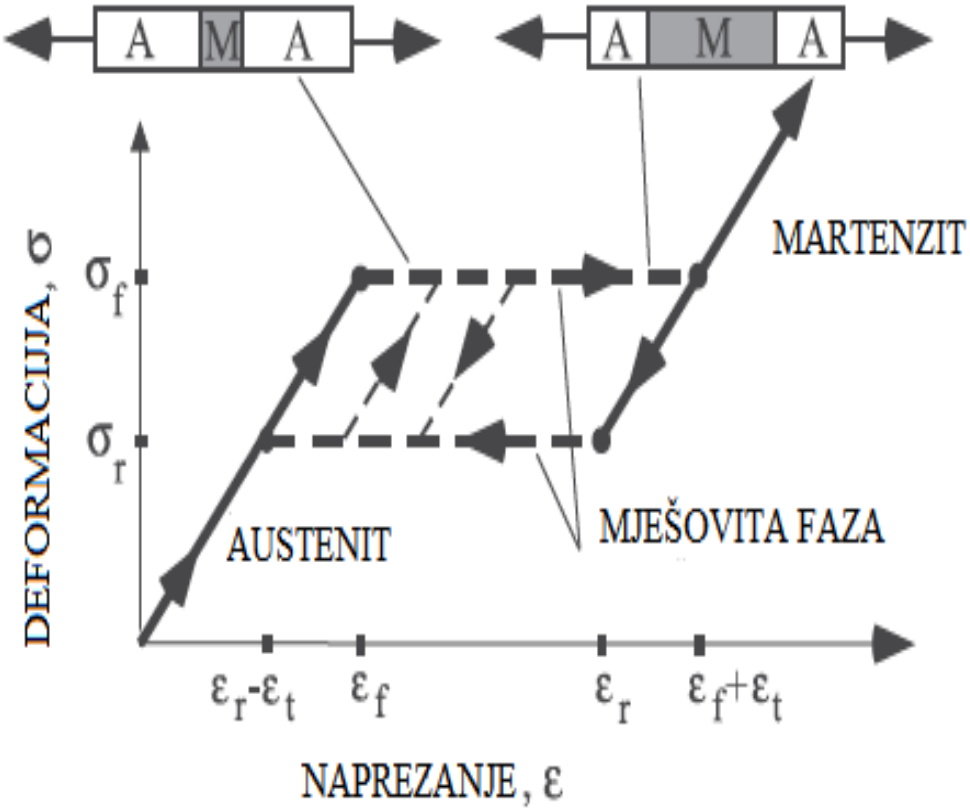
Pseudoelastičnost je sposobnost materijala da podliježe deformaciji pri djelovanju naprezanja pri određenoj temperaturi te vraćanje u prethodni oblik nakon uklanjnja naprezanja (slika 10.) [10].

Temperatura pri kojoj se odvija transformacija je iznad temperature završetka austenitne transformacije (A_s) i maksimalne temperature pri kojoj se martenzit može inducirati naprezanjem (M_d). Temperature koje su iznad M_d induciraju trajnu deformaciju prije samog formiranja martenzita, a martenzit koji nastaje je martenzit induciran naprezanjem. Dakle, pri većim naprezanjima više su i temperature transformacije.

Gledajući općenito, kategorija pseudoelastičnosti odnosi se i na superelastično ponašanje, kao i na tzv. *rubber–like* (gumoliko) ponašanje. Superelastično ponašanje naziv je za reverzibilnu transformaciju uzrokovanu termomehaničkim opterećenjem. Efekt *rubber–like* obilježje je martenzitne faze koje se odbija zbog reverzibilne reorijentacije martenzita. Postoje primjeri koji pokazuju da starenje martenzitne faze omogućuje reverzibilnost nastanka martenzita induciranim naprezanjem tijekom rasterećenja pri temperaturama ispod M_f.

Ako se želi postići efekt prisjetljivosti oblika, deformacija SMA legure provodi se ispod temperature M_f, točnije kada se legura nalazi u martenzitnoj fazi. Za razliku od toga, ako se želi postići efekt superelastičnosti, legura se deformira iznad temperature A_f. Nakon što je austenitna faza podvrgnuta naprezanju, transformira se u martenzit te tada nastala varijanta daje maksimalnu deformaciju u danom smjeru naprezanja. Kada se nametnuto naprezanje prestane primjenjivati, legura se transformira ponovno u austenit te deformacija također prestaje [5,28].

Temperatura na kojoj se superelastičnost dobiva je do određene vrijednosti ograničena. Točnije, ako je temperatura ispod temperature A_f, martenzit induciran naprezanjem ne vraća se u austenit; time zaostalo naprezanje nestaje zagrijavanjem iznad temperature A_f zbog efekta prisjetljivosti oblika. S druge strane, ako je temperatura deformacije previsoka, transformacija naprezanja prelazi granicu naprezanja materijala i legure pa se legura plastično deformira [5].



Slika 10. Pseudoelastičnost SMA legura [23]

2.2. Termodinamičko modeliranje

Za dizajn i razvoj metalnih materijala, njihovo procesiranje te primjenu ključno je termodinamičko modeliranje i određivanje faznih dijagrama kojima se omogućuje kontrola konačnih kemijskih, fizikalnih i mehaničkih svojstava metalnih materijala. Budući da većina legura podliježe heterogenim reakcijama ili faznim transformacijama tijekom pripreme materijala ili njegove primjene, neophodno je poznavanje termodinamičkih parametara i faznih dijagrama koji opisuju stanje materijala kao što su: funkcija temperature, tlaka i sastava komponenata [5].

Termodinamičko predviđanje faznih dijagrama i kinetičko modeliranje primjenju se za predviđanje stabilnosti i sastava pojedinih faza u određenim uvjetima temperature i tlaka te za praćenje mehanizma skrućivanja legura, mikromodeliranje, odnosno praćenje difuzijskih procesa itd. S obzirom na to da je određivanje faznih dijagrama eksperimentalnim mjerenjima

dugotrajno i relativno skupo, sve se češće primjenjuje termodinamičko predviđanje kako bi se identificirala područja sastava legura i temperaturna područja u kojima je najbolje provesti eksperimentalna mjerenja za određenu višekomponentnu leguru. Time se omogućuje dobivanje maksimalnog broja termodinamičkih podataka u kratkom vremenu.

Proučavanjem termodinamike i fazne ravnoteže intenzivno se bavio Gibbs početkom 20. st., a kasnije su mnogi znanstvenici radili na razvoju novih termodinamičkih modela, primjerice: Van Laar, Hildebrand, Meijering, Kikuchi i dr. Kaufman i Bernstein su 1970. godine dali prikaz programa za kalkulaciju binarnih i ternarnih faznih dijagram te utemeljili CALPHAD metodu [6]. Između bliskog i dalekog poretka, kao dviju krajnosti uređenosti kondenziranog stanja tvari, postoje mnogi međustupnjevi uređenosti, primjerice uređenost u jednoj ili dvjema dimenzijama (orijentiranost) te uređenost unutar većeg broja složenih strukturnih elemenata (značajka kristalastih tvari). Morfologija makromolekula posljedica je različitih nadmolekulnih struktura polimera. S obzirom na nadmolekulnu strukturu, polimeri mogu biti: amorfni, kristalni, kristalasti i kapljeviti kristalni.

Fazni prijelazi prijelazi su iz jedne u drugu fazu, odnosno prijelazi kod kojih se mijenjaju međusobna uređenost molekula i termodinamička svojstva tvari. Promjena međusobnog poretka izaziva promjenu entropije sustava (S) ako se mijenja stupanj uređenosti, odnosno izaziva promjenu volumena (V) ako se mijenja udaljenost, odnosno stupanj interakcije molekula u sustavu [20].

2.2.1. CALPHAD metoda

CALPHAD metoda (engl. *Calculation of Phase Diagrams*) temelji se na principu minimizacije slobodne Gibbsove energije, odnosno svaka se faza opisuje odgovarajućim modelom koji sadrži relativno mali broj varijabli. Termodinamički koeficijenti optimiraju se pomoću: temperature faznih transformacija, topljivosti, specifičnog toplinskog kapaciteta, entalpije, kemijskih potencijala itd. Tom metodom moguće je predviđanje faznih dijagrama sustava višeg reda na osnovi ekstrapolacije termodinamičkih funkcija kojima su opisani sustavi nižeg reda [6]. Proučavanjem termodinamike i fazne ravnoteže intenzivno se bavio Gibbs početkom 20. stoljeća, dok su kasnije mnogi znanstvenici radili na razvoju novijih termodinamičkih modela (npr. Van Laar, Hildebrand, Meijering, Kikuchi). Godine 1970.

Kaufman i Bernstein prikazali su program za kalkulaciju binarnih i ternarnih faznih dijagrama te utemeljili CALPHAD [10]. Termodinamičkim modeliranjem pomoću te metode omogućilo se izradu termodinamičkih modela koji su pogodni za opisivanje metalnih sustava, ali i za predviđanje faznih dijagrama. Fazni su dijagrami binarnih legura uglavnom definirani i istraženi, dok je istraživanje faznih dijagrama ternarnih i višekomponentnih sustava otežano zbog nedostatka relevantnih eksperimentalnih podataka [10].

Izrada faznih ravnoteža binarnih i ternarnih legura te ekstrapolacija višekomponentnih legura CALPHAD metodom temelj su svih termodinamičkih programa kao što su: ThermoCalc (TCW), PANDAT, ChemSage, Lukas itd. [6]. Primjenom pojedinog termodinamičkog programa brzo se i jednostavno određuju fazni dijagrami na osnovi odabira uvjeta proračuna te željenog sastava legure. Pri opisivanju komercijalnih legura termodinamičkim programima potrebno je smanjiti broj komponenti koje ulaze u proračun kako bi se ubrzao proces izrade modela.

2.3. Toplinska analiza materijala

Toplinska obrada metala složena je i važna jer od nje ovisi kvaliteta proizvoda (slika 11). Samo toplinskoj obradi treba zahvaliti što su neki proizvodi osvojili tržište, a često se događa da se i dobar materijal uništi slabom ili neodgovarajućom toplinskom obradom [5]. Toplinska obrada metala je postupak u kojemu se predmet namjerno podvrgava temperaturno vremenskim ciklusima kako bi se postigla željena mikrostruktura, a samim time i željena svojstva.

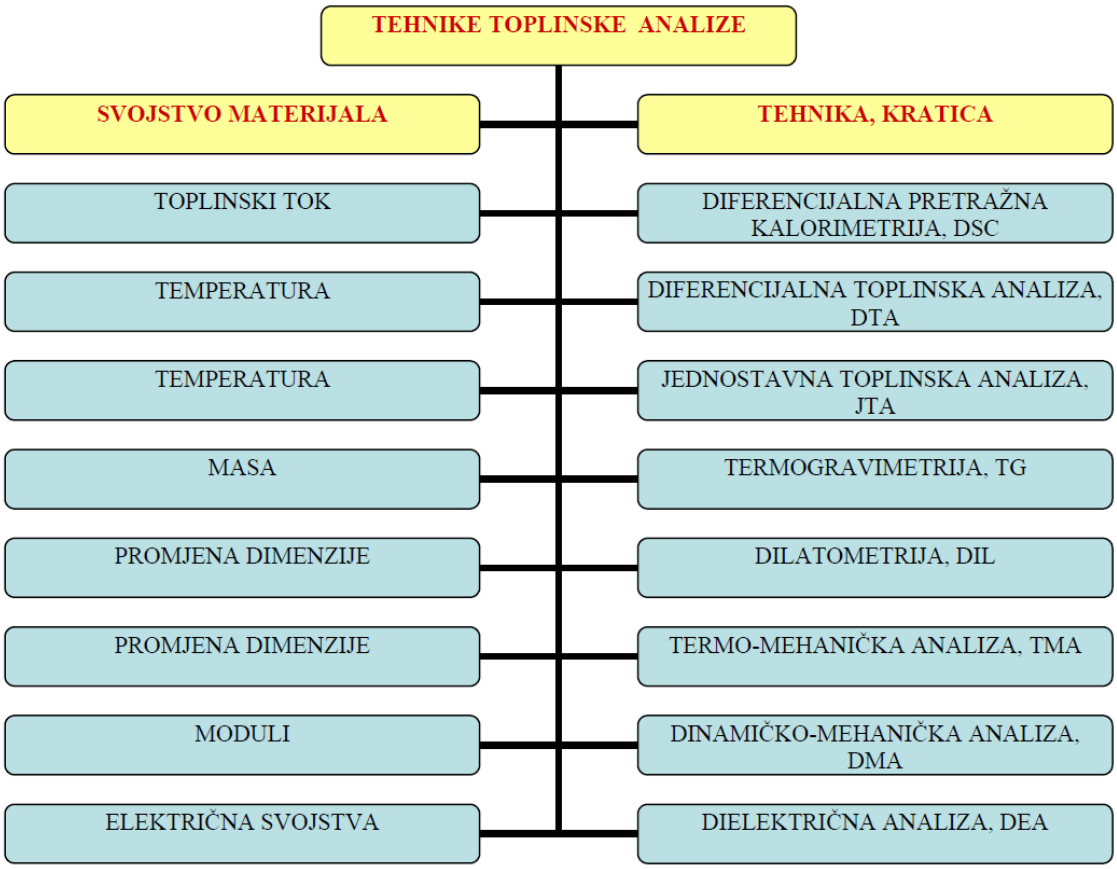
Postoji nekoliko postupaka toplinske obrade, a svi se ti postupci pretežno sastoje od ugrijavanja, zadržavanja na povišenoj temperaturi i hlađenja na normalnou temperaturu. Ugrijavanjem se materijal ponovno dovodi u stanje ravnoteže, a hlađenjem tu ravnotežu zadržava ili poremećuje, što prvenstveno zavisi od brzine hlađenja. Kada se toplinski postupci kombiniraju s kemijskim utjecajima (kao što se radi kod postupaka cementiranja, nitriranja, cijaniranja i dr.) tada se mijenja i njihov kemijski sastav. Nakon tih postupaka često se obavljaju prikladne toplinske obradbe kao što su kaljenje i popuštanje.

Iz definicije toplinske obradbe se može zaključiti sljedeće [5]: temeljni parametri postupaka toplinske obradbe su temperatura i vrijeme. Odnosno, da trajanje tj. vrijeme toplinske odradbe nije beskonačno, a potom da svojstva materijala proizlaze iz njegove mikrostrukture te da tehnologije lijevanja, kovanja, valjanja i zavarivanja nisu toplinske obradbe jer im svrha nije promjena mikrostrukture materijala nego promjena oblika. S pomoću osnovnih parametara toplinske obradbe (temperature i vremena) te izvedenog parametra *v* (brzina ohlađivanja) može se s pomoću dijagrama ϑ-*t* prikazati svaki postupak toplinske obradbe.

Toplinska razgradnja posljedica je koncentracije energije toplinskog gibanja makromolekule u jednoj od njezinih kemijskih veza. Za većinu polimera ta je energija pri 200–300 °C dovoljna za kidanje veze. Toplinsko cijepanje molekula može se odvijati različitim reakcijskim mehanizmima, a rezultira nastajanjem niskomolekulnih produkata, molekulnih lanaca s nezasićenim krajnjim skupinama te granatih i umreženih struktura. Reakcije toplinske razgradnje slijede Arrheniusovu zakonitost [7].

Pri pirolizi, tj. temperaturi iznad 400 °C, brzina razgradnje većine polimera jako je velika i potpuna je kroz par minuta. Pirolitički produkti mogu u cijelosti biti hlapljivi, kada je prinos na monomeru velik, ili nehlapljivi, kada je većina C-atoma iz osnovnog lanca ugrađena u karbonizirani ostatak (tipično za umrežene polimere ili neke plastomere kao PVC ili PAN).

Gubitak mase ovisi o brzini zagrijavanja, a to se može zaključiti na polimeru koji je zagrijavan 5 °C/min. Polimer je stabilan do oko 250 °C, a zatim slijedi brzi gubitak 20 % mase (odvajanje organskog dušikovog spoja). Razgradnja se nastavlja do oko 480 °C. Nerazgradljiv, karbonizirani ostatak iznosi oko 30 %. [7].



Slika 11. Tehnike toplinske analize [29]

2.3.1. DSC analiza

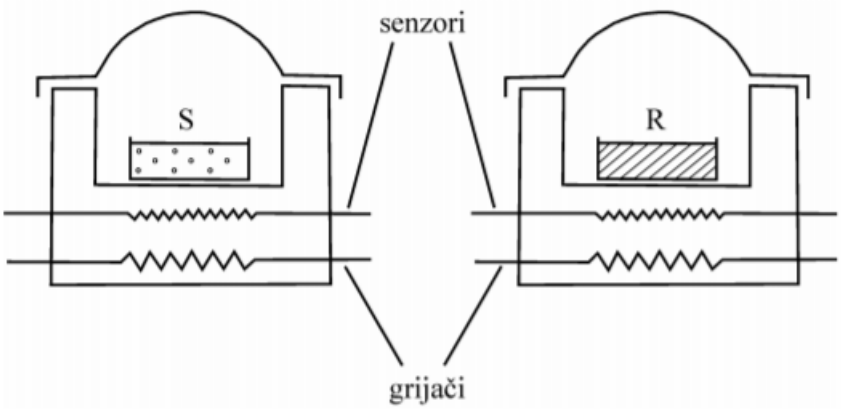
Primjenom DTA i DSC mjeri se količina topline koja se uzorku dovodi ili se od uzorka odvodi u jedinici vremena za vrijeme programiranog grijanja, programiranog hlađenja ili tijekom izotermnog postupka (slika 12.).

TGA mjeri promjenu mase tvari u funkciji temperature ili vremena pri konstantnoj temperaturi. TMA mjeri mehaničko svojstvo tj. promjenu dimenzije uzorka tijekom programiranog grijanja ili hlađenja. Grafički prikaz rezultata kontinuiranog 202 mjerenja određenog svojstva u ovisnosti o programiranoj temperaturi ili vremenu naziva se termogram [8]. Diferencijalna pretražna (*scanning*) kalorimetrija (DSC) je metoda kojom se bilježi toplinski tok ili snaga koja se dovodi ispitku u ovisnosti o temperaturi ili vremenu pri programiranom zagrijavanju uz protjecanje određenog plina. Komercijalno se proizvode dva

tipa uređaja: uređaj s kompenzacijom snage (eng. *power-compensating* DSC) i uređaj s toplinskim tokom (eng. *heat-flux* DSC) [8].

Uređaj s kompenzacijom snage ima dvije gotovo identične (s obzirom na gubitke topline) mjerne ćelije: jednu s držačem ispitka S, a drugu s referentnim držačem R. Shema DSC uređaja prikazana je na slici 12. Obje ćelije odvojeno se zagrijavaju prema zadanom temperaturnom programu, a njihove se temperature mjere odvojenim senzorima. Princip metode je da temperatura ispitka i temperatura referentne tvari moraju biti uvijek jednake, tj. $\Delta T = 0$ (ćelije su u temperaturnoj ravnoteži).

Kada instrument registrira razliku temperatura nastalu zbog nekog egzotermnog ili endotermnog procesa u ispitku tada podešava ulazni signal snage te kontinuirano registrira promjenu snage (signal diferencijalne snage) u funkciji trenutne vrijednosti temperature ispitka. Uređaj s toplinskim tokom ima jedan grijač kojim se povisuje temperatura obiju ćelija. Male razlike temperature nastale zbog egzotermnih/endotermnih efekata u ispitku bilježe se u funkciji programirane temperature. Površina ispod egzotermnog ili endotermnog pika proporcionalna je količini utrošene ili oslobođene toplinske energije te se stoga DSC uređaj naziva kalorimetrom.



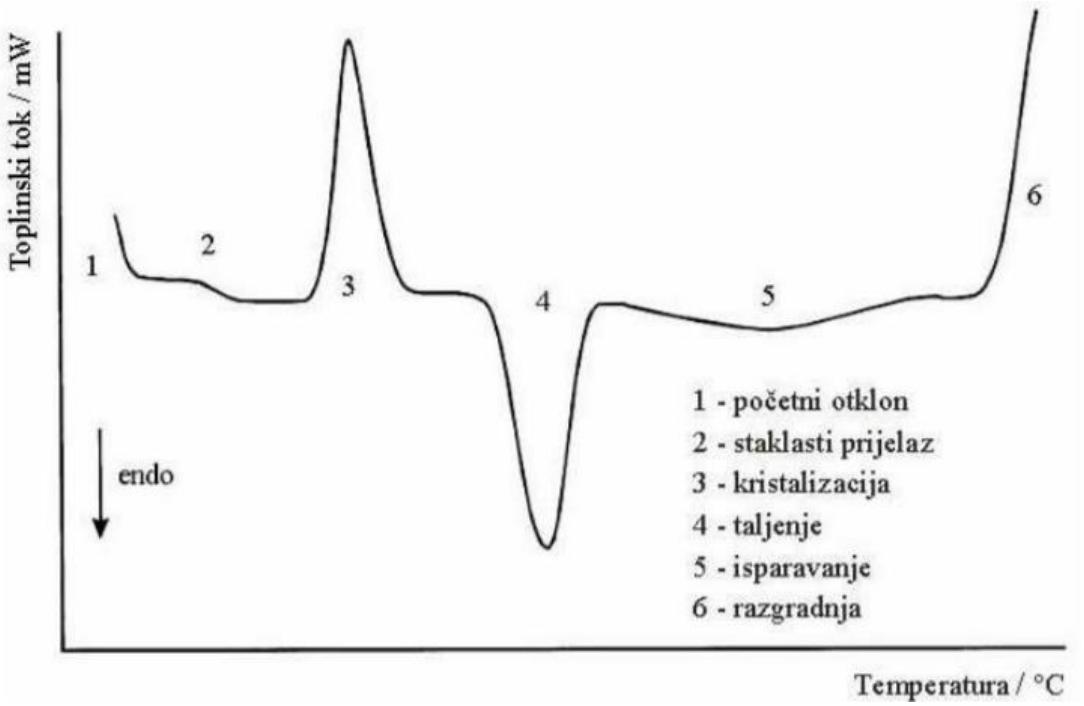
Slika 12. DSC uređaj

Diferencijalna toplinska analiza (DTA) je tehnika kod koje se prati razlika temperatura između ispitivanog i referentnog materijala tijekom kontroliranog zagrijavanja/hlađenja u kontroliranoj atmosferi [8]. DTA tehnika je vrlo slična diferencijalnoj pretražnoj kalorimetriji, no manje je osjetljiva u odnosu na DSC analizu i uglavnom se koristi za kvalitativna mjerenja toplinskih svojstava materijala. Tom tehnikom se određuju temperature faznih transformacija

materijala te topline faznih prijelaza, no s manjom točnošću nego što je to moguće DSC analizom jer je moguće da se ne detektiraju promjene u materijalu vrlo male intenzivnosti. Pogodna je za ispitivanje lakohlapivih, reaktivnih i nepoznatih uzoraka.

Iz termograma se mogu izravno očitati: temperatura ispitka, toplinski tok u ili iz ispitka (dH/dt), te djelomična ili ukupna entalpija (ΔH). Odstupanje od bazne linije predstavlja diskontinuiranu promjenu druge derivacije Gibbsove energije (G), entalpije (E) i entropije (S), tj. specifični toplinski kapacitet (cp) (slika 13.) [8].

Entalpijske promjene prikazane su na termogramu maksimumom ili minimumom na krivulji. Površina ispod pika definira entalpiju reakcije. Iz entalpijske promjene pri taljenju ili kristalizaciji moguće je odrediti talište odnosno kristalište i to kao temperaturu u maksimumu krivulje ili kao temperaturu sjecišta pravaca na početku entalpijske promjene.



Slika 13. DSC termogram

DSC i DTA metodama mogu se dobiti tri skupine podataka. Podaci povezani s fizikalnim promjenama [7] su: toplinski kapacitet / J K-1; specifični toplinski kapacitet / J g-1 K -1; toplina reakcije / J g-1 i temperature faznih prijelaza (staklište, talište, kristalište). Druga skupina podataka su podaci o kemijskom procesu: polimerizaciji, umreženju (otvrdnjavanju), vulkanizaciji, oksidaciji ili razgradnji. I u konačnici, treća skupina podataka su kinetički podaci

o: toplini reakcije, dosegu reakcije (konverzija), konstanti brzine reakcije, aktivacijskoj energiji, redosljedu reakcije, predviđanju brzine reakcije kod zadane temperature i konverzije.

3. EKSPERIMENTALNI DIO

3.1. Materijali

Cu-Al-Mn legure dobivene su taljenjem čistih materijala: Cu čistoće 99,99 % i Al čistoće 99,5 %, Mn čistoće 99,8 % i Ag čistoće 99,8 %. Sastav pripremljenih legura prikazan je u tablici 1.

Tablica 1. Kemijski sastav ispitivanih Cu-Al-Mn-Ag legura.

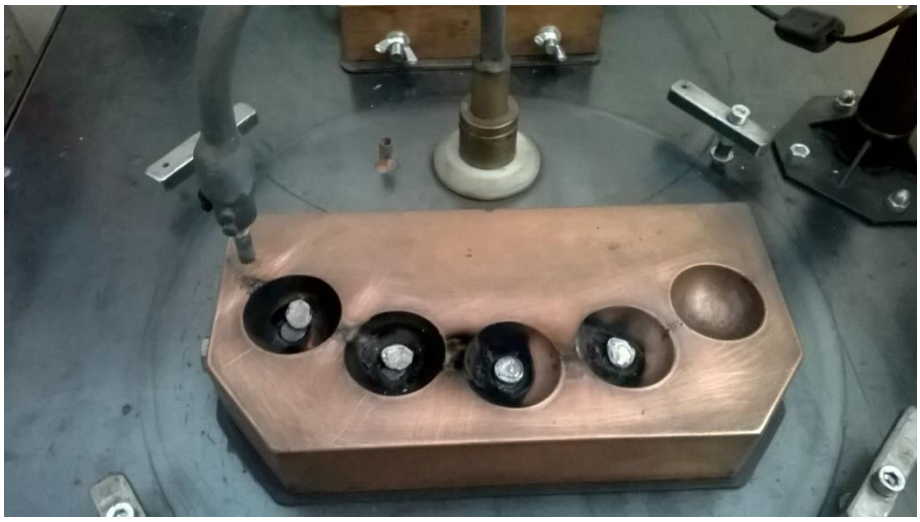
Uzorak	Sastav (% mas.)			
	Cu	Al	Mn	Ag
1	77.76	9.1	10.04	3.1
2	73.86	9.1	10.04	7.0

3.2. Taljenje i lijevanje Cu-Al-Mn-Ag legura

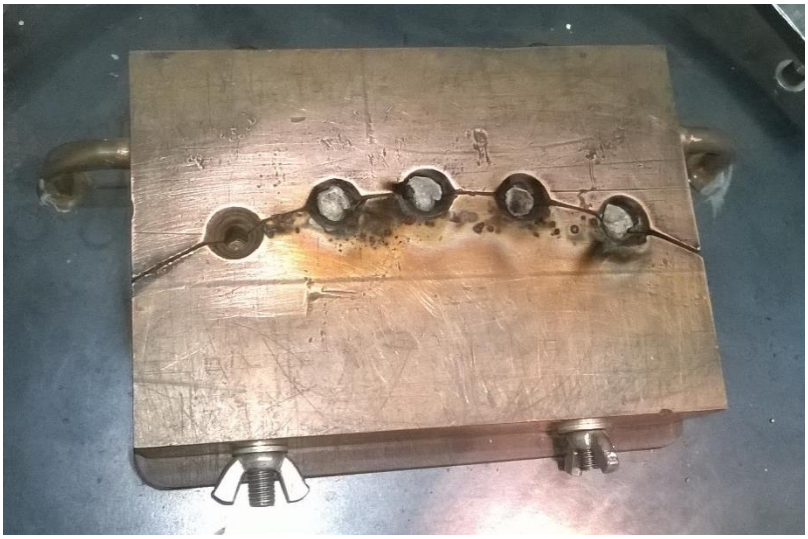
Unutar elektrolučne peći, u atmosferi argona, taljeni su čisti metali strujom od 112 A (slika 9). Uzorci su zatim pretaljivani tri puta hlađenom vodom u bakrenom kalupu kako bi se time postigla bolja homogenizacija legure. Nakon što su pretaljivanjem dobiveni homogeni gumbići legura različitih sastava (slika 14), one su stavljene u kalup za lijevanje (slika 15,16) pa su s pomoću električnog luka ponovo rastaljene i izlivene. Potom su dobiveni cilindrični uzorci promjera 8 mm i duljine 12 mm.



Slika 14. Elektrolučna peć



Slika 15. Taljenje uzoraka električnim lukom u bakrenom kalupu



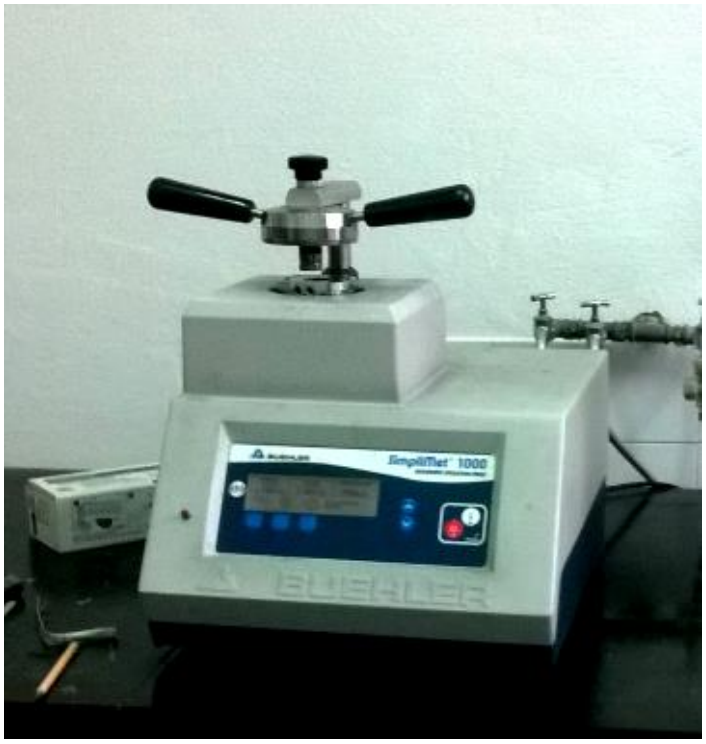
Slika 16. Kalup za lijevanje uzoraka

3.3. Priprema uzoraka za ispitivanje mikrostrukture

Na rezalici su uzorci odrezani kako bi se mogli pripremiti za ulijevanje u plastičnu masu (slika 17a). Toplo zalijevanje uzoraka provedeno je u uređaju *SimpliMet 1000* (slika 17b) te su tako dobiveni uzorci za mikrostrukturna ispitivanja, koji su prikazani na slici 18.



a)



b)

Slika 17. Uređaji za pripremu uzoraka: a) rezalica *Buehler Abrasimet 2*

b) uređaj za toplo zalijevanje *SimpliMet 1000*



Slika 18**.** Uzorci zaliveni u plastičnu masu te nakon toga nagriženi.

Kako bi se mehanička oštećenja površine smanjila na najmanju moguću mjeru, provelo se brušenje abrazivnim sredstvom, odnosno brusnim papirom različite finoće. Brušenje uzoraka provedeno je na uređaju Buehler „Phoenix beta“ brusnim papirom, počevši od najmanje finoće, gradacije 120 (slika 19). Sila brušenja iznosila je 5N. Uzorci su brušeni približno 3 min brzinom

od 150 okr/min, a potom je brusni papir zamijenjen onima veće gradacije, 240. Postupak je ponavljan tako što se brusni papir zamjenjivao sve do najfinije gradacije, 1200.

Izbrušeni su uzorci zatim polirani, čime se postigla zrcalno ravna površina. Poliranje je izvedeno na istom uređaju kao i brušenje. Kao podloga se koristio filc, a brušenje je trajalo oko 5-8 minuta uz povremeno dodavanje otopine Al_2O_3 (0,3 μm). Na kraju su uzorci nagriženi otopinom koja sadrži 2,5 g $FeCl_3$, 48 ml metanola i 10 ml HCl, kako bi se razvila mikrostruktura koja olakšava praćenje mikroskopskim metodama.



Slika 19. Uređaj za brušenje i poliranje Buehler „Phoenix beta“

3.4. Toplinska analiza

Temperature faznih transformacija određene su s pomoću diferencijalnog pretražnog kalorimetra *Mettler Toledo DSC 822e* (slika 20) tehnikama diferencijalnom pretražnom kalorimetrijom i termogravimetrijom. Mjerenja su provedena u intervalu od -100 do 250 °C u atmosferi dušika brzinom zagrijavanja / hlađenja od 10°C/min pri čemu je masa ispitivanih uzoraka iznosila 120 mg.



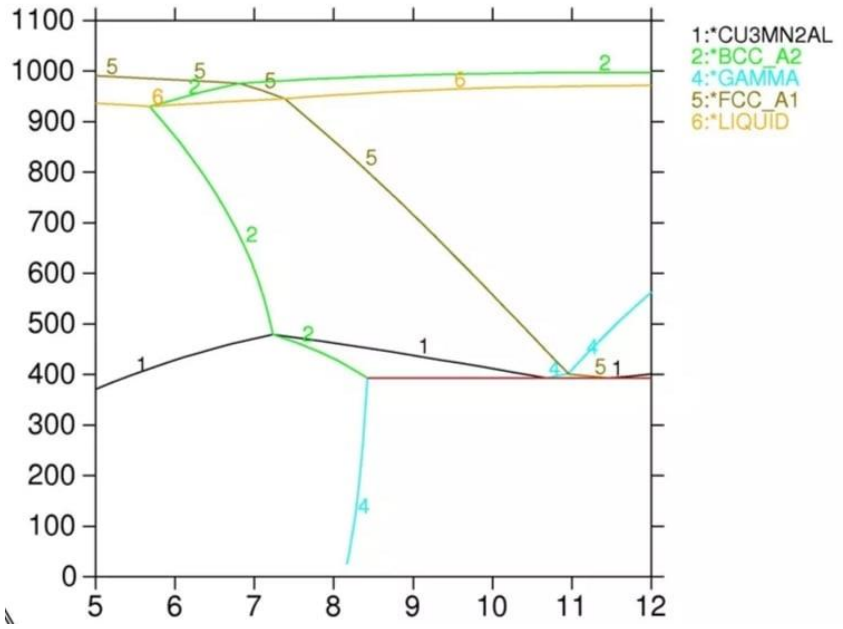
Slika 20. Diferencijalni pretražni kalorimetar *DSC Mettler Toledo 822e*

3.5. Termodinamički proračun

Termodinamički proračun faznog dijagrama proveden je programom *Thermo-Calc 5*, na principu CALPHAD metode. Na temelju sastava ispitivanih legura provedeno je modeliranje te je time dobiven uvid u stabilnost faza u pojedinim temperaturnim intervalima pri atmosferskom tlaku.

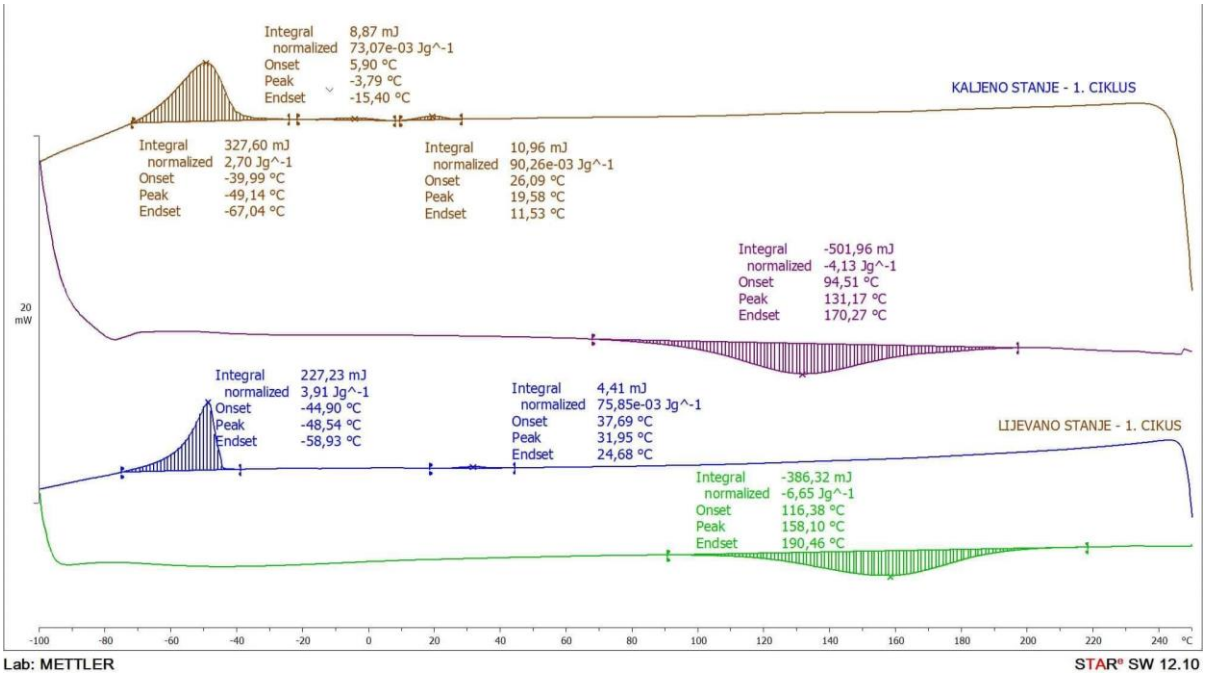
4. REZULTATI I RASPRAVA

Proračun faznog dijagrama ternarne legure Cu-Al-Mn pokazuje područje stabilnosti β-faze pri visokim temperaturama u sastavima iznad 8 mas. % aluminija (slika 21.). Tijekom hlađenja u ravnotežnim uvjetima, β faza podliježe eutektoidnoj transformaciji $\beta \leftrightarrow \alpha + \gamma + \tau_3$ (Cu_3Mn_2Al) pri temperaturi od 393 °C. Naglim kaljenjem, odnosno hlađenjem u vodi, dolazi do suzbijanja eutektoidne dekompozicije β-faze te dolazi do formiranja metastabilne β-faze, odnosno martenzitne faze.

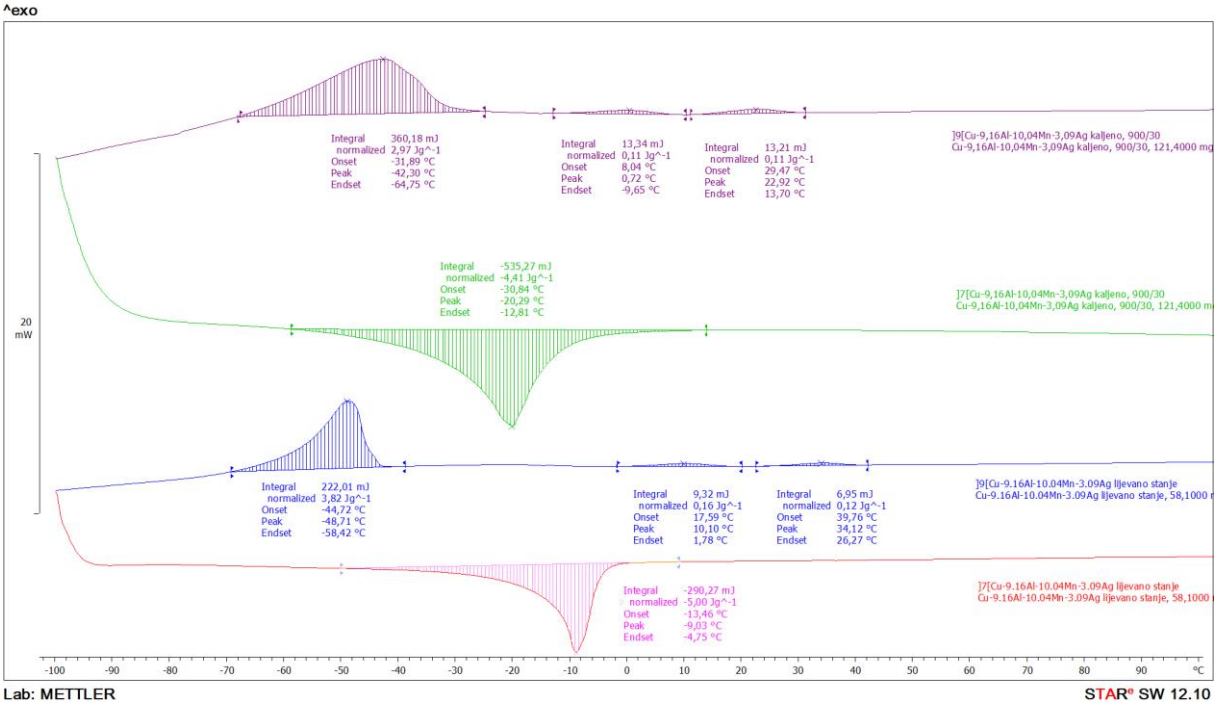


Slika 21. Thermo-Calc proračun za ternarnu Cu-Al-Mn leguru

Rezultati DSC analize legure Cu-9Al-10Mn-3Ag prikazani su na slikama 22.-25. Na slici 22. dane su austenitne i martenzitne trasnformacije nakon 1. ciklusa zagrijavanja/hlađenja. Temperature austenitne transformacije očitavaju se iz endotermnog pika na krivulji zagrijavanja dok se početak i završetak martenzitne transformacije očitava iz krivulje hlađenja. Nakon 1. ciklusa zagrijavanja početak austenitne transformacije kod legure u lijevanom stanju je pri temperature As=116 °C, a završetak austentine transformacije je Af=190 °C. Za kaljenu leguru temperature austenitne trasnformacije su pomaknute na nešto niže vrijednosti: As=94 °C i Af=170 °C. Krivulja hlađenja za lijevu Cu-Al-Mn leguru s 3 mas. % srebra pokazuje jedva vidljivi pik pri temperature od 37 °C i intenzivan pik s početkom formiranja pri temperature od -45 °C. Kaljeno stanje legure pokazuje pri hlađenju formiranje 3 egzotermna pika, s početkom martenzitne transformacije pri 26 °C.

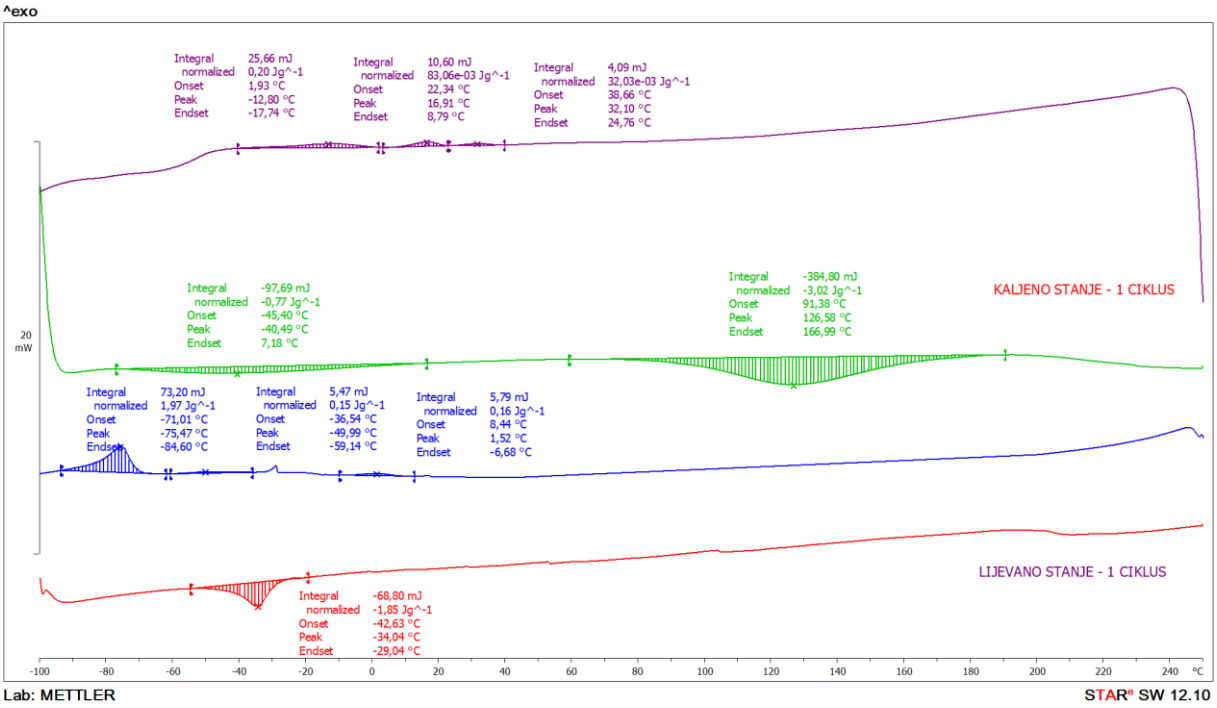


Slika 22. DSC termogram za Cu-9Al-10Mn-3Ag leguru nakon 1. ciklusa zagrijavanja/hlađenja u lijevanom i kaljenom stanju



Slika 23. DSC termogram za Cu-9Al-10Mn-3Ag leguru nakon 2. ciklusa zagrijavanja/hlađenja u lijevanom i kaljenom stanju

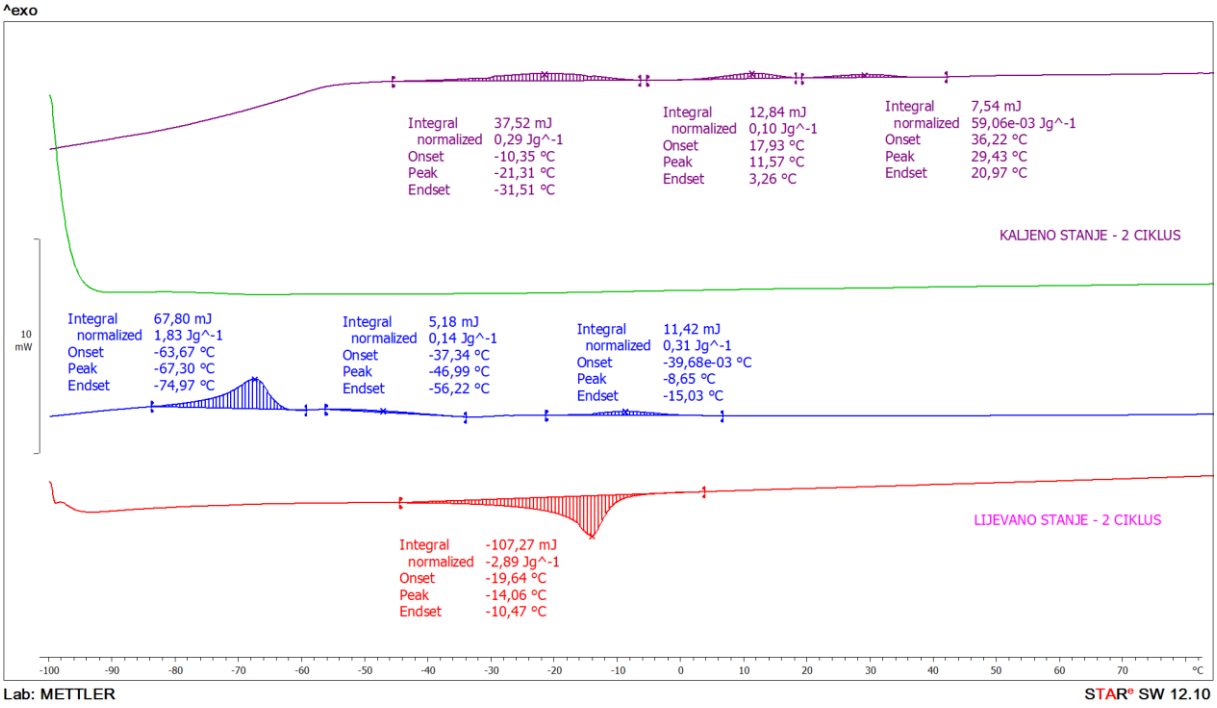
Nakon 2. ciklusa zagrijavanja/hlađenja Cu-Al-Mn-Ag legure (slika 23.) znatno se promijenila temperature asutenitne trasnformacije, i pomaknula prema nižim vrijednostima. Za leguru u lijevanom stanju očitane su temperature As=-13 °C i Af=-4 °C, dok su nakon kaljenja temperature formiranja austenite pri As=-30 °C i Af=-13 °C. Legura u lijevanom stanju nakon 2. ciklusa hlađenja pokazuje stvaranje 3 egzotermna pika s temperaturom početka formiranja martenzita pri Ms=39 °C. Najintenzivniji pik formiranja martenzita javlja se pri temperaturi od -44 °C što pokazuje da pri hlađenju nema veće razlike u temperaturama formiranja martenzita nakon 1. i 2. ciklusa. Vrlo slično ponašanje pokazuje i kaljena legura formiranjem također tri pika te početkom martenzitne transformacije pri Ms=29 °C.



Slika 24. DSC termogram za Cu-9Al-10Mn-7Ag leguru nakon 1. ciklusa zagrijavanja/hlađenja u lijevanom i kaljenom stanju

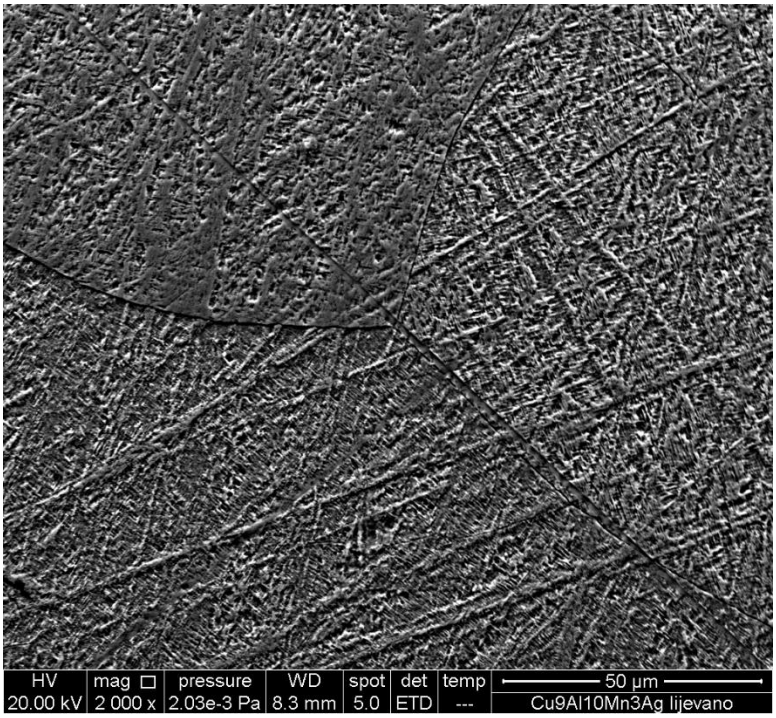
Povećanjem udjela srebra u leguri na 7 mas. %, u lijevanom stanju pojavljuje se nakon 1. ciklusa zagrijavanja samo endoterm u temperaturnom području od -42 do -29 °C (slika 24.). Nakon kaljenja može se vidjeti na krivulji zagrijavanja dva pika, prvi u temperaturnom području od -45 do 7 °C i drugi endoterm pri temperaturi od 91 do 166 °C. Martenzitna transformacija pokazuje znatno više temperature formiranja kod kaljene legure s temperaturom početka Ms=38 °C za razliku od lijevane legure s temperaturom početka martenzita pri Ms=8.4 °C. Nakon 2. ciklusa zagrijavanja kod lijevane strukture može se vidjeti endoterm u području od -19 do -10

°C dok se kod kaljene legure ne vidi formiranje pika. Martenzitna transformacija također ima više temperature početka transformacije, pri Ms=36 °C u odnosu na lijevanu strukturu (slika 25.).

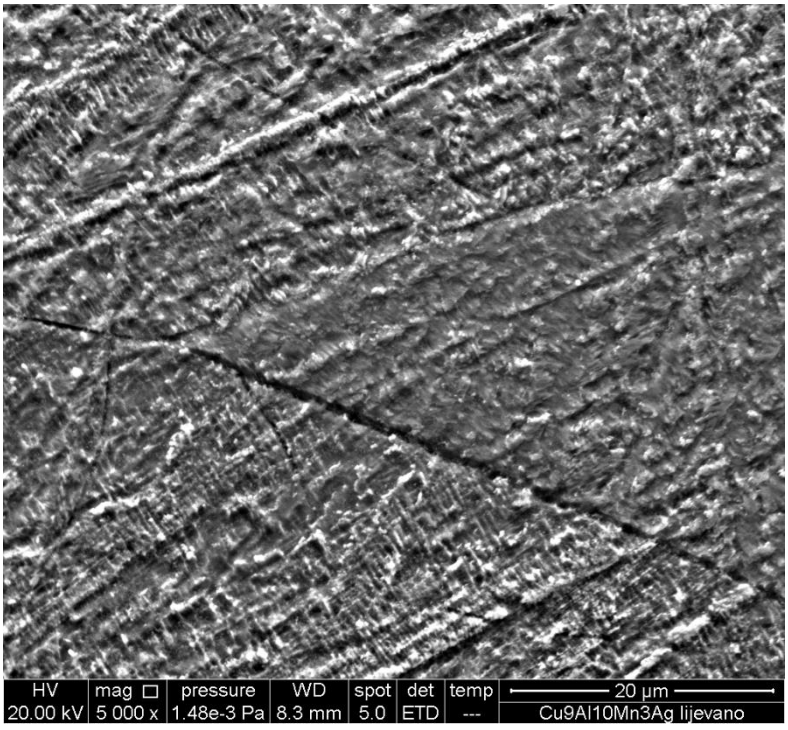


Slika 25. DSC termogram za Cu-9Al-10Mn-7Ag leguru nakon 2. ciklusa zagrijavanja/hlađenja u lijevanom i kaljenom stanju

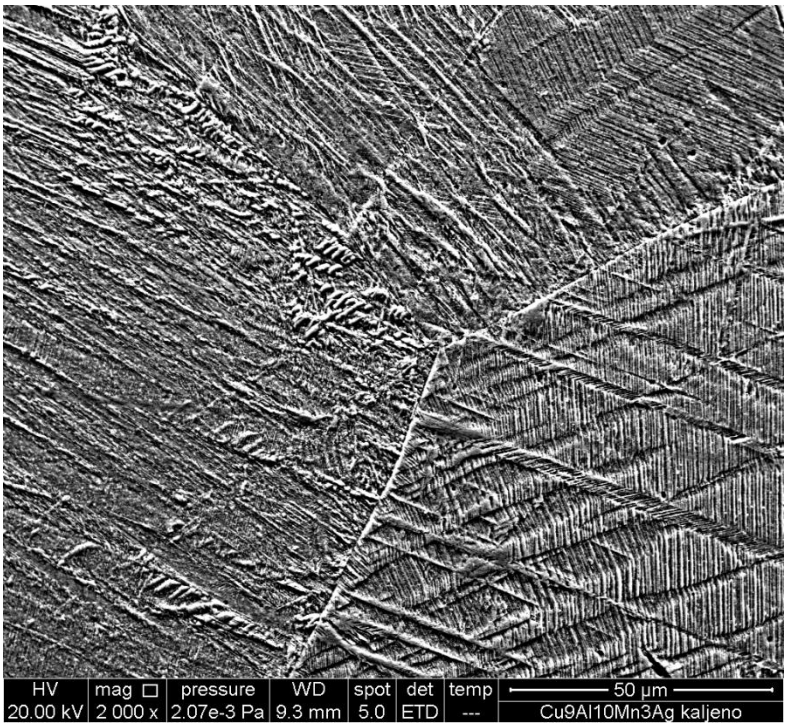
Rezultati SEM analize potvrđuju rezultate DSC analize i formiranje martenzitne strukture i u lijevanom i u kaljenom stanju kod Cu-Al-Mn legure s 3 mas. % srebra (slike 26-29.). Sam martenzit nije toliko intenzivan. Može se vidjeti formiranje tanjih iglica martenzita te se ne može oučiti uobičajeni V-tip martenzita koji se javlja u ternarnoj Cu-Al-Mn leguri. Intenzivnije formiranje martenzita vidljivije je kod Cu-9Al-10Mn-3Ag legure nego kod Cu-9Al-10Mn-7 Ag legure (slike 30-33.).



Slika 26. SEM mikrofotografija Cu-Al-Mn legure s 3 mas. % srebra u lijevanom stanju; povećanje 2000 x



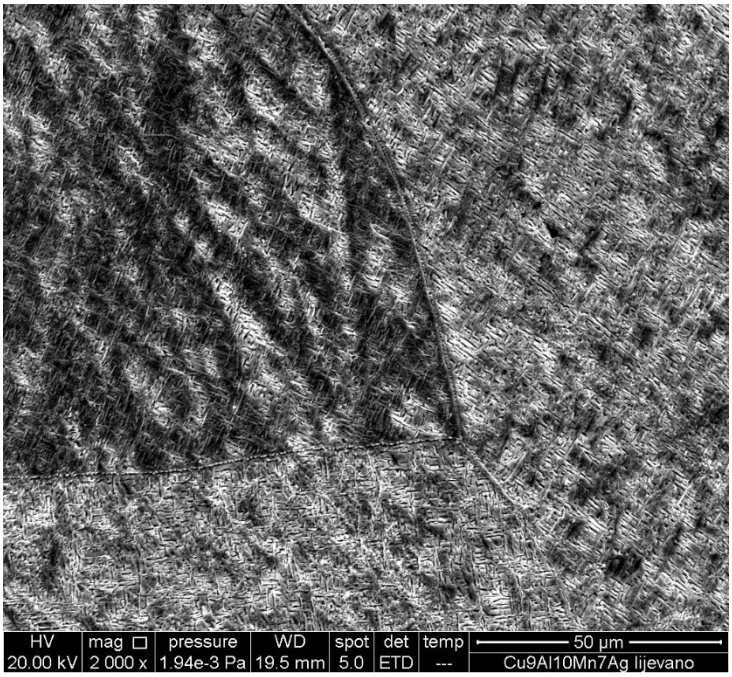
Slika 27. SEM mikrofotografija Cu-Al-Mn legure s 3 mas. % srebra u lijevanom stanju; povećanje 5000 x



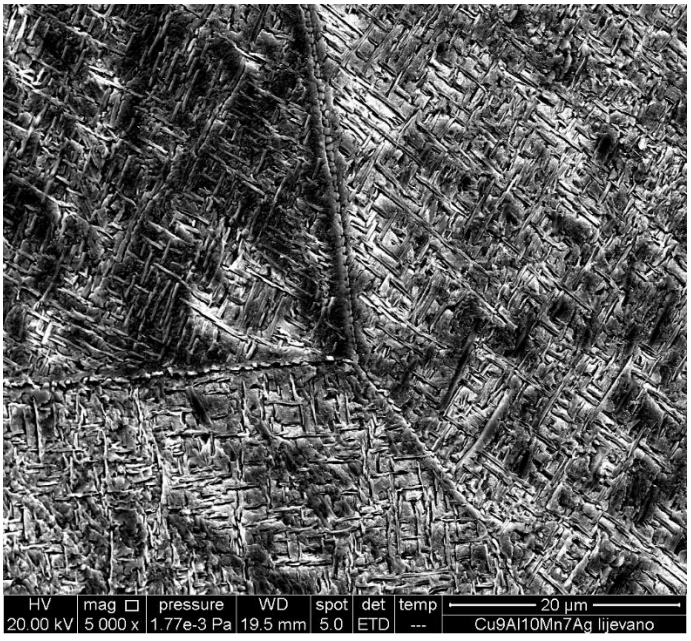
Slika 28. SEM mikrofotografija Cu-Al-Mn legure s 3 mas. % srebra u kaljenom stanju; povećanje 2000 x



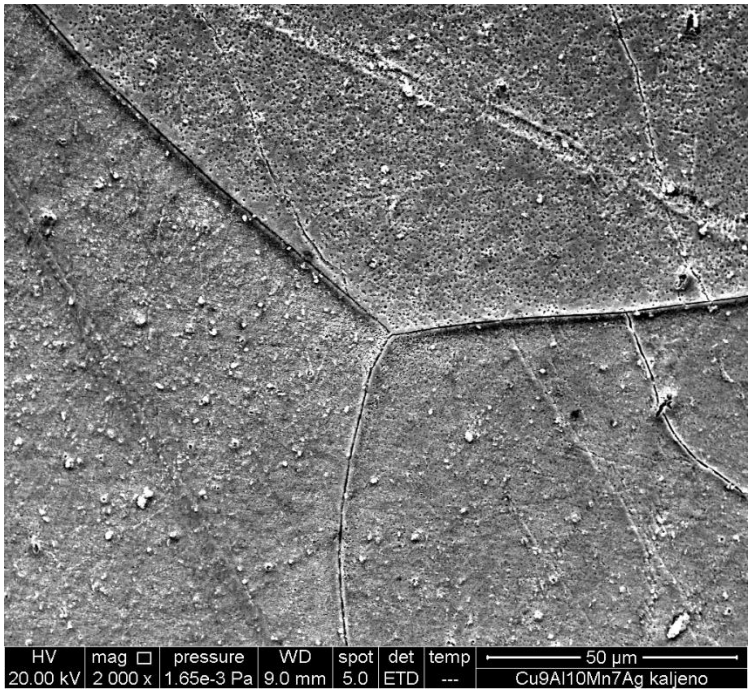
Slika 29. SEM mikrofotografija Cu-Al-Mn legure s 3 mas. % srebra u kaljenom stanju; povećanje 5000 x



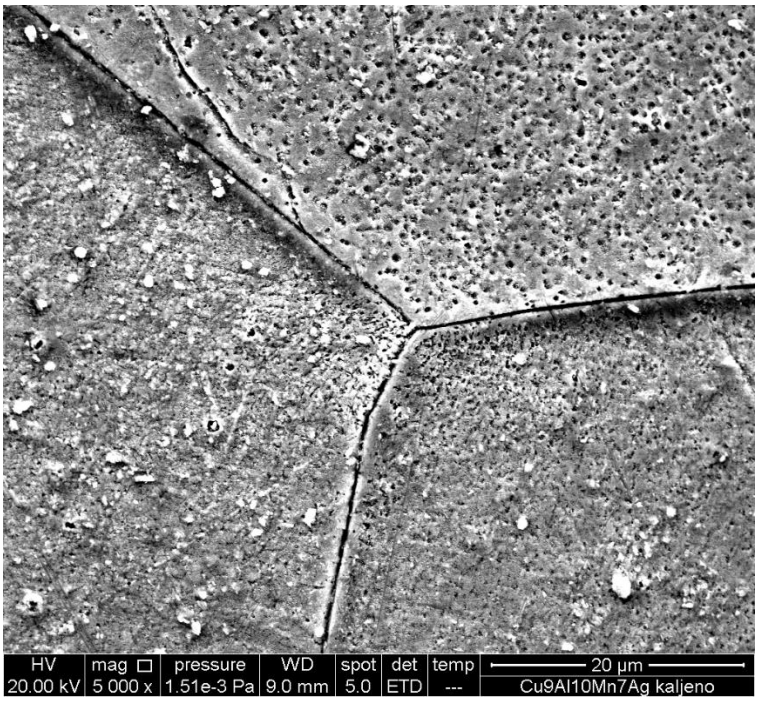
Slika 30. SEM mikrofotografija Cu-Al-Mn legure s 7 mas. % srebra u lijevanom stanju; povećanje 2000 x



Slika 31. SEM mikrofotografija Cu-Al-Mn legure s 7 mas. % srebra u lijevanom stanju; povećanje 5000 x



Slika 32. SEM mikrofotografija Cu-Al-Mn legure s 7 mas. % srebra u kaljenom stanju; povećanje 2000 x



Slika 33. SEM mikrofotografija Cu-Al-Mn legure s 7 mas. % srebra u kaljenom stanju; povećanje 5000 x

5. ZAKLJUČAK

Termodinamičkim modeliranjem uzoraka Cu-Al-Mn legura različitog udjela aluminija i mangana, definirana su područja stabilnosti i sastav pojedinih faza pri određenom tlaku i temperaturi. Za svaki od uzoraka su proračunate vertikalne sekcije ternarnog sustava sa konstantnim udjelom mangana i fazne frakcije pri ravnotežnim uvjetima.

Rezultati DSC analize za legure Cu-9Al-10Mn-3Ag pokazali su pojavu egzotermih pikova vezanih uz martenzitnu transformaciju nakon 1. i 2. ciklusa hlađenja. Stvaranje više pikova ukazuje na formiranje različitih martenzitnih struktura. Lijevana legura pokazuje temperature martenzitne transformacije nakon 2. ciklusa hlađenja pri M_s = 39 °C i M_f=-44 °C. Nakon toplinske obrade i kaljenja temperature su se pomakle prema nižim vrijednostima te su detektirane temperature martenzitne transformacije nakon 2. ciklusa hlađenja, M_s=29 °C i M_f= -64 °C. Temperature austenitne transformacije su u lijevanoj strukturi A_s=-13 °C i A_f =-4 °C dok su u kaljenoj strukturi snižene na A_s=-23 °C i A_f=-12 °C. SEM analiza je potvrdila pojavu martenzitnih, vrlo tankih iglica u mikrostruturi obje legure.

S većim udjelom srebra, 7 mas. %, temperature početka martenzitne transformacije u lijevanoj leguri nakon 2. ciklusa hlađenja je M_s=0 °C dok je u kaljenoj leguri na znatno višoj temperaturi, M_s=36 °C.

6. LITERATURA

1. ASM metals handbook: *Mechanical testing and evaluation*, Editor: H. Kuhn and D. Medlin, Vol. 7, ASM international, Cleveland, 1998.
2. Franz M: *Mehanička svojstva materijala*, Fakultet strojarstva i brodogradnje, Zagreb, 1998.
3. Jiao, Y.Q; Wen, Y.H; Li, N; He, J.Q; Teng, J: Effect of solution treatment on damping capacity and shape memory effect of a Cu-Al-Mn alloy, *Journal of Alloys and Compounds*, 491 (2010), 627-630.
4. Ivanić, I; Gojić, M; Kožuh, S: Legure s prisjetljivosti oblika (I. dio): najznačajnija svojstva, *Kemija u industriji*, 63 (2014) 9 – 10, 323-330.
5. Canbay C.A. et all: Controlling of Transformation Temperatures of Cu-Al-Mn Shape Memory Alloys by Chemical Composition, *Acta Physica Polonica A*, 125 (2014) 5, 1163-1166.
6. Radeljić, A: *Utjecaj legirnih elemenata na koroziju bakra*, Diplomski rad, Sveučilište u Splitu: Kemijsko-tehnološki fakultet, Split, 2018.
7. https://upload.wikimedia.org/wikipedia/commons/2/26/Cu-Zn-phase-diagram-greek.svg (04.05.2020.)
8. https://sites.google.com/site/eampotentials/Home/AlCu (04.05.2020.)
9. Saud, S. N; Hamzah, E; Abu Bakar, T. A: A Review on Influence of Alloying Elements on the Microstructure and Mechanical Properties of Cu-Al-Ni Shape Memory Alloys, *Jurnal Teknologi*, 64 (2013) 1, 51-56.
10. Sutou, Y; Omori, T; Furukawa, A; Takahashi, Y; Kainuma, R; Yamauchi, K; Yamashita, S; Ishida, K: Development of Medical Guide Wire of Cu-Al-Mn-Base Superelastic Alloy with Functionally Graded Characteristics, *Journal of Biomedical Materials Research Part B*: *Applied Biomaterials*, 69 (2004) 1, 64-69.
11. Kneissl, A. C; Unterweger, E; Bruncko, M; Lojen, G; Mehrabi, K; Scherngell, H: Microstructure and properties of NiTi and CuAlNi shape memory alloys, *Metalurgija*, 14 (2008) 2, 89-100.
12. Škrinjarić, I: *Utjecaj toplinske obrade na mehanička svojstva CuAlMn legure s prisjetljivosti oblika*, Diplomski rad, Sveučilište u Zagrebu: Metalurški fakultet, Sisak, 2017.

13. Kastner, O: *First Principles Modelling of Shape Memory Alloys Molecular Dynamics Simulations,* Springer Bochum, Germany, 2012.
14. Krtić, Ž: *Karakterizacija mikrostrukture i faznih transformacija Cu-Al-Mn-Ag legura*, Diplomski rad, Sveučilište u Zagrebu: Metalurški fakultet, Sisak, 2020.
15. Radeljić, A: *Utjecaj legirnih elemenata na koroziju bakra*, Diplomski rad, Sveučilište u Splitu: Kemijsko-tehnološki fakultet, Split, 2018.
16. Ivanić, I; Gojić, M; Kožuh, S: Slitine s prisjetljivosti oblika (II. dio): podjela, proizvodnja i primjena, *Kemija u industriji,* 63 (2014), 9-10, 331-344.
17. Lexcellent, C: *Shape-memory Alloys Handbook,* John Wiley&Sons Inc., Hobogen, 2013, 11-47.
18. Witusiewicz, V. T; Hecht, U; Fries, S. G; Rex, S: The Ag-Al-Cu system, II. A thermodinamic evaluation of the ternary system, *Journal of Alloys and Compounds*, (2004), (Article in press).
19. Knežević, M.: *Termodinamičko modeliranje Cu-Al-Mn legura*, Diplomski rad, Sveučilište u Zagrebu: Metalurški fakultet, Sisak, 2017.
20. Dumenčić, D: *Praćenje faznih transformacija u metalnim legurama na bazi bakra*, Završni rad, Sveučilište u Zagrebu: Metalurški fakultet, Sisak, 2020.
21. Silva, R. A. G; Paganotti, A; Adorno, A. T; Santos, C. M. A; Caravalho, T. M: Characteristics of the Cu–18.84 at.%Al–10.28 at.%Mn–1.57 at.%Ag alloy after slow cooling from high temperatures, *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 3 (2015), Vol. 121: 1233-1238.
22. Kawercki, A: Fabrication, properties and microstructures of high strength and high conductivity copper-silver wires, *Archives of Mettalurgy and Materials*, 26 (2012) 4, 1261-1272.
23. Sutou, Y; Kainuma, R; Ishida, K: Effect of alloying elements on the shape memory properties of ductile Cu – Al – Mn alloys, *Materials Science Engineering A,* (1999), 237 – 275, 375 – 379.
24. Ivanić, I; Gojić, M; Kožuh S; Kosec B: Microstructural analysis of CuAlNiMn shape-memory alloy before and after the tensile testing, *Materials and technology*, 48 (2014) 5, 713-718.
25. Manasijević, D; Balanović, Lj; Holjevc Grgurić, T; Stamenković, U; Minić, D; Premović, M; Todorović, R; Štrbac, N; Gorgievski, M; Gojić, M; Govorčin Bajsić E: The effect of silver addition on shape-memory properties of the Cu–10% Al –8% Mn alloy, University of Belgrade, Technical Faculty, Bor, Serbia, University of Zagreb,

Faculty of Metallurgy, Sisak, Croatia, University of Priština, Faculty of Technical Sciences, Kosovska Mitrovica, Serbia, Institute of Mining and Metallurgy, Bor, Serbia, University of Zagreb, Faculty of Chemical Engineering and Technology, Zagreb, Croatia, *Metallurgical and Materials Engineering*, 23 (2017) 3, 255-266.

26. Holjevac Grgurić, T; Manasijević, D; Balanović, Lj; Minić, D; Kožuh, S; Ivanić, I; Gojić, M: *Microstructure and phase transformations of Cu-based shape memory alloys,* Proceeding Book of Materials Science, Technical Faculty, Varna, 2018.
27. Mallik, U. S, Sampath, V: Effect of composition and ageing on damping characteristics of Cu – Al – Mn shape memory alloys, *Materials Science and Engineering*, 478 (2008), 1 – 2; 48 – 55.
28. Sutou, Y; Omori, T; Kainuma R; Ishida K: Effect of alloying elements on the shape memory properties of ductile Cu - Al - Mn alloys, *Materials Science and Technology*, 24 (8) (2008) 896-90.
29. Grgurić, T. H: *Eksperimentalne tehnike u termodinamici materijala,* Sveučilište u Zagrebu: Metalurški fakultet, Sisak, 2014.

ŽIVOTOPIS (Curriculum vitae)

Osobni podaci:

Ime i prezime: Franko Mlinarić

Datum i mjesto rođenja: 13. rujan 1993., Sisak Adresa: Andrije Hebranga 30, Sisak Caprag

Telefon: 099/410 9845

E-mail: mlinaric.franko@gmail.com

Obrazovanje:

2000. - 2008. –Osnovna škola „Braće Bobetka“ Sisak

2008. - 2012. –Tehnička škola Sisak, ekološki tehničar

2012. - 2017. –Metalurški fakultet Sisak, preddiplomski sveučilišni studij Metalurgija, smjer Industrijska ekologija

Osobne vještine:

Strani jezici: engleski, njemački

Računalne vještine: MS Office, AutoCad, Autodesk Inventor, Solid Works, Lantek Expert

Radno iskustvo:

2021 – : Tehnolog rezanja na numerički upravljanom rezačicom, Končar – Metalne konstrukcije.

11. 2020. – 03. 2021: Operater na elektro-peći, ABS Sisak d.o.o.

Studenski poslovi:

Pomoćnik zamjenika direktora u: Fina Gotovinski servisi d.o.o.

Voditelj studenata u proizvodnji u: DUKAT d.d.

Skladišni radnik u: GLS, Narodne Novine d.d.

Unapređivač prodaje u: Henkel Croatia d.o.o., Zagrebačka pivovara d.o.o.

Trgovački putnik u: Invito d.o.o.

Blagajnik mjenjačnice u: Exclusive change d.o.o.

Pomoćni radnik u: Kaufland, Konzum, Plodine, Bauwelt, Takko Fashion, Sport Vision, Drogerie markt.