# Svojstva CuAlMnNi legure nakon kontinuiranog lijevanja i kaljenja

**Pinter, Alen**

**Master's thesis / Diplomski rad**

**2018**

*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:115:472044

*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

Alen Pinter

# DIPLOMSKI RAD

Sisak, rujan 2018.

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
METALURŠKI FAKULTET

Alen Pinter

# SVOJSTVA CuAlMnNi LEGURE NAKON KONTINUIRANOG LIJEVANJA I KALJENJA

DIPLOMSKI RAD

Mentor:
prof.dr.sc. Mirko Gojić

Članovi ispitnog povjerenstva:
Predsjednik: izv. prof. dr. sc. Stjepan Kožuh
Član: prof. dr. sc. Mirko Gojić
Član: izv. prof. dr. sc. Tamara Holjevac - Grgurić
Zamjenski član: prof. dr. sc. Zoran Glavaš

Sisak, rujan 2018. god

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

*Zahvaljujem se majci i očuhu na potpori i ohrabrenju tijekom života i studija. Zahvaljujem se i svom ocu koji me financijski potpomagao tijekom studiranja. Želim se također zahvaliti svojim prijateljima koji su vjerovali u mene te mi bili svakodnevna podrška, kao i kolegama i svima onima koji su obogatili moj studenski život.*
*Zahvaljujem se svom mentoru prof. dr. sc. Mirku Gojiću na pomoći prilikom izrade diplomskog rada.*
*Posebice se zahvaljujem izv. prof. dr. sc. Stjepanu Kožuhu na pomoći tijekom istraživanja i davanja materijala za izradu diplomskog rada. Također se zahvaljujem dr. sc. Ivani Ivanić na pomoći prilikom rada u laboratoriju kao i mr. sc. Katarini Terzić.*

IME: Alen

PREZIME: Pinter

MATIČNI BROJ: M-46/15

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

**IZJAVU O IZVORNOSTI**

Izjavljujem da je moj diplomski rad pod naslovom:

SVOJSTVA CuAlMnNi LEGURE NAKON KONTINUIRANOG LIJEVANJA I KALJENJA

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.

**SADRŽAJ :**

1. UVOD ..... 1

2. TEORIJSKI DIO ..... 2
2. 1. Opća svojstva metala CuAlMnNi legure ..... 2
2. 1. 1. Bakar ..... 2
2. 1. 2. Aluminij ..... 2
2. 1. 3. Mangan ..... 3
2. 1. 4. Nikal ..... 3
2. 2.Razvoj legura s prisjetljivosti oblika ..... 4
2. 3. Mehaničko ponašanje legura s prisjetljivosti oblika ..... 5
2. 4. Martenzitna transformacija ..... 5
2. 5. Efekt prisjetljivosti oblika ..... 8
2. 5. 1. Vrste efekta prisjetljivosti oblika ..... 9
2. 5. 1. 1. Jednosmjerni efekt prisjetljivosti oblika ..... 9
2. 5. 1. 2. Dvosmjerni efekt prisjetljivosti oblika ..... 9
2. 5. 1. 3. Višestruki efekt prisjetljivosti oblika ..... 10
2. 5. 2 Superelastičnost, pseudoelastičnost, "rubber like" ponašanje ..... 10
2. 6. Vrste legura s prisjetljivosti oblika ..... 11
2. 6. 1. Legure s prisjetljivosti oblika na bazi nikla ..... 13
2. 6. 2. Legure s prisjetljivosti oblika na bazi bakra ..... 14
2. 6. 2. 1. CuZnAl legura s prisjetljivosti oblika ..... 14
2. 6. 2. 2. CuAlMn legura s prisjetljivosti oblika ..... 15
2. 6. 3. Legura s prisjetljivosti oblika na bazi željeza ..... 17
2. 7. Primjena legura s prisjetljivosti oblika ..... 17
2. 8. Toplinska obrada legura s prisjetljivosti oblika na bazi bakra ..... 18

3. EKSPERIMENTALNI DIO ..... 20
3.1. Lijevanje i toplinska obrada CuAlMnNi legure ..... 20
3. 2. Toplinska obrada CuAlMnNi legure ..... 21
3. 3. Metalografska priprema uzoraka ..... 21
3. 4. Optička mikroskopija uzoraka ..... 23
3. 5. Pretražna elektronska mikorskopija ..... 24
3. 6. Mjerenje tvrdoće uzoraka ..... 26
4. REZULTATI I RASPRAVA ..... 28
4. 1. Utjecaj toplinske obrade na mikrostrukturu CuAlMnNi legure ..... 28
4. 1. 1. Rezultati optičke mikroskopije ..... 28
4. 1. 2. Rezultati pretražne elektronske mikroskopije ..... 34
4. 2. Utjecaj kaljenja na tvrdoću CuAlMnNi legure ..... 45
4. 3. Fraktografska analiza uzoraka ..... 46

5. ZAKLJUČAK ..... 51

6. LITERATURA ..... 52

ŽIVOTOPIS ..... 54

## SAŽETAK

SVOJSTVA CuAlMnNi LEGURE NAKON KONTINUIRANOG LIJEVANJA I KALJENJA

U ovom radu prikazan je utjecaj toplinske obrade na mikrostrukturu, tvrdoću i mehanizam prijeloma CuAlMnNi legure s prisjetljivosti oblika. Legura kemijskog sastava Cu –13 % Al – 2,5 %, Mn – 2,5 Ni (mas.%) je pripremljena iz čistih metala (>99,5 %), a potom je lijevana postupkom vertikalnog kontinuiranog lijevanja u zaštitnoj atmosferi argona. Dobiveni ingot dimenzija (Ø 110 x 180 mm) korišten je kao ulazni materijal za lijevanje šipke promjera Ø 8 mm. Nakon kontinuiranog lijevanja provedeno je kaljenje šipke na temperaturi 900 ºC u trajanju od 15 minuta. Šipka je potom ohlađena u vodi sobne temperature.
Mikrostruktura karakterizacija uzoraka CuAlMnNi legure provedena je optičkom mikroskopijom (OM) i pretražnom elektronskom mikroskopijom (SEM) opremljenom s energetsko disperzijskim spektrometrom (EDS). S pretražnim elektronskim mikroskopom je također provedena analiza prijelomnih površina. U uzorcima lijevanog stanja uočena je dvofazna mikrostruktura (α + β), dok je kod uzoraka nakon kaljenja u vodi s 900 °C uz dvofaznu mikrosturukturu zamijećena sporadična precipitacija martenzitne faze. Provedena su ispitivanja tvrdoće nakon lijevanja i kaljenja (900 °C/15 min/$H_2O$). Tvrdoća kaljenog uzorka je bila veća od uzorka u lijevanom stanju. Fraktografskom analizom površine je ustanovljen transkristalni lom.



**Ključne riječi:** legure s prisjetljivosti oblika, CuAlMnNi, martenzit, toplinska obrada, mikrostruktura, mehanička svojstva



## ABSTRACT

PROPERTIES OF CuAlMnNi SHAPE MEMORY ALLOY AFTER CONTINUOUS CASTING AND QUENCHING

In this paper the influence of heat treatment on the microstructure, hardness and fracture mechanism of the CuAlMnNi shape memory alloy is shown. Alloy with the chemical composition of Cu -13% Al - 2.5%, Mn - 2.5 Ni (wt. %) was prepared from pure metal components (purity >99.5%) and then casted by vertical continuous casting process in the protective atmosphere of argon. The obtained ingot with dimension (Ø 110 x 180 mm) was used as the input material for the Ø 8 mm rod. After continous casting procedure, the rod was quenched at 900 ºC for 15 minutes. The rod was cooled at room temperature water.
The microstructural characterization of CuAlMnNi alloy was performed by optical microscopy (OM) and scanning electron microscopy (SEM) equipped with energy dispersion spectrometer (EDS). By scanning electron microscop an analysis of the fracture surfaces was carried out. The two-phase microstructure (α + β) was observed in the as-cast state, while in the case of quenched sample, a sporadic precipitation of the martensite phase was observed. Hardness tests measurement in as-cast state and after quenching (900 ° C/15 min/$H_2O$) were performed. The hardness of the quenched sample was higher than the sample in the as-cast state. Fractographic surface analysis revealed transcrystalline type of fracture.



**Key words:** shape memory alloys, CuAlMnNi, martensite, heat treatment, microstructure, mechanical properties

# 1. UVOD

Legure s prisjetljivosti oblika (engl. *shape memory alloy*, SMA) spadaju u skupinu materijala koji imaju sposobnost "zapamtiti" oblik koji su imali prije deformacije. Pri određenom djelovanju termomehaničke ili magnetske sile SMA legura se vraća u početni položaj.

Krajem 20 stoljeća se legure s prisjetljivosti oblika značajnije koriste zbog jedinstvenih i superiornih svojstava u odnosu na druge materijale. Prvu leguru s prisjetljivosti oblika otkrio je Šveđanin Arne Ölander 1932. godine dok je promatrao transformaciju čvrste faze u Au-Cd leguri, gdje je primjetio da se ova legura nakon deformacije na sobnoj temperaturi, pod utjecajem topline vraća u početni oblik [1]. Nadalje, Greninger i Mooradian su 1938. godine promatrali leguru Cu-Zn i leguru Ni-Ti te su prvi opisali efekt prisjetljivosti oblika za ove legure. Desetak godina kasnije Kurdjumov i Khandros šire opisuju ovaj fenomen prisjetljivosti oblika koji se bazira na termoelastičnom ponašanju martenzitne strukture. Početkom pedesetih godina 20. stoljeća, ovim fenomenom se bave i znanstvenici Chang i Read [1].

Važnost materijala s prisjetljivosti oblika nije prepoznata dok 1962. godine William Buehler i Frederick Wang nisu otkrili efekt prisjetljivosti oblika na leguri nikal – titan (NiTi) koja se naziva još i nitinol. S otkrićem efekta prisjetljivosti oblika povećana je potražnja za SMA legurama u inženjerstvu, različitim granama industrije, aeronautici, biomedicini te čak i u modi. SMA legure na bazi željeza i bakra poput FeMnSi, CuZnAl i CuAlNi su jeftinije i komercijalno pristupačnije. Međutim, zbog superiornijih svojstava naspram njih, i dalje SMA legure na bazi NiTi zauzimaju najveći dio u primjeni ovih legura [1].

Legure s prisjetljivosti oblika na bazi bakra imaju dobra električna i toplinska svojstva, jednostavniju proizvodnju te nižu cijenu, stoga su dobra zamjena za skupu NiTi leguru. Nedostatak ovih legura su slaba obradivost i sklonost krhkom lomu [2].

U okviru ovog diplomskog rada određena su svojstva četeverokomponentne CuAlMnNi legure s prisjetljivosti oblika analiziranjem mikrostrukture, tvrdoće te prijelomnih površina nakon mehaničkih ispitivanja.

## 2. TEORIJSKI DIO

### 2. 1. Opća svojstva bakra, aluminija, mangana i nikla

2.1.1. Bakar

Bakar (Cu) je kemijski element periodnog sustava elemenata s atomskim brojem 29. Crvene je boje i relativno mekan metal (slika 1). Dobro se oblikuje te je dobar vodič topline i elektriciteta. Gustoća bakra je 8,92 g/cm$^3$, pa spada u teške metale. Temperatura taljenja bakra je 1083,4 °C, a temperatura isparavanja 2564 °C. Kristalizira u plošno centriranom kubičnom sustavu. Koristi se za elektroinstalacije i općenito u inžinjeringu, za izradu preciznih alata, kovanica, glazbenih instrumenata, itd [3].



Slika 1. Bakar [4]

2.1.2. Aluminij

Aluminij je drugi najrasprostranjeniji element u Zemljinoj kori ( oko 8 % ). Danas se jedino čelik koristi više od aluminija. Dobiva se iz rude boksita preradom u glinicu ($Al_2O_3$) iz koje se izdvaja elektrolizom. Aluminij (slika 2) i njegove legure se koriste kao valjani, prešani i lijevani materijali, kao poluproizvodi i gotovi proizvodi. Uporaba aluminija je u građevinarstvu, prehrambenoj industriji, za izradu visokotlačnih posuda, u bijeloj tehnici te izradi ambalaže za hranu [5]. U tablici 1 navedena su fizikalna svojstva čistog aluminija.



Slika 2. Aluminij [6]

Tablica 1. Fizikalna svojstva čistog aluminija [5]

| | |
|---|---|
| Talište | 660 ºC |
| Gustoća,pri 20 ºC | 2,70 $gcm^{-3}$ |
| Koeficijent linearnog istezanja (0 – 100 ºC) | 23,5 $\cdot 10^{-6}$ $ºC^{-1}$ |
| Specifični topl. kapacitet (0 – 100 ºC) | 920 $Jkg^{-1}$ $ºC^{-1}$ |
| Toplinska vodljivost (0 – 100 ºC) | 240 $Js^{-1}m^{-1}$ |
| Specifični električni otpor (0 – 100 ºC) | 0,0269 $Wmm^2m^{-1}$ |
| Modul elastičnosti (0 – 100 ºC) | 71900 MPa |

2.1.3. Mangan

Mangan je srebrnasto bijel, tvrd i krhak metal (slika 3). Temperatura taljenja je 1246 °C, a temperatura vrenja 2100 °C. Nalazi se u Zemljinoj kori kao treći po redu od prijelaznih metala. U prirodi se mangan ne javlja u elementarnom obliku, već u obliku spojeva kao što su silikati, karbonati i oksidi. Mangan je važan za čovjeka i sastojak je raznih enzima. Jedan je od najvažnijih elemenata u ciklusu fotosinteze jer je njegov enzimski kompleks mangan-kalcij odgovoran za fotolitsku oksidaciju vode do kisika [7].



Slika 3. Managan [8]

2.1.4. Nikal

Nikal je sjajni, srebrno bijeli metal (slika 4). Mekan je, kovak i savitljiv te se može polirati do visokog sjaja. Otporan je na zraku, a otapa se u razrjeđenim oksidirajućim kiselinama, dok se u koncentriranoj dušičnoj kiselini pasivira. U prirodi se javlja u obliku minerala: garnierit, pentlandit i niklein. Koristi se za izradu legura sa i bez željeza. Upotrebljava se i u galvanizaciji materijala, za katalizatore, pri izradi Ni - Cd baterija i kovanog novca [9].



Slika 4. Nikal [9]

## 2. 2. Razvoj legura s prisjetljivosti oblika

Veliki korak u razvoju legura s efektom prisjetljivosti oblika donijelo je otkriće martenzita u čelicima krajem 19. stoljeća. Za ovo otkriće zaslužan je Adolf Martens. Početkom 1900. godine fenomen martenzitne transformacije se proučavao diljem svijeta [10].

Efekt prisjetljivosti oblika uočio je švedski istraživač Olander 1932. godine na leguri zlato i kadmij ( Au- Cd). Olander je utvrdio da se zlato – kadmij legura mogla hladno plastično deformirati i vratiti u prvotni oblik kada se zagrije. Greninger i Mooradian 1938. godine prvi promatraju efekt prisjetljivosti oblika kod bakar – cink ( Cu- Zn) i bakar – kositar (Cu- Sn) legura [1].

Reverzibilnu transformaciju martenzita su objasnili Kurdjumov i Khandros 1949. godine na temelju eksperimentalnih opažanja toplinski reverzibilne martenzitne strukture u CuZn i CuAl legurama, a kasnije su to proučavali Chang i Read 1951. godine [1].

Veća se pažnja ovoj pojavi pridaje tek 1962. godine nakon što se u SAD-u javlja legura titana i nikla pod nazivom NITINOL (50% Ni i 50% Ti). Broj legura sa sposobnosti pamćenja oblika stalno raste i trenutno ih ima više od 50. U današnje vrijeme najčešće legure koje se koriste su: Cu – Zn - Al; Cu – Zn – Ga; Cu – Al – Ni; Ag – Cd; Fe – Pt; Fe – Ni; Ni – Al [1].

Komercijalna uporaba ovih legura započinje 1970. godine u SAD-u gdje su izrađene Cryofit cijevne spojnice od legure NiTi legure koje su služile za vezanje cijevi u borbenim zrakoplovima. Glavna karakteristika ovih spojnica bila je niska temperatura transformacije, kako bi se spriječile poteškoće u transportu. Zato su cijevne spojnice transportirane u tekućem dušiku. Povećana uporaba NiTi legura se odvija 80.-ih godina 20. stoljeća u različitim područjima, posebice u biomedicini, robotici i automobilskoj industriji [11].

U narednim godinama mehanizam efekta prisjetljivosti oblika i dalje se proučavao, kao i njegova povezanost sa termoelastičnom martenzitnom transformacijom u određenim legurama. Uz efekt prisjetljivosti, istraživači su uočili još jedan efekt pod nazivm superelastičnost, koji je usko povezan sa efektom prisjetljivosti oblika [2].

Legure s efektom prisjetljivosti oblika našle su komercijalnu primjenu u raznim industrijama kao što su: automobilska industrija, aeronautika, biomedicina, robotika [10].

## 2. 3. Mehaničko ponašanje legura s prisjetljivosti oblika

Mehaničko ponašanje legura s prisjetljivosti oblika se može opisati pomoću tri svojstva:

1) termoelastično svojstvo austenita i martenzita,
2) kritično naprezanje i temperature ravnoteže povezane s faznim dijagramima,
3) svojstva transformacije deformacijom [10].

Deformirana legura se može transformirati u prvobitni oblik zagrijavanjem. Superelastične legure (SE) se mogu savijati ili rastezati u velikoj mjeri te se nakon prestanka naprezanja vraćaju u početni položaj [11]. Sila koja djeluje kod ovih deformacija je razlika u Gibbsovoj energiji između dvije faze, austenita i martenzita. Pri temperaturi malo ispod temperature termodinamičke ravnoteže, martenzit ima nižu Gibbsovu energiju od austenita. Kod temperature termodinamičke ravnoteže, Gibbsove energije obiju faza su jednake i tada dolazi do transformacije [2].

## 2. 4. Martenzitna transformacija

Martenzitna tranformacija je ključna transformacija kod legura koje pamte oblik. To je povratni proces između dvije različite faze.

Fazna transformacija u kristalnim materijalima može se podijeliti na dvije vrste: difuzijska i bezdifuzijska. Kod difuzijske fazne transformacije, atomi napuštaju jednu kristalnu strukturu kako bi pomoću difuzije stvorili neku novu. Pomoću visoke temperature se ubrzava pokretljivost atoma, ali i sam proces difuzije.

Martenzitna transformacija je bezdifuzijska transformacija iz više temperaturne faze iz krutog u kruto stanje niže temperaturne faze. Martenzitna transformacija može biti termoelastična (nukleacijski neovisna) ili termo – neelastična [2].

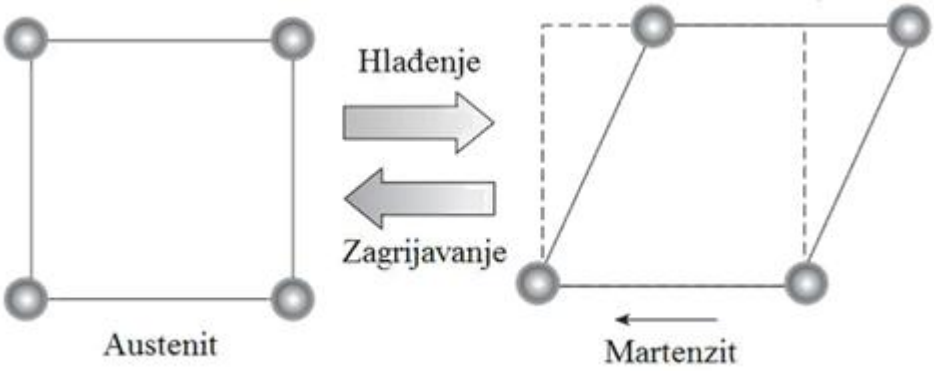
Dvije najznačajnije faze kod legura s prisjetljivosti oblika su:

1) Austenit (A) – stabilan na visokim temperaturama i
2) Marenzit (M) – stabilan na niskim temperaturama.

Ove faze se razlikuju u kristalnim strukturama. Austenitna faza se javlja samo u jednoj varijanti, dok se martenzit može javiti u 24 varijante. Na slici 5 je prikazana promjena jedinične ćelije kod martenzitne transformacije. Ako pri kritičnoj temperaturi $t_0$ Gibbsova energija martenzita postane niža od Gibbsove energije austenita, dolazi do transformacije. Temperatura $t_0$ predstavlja temperaturu pri kojoj su Gibbsove energije obje faze jednake. Promatrajući morfologiju martenzita, ona može biti samoprilagođavajuća ili inducirana naprezanjem. Martenzit se javlja u obliku tankih pločica, iglica ili štapića gdje je dobro definirana orijentacija zrna [2].

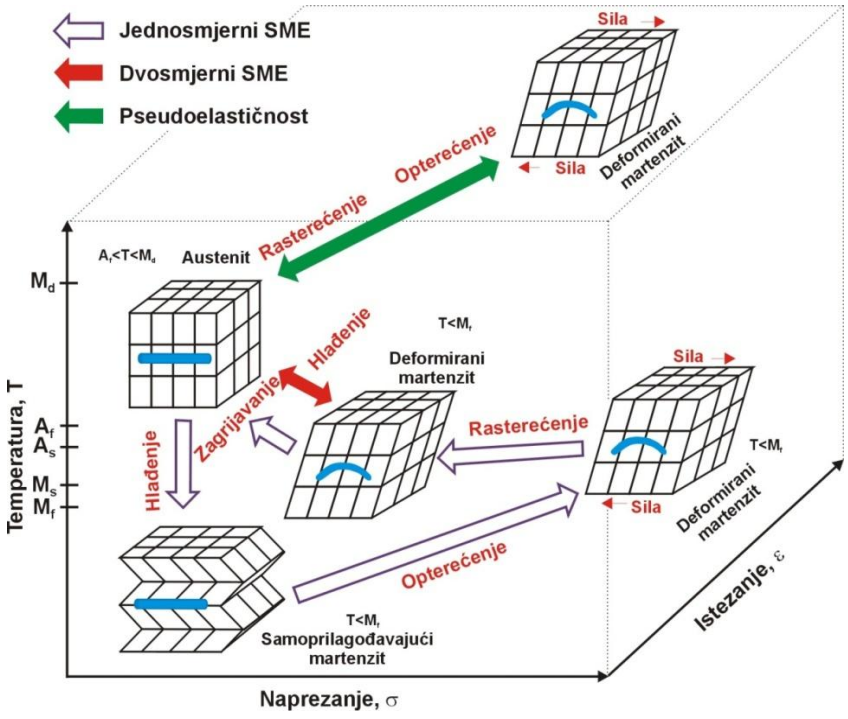
Uvjeti nastanka samoprilagođavajuće morfologije martenzita:
1) geometrijski – moraju biti prisutne 2 varijante martenzita,
2) makroskopski – svesti na minimum deformaciju legure, te
3) mikroskopski – moraju nastati kristalografski povoljne i koherentne ravnine između martenzitinih varijanti [2]

Na slici 5 je prikazana promjena oblika jedinične ćelije tijekom martenzitne transformacije.




Slika 5. Promjena jedinične ćelije kod martenzitne transformacije [12]

Ukupno mogu nastati 24 varijante martenzita, tj. šest skupina martenzitnih pločica s po četiri međusobno različite orijentacije martenzita. Legure s prisjetljivosti oblika mogu postojati u 2 različite faze i imati 3 različite kristalne strukture – samoprilagođavajući martenzit, martenzit induciran naprezanjem i austenit. Na slici 6 se nalaze faze i kristalne strukture legura s prisjetljivosti oblika (T- samoprilagođavajući martenzit, DT- naprezanjem inducirani martenzit).



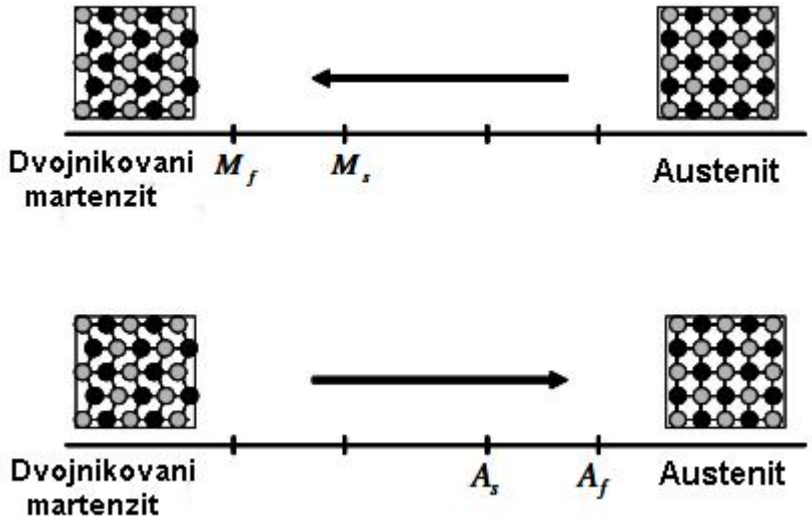

Slika 6. SMA faze i kristalne strukture [1]

Martenzitnu transformaciju karakteriziraju 4 temperature:

- temperatura Ms - temperatura početka martenzitne transformacije,
- temoperatura $M_f$ - temperatura završetka martenzitne transformacije,

- temperatura $A_s$ - temperatura početka austenitne transformacije i
- temperatura $A_f$ - temperatura završetka austenitne transformacije [8].

Ranije je već spomenuto da martenzit može postojati u dva oblika. Transformacija austenita u martenzit se inducira mehaničkim putem (naprezanje) ili toplinskim putem (hlađenje i zagrijavanje) [10]. Na slici 7 je shematski prikaz kristalnih struktura dvojnikovanog martenzita i austenita za legure s efektom prisjetljivosti oblika i transformacije između njih.

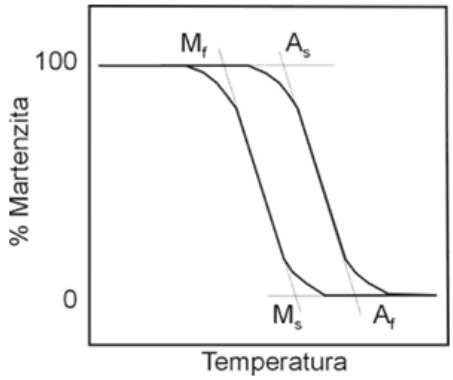



Slika 7. Shematski prikaz kristalnih struktura sraslog martenzita i austenita za legure s efektom prisjetljivosti oblika i transformacije između njih [10]

Martenzitna transformacija je reverzibilna i može se postići pri znatno manjim promjenama temperature nego kod faznih transformacija poput skrućivanja [13]. Hlađenjem austenita na temperature ispod kritične temperature $M_s$ bez dodatnog naprezanja, može doći do nastanke jedne od varijanti martenzita. Promatrajući sliku 7, u prvom slučaju, pločice martenzita su nastale dvojnikovanjem ili klizanjem pa nastaje dvojnikovani martenzit. Tim procesom nastaju promjene kristalne rešetke bez difuzije. Deformacija traje dok se ne dosegne temperatura završetka martenzitne transformacije [13].

U drugom slučaju, kad se legura zagrije, transformacija martenzita ide u smjeru nastanka austenita. Transformacija započinje na temperaturi početka austenitne transformacije, a završava na temperaturi završetka austenitne transformacije. Zbog razlike u temperaturama hlađenja i zagrijavanja pri transformaciji, nastaje temperaturna histereza [13].

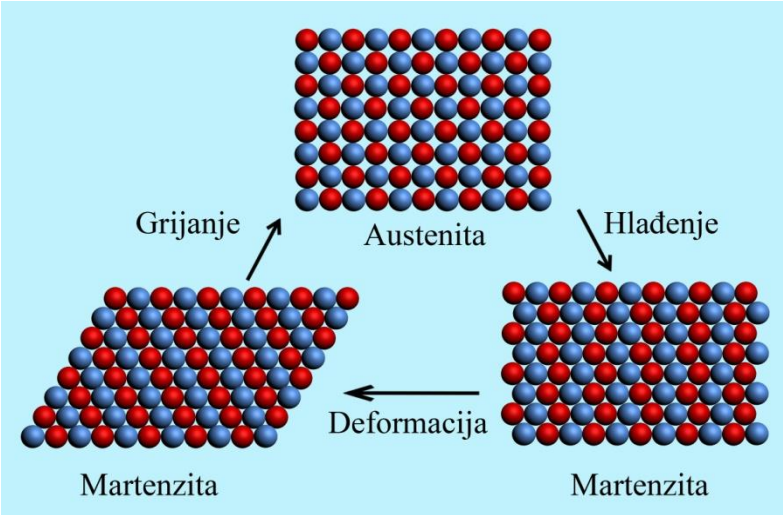
Na slici 8 je shematski prikaz temperaturne histereze i karakterističnih temperatura za martenzitnu transformaciju.




Slika 8. Shematski prikaz temperaturne histereze i temperatura karakterističnih za martenzitnu transformaciju [2]

## 2. 5. Efekt prisjetljivosti oblika

Efekt prisjetljivosti oblika se pojavljuje u legurama zahvaljujući odvijanju austenitno – martenzitne transformacije u strukturi homogene tvari. Hlađenjem austenitna legure prelazi u martezitnu strukturu u kojoj je deformabilna. Zagrijavanjem martezitne strukture, ona se vraća u prvobitni austenit. Ovaj princip rada, hlađenje i grijanje, je beskonačno ponovljiv. Na taj način se " trenira" materijal. Na slici 10 se može vidjeti mehanizam efekta pamćenja oblika [14]. Treniranjem materijala da zapamti određeni oblik u austenitnom stanju, postižemo navedeni efekt koji može biti korišten u dizajniranju uređaja poput aktuatora.



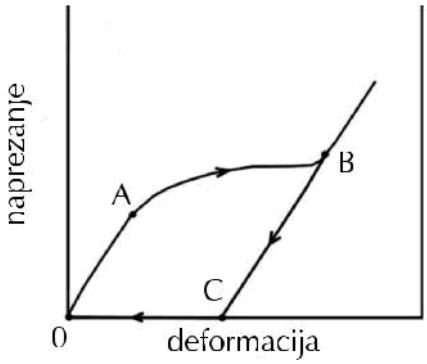

Slika 10. Mehanizam efekta pamćenja oblika [15]

2. 5. 1. Vrste efekta prisjetljivosti oblika

Razlikujemo tri vrste efekta prisjetljivosti oblika kod legura s prisjetljivosti oblika, i to jednosmjerni efekt prisjetljivosti oblika, dvosmjerni efekt prisjetljivosti oblika i višestruki efekt prisjetljivosti oblika [2].

2.5.1.1. Jednosmjerni efekt prisjetljivosti oblika

Ako uzorak legure podvrgnemo opterećenju, naprezanje dosegne neku kritičnu vrijednost u točki A (slika 11). Kad se dosegne ta kritična vrijednost, započinje transformacija iz samoprilagođavajućeg martenzita u deformacijski inducirani martenzit u točki B. Nakon prestanka naprezanja, legura zadržava oblik u točki C. Taj istegnuti dio se može oporaviti zagrijavanjem. Porastom temperature se potiče povratna fazna deformacija [2].



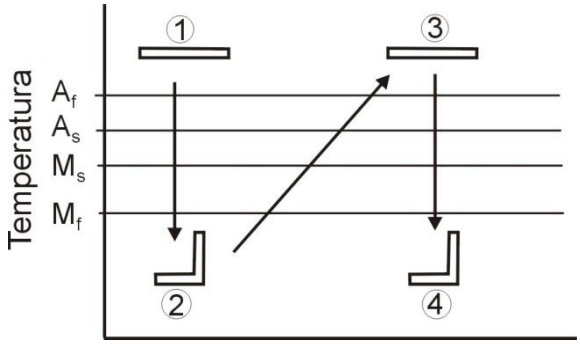

Slika 11. Dijagram naprezanje – deformacija legure s prisjetljivosti oblika [2]

2.5.1.2. Dvosmjerni efekt prisjetljivosti oblika

Kod jednosmjernog efekta, legura pamti samo oblik austenitne faze dok kod dvosmjernog ona mijenja oblik pri hlađenju i zagrijavanju. Pamti promjenu oblika između visokotemperaturnog i niskotemperaturnog područja. Početni oblik je u niskotemperaturnom području, dok visokotemperaturno područje uzrokuje novi oblik materijala i da bi ga legura zapamtila, treba ju "istrenirati" [2]. Trening legure kod dvosmjernog efekta se može se izvršiti na dva načina:

1) Termomehaničko cikliranje – legura pamti oblik visokotemperaturne i niskotemperaturne faze te promjenom temperature se mjenja i oblik
2) Stabilizacija naprezanjem induciranog martenzita - prate se precipitati γ – faze i deformacijsko polje koje nastaje ili nestaje kod promjene temperature [2].

Na slici 12 je prikazan dvosmjerni efekt prisjetljivosti oblika [2]. Položaji 1 i 3 – početni položaji; 2 i 4 – položaji nakon hlađenja.




Slika 12. Prikaz dvosmjernog efekta prisjetljivosti oblika [2]

2.5.1.3. Višestruki efekt prisjetljivosti oblika

Kako se razvijaju SMA legure, tako se razvio i ovaj efekt. Poanta ovog efekta je da nakon treninga materijal ima jedan ili više međuoblika pri povratku do početnog položaja. Otkriveno je da svi polimeri s prisjetljivosti oblika imaju ovo svojstvo [2].

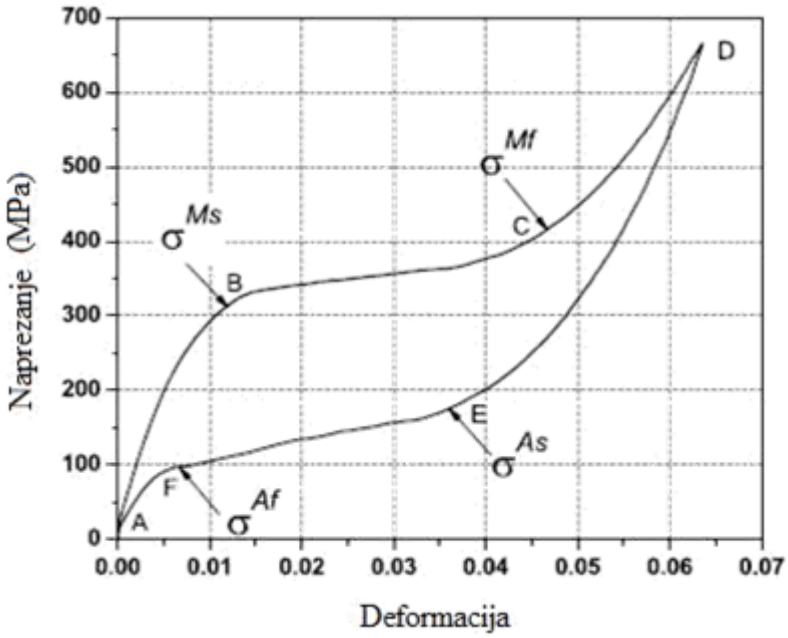
2. 5. 2. Superelastičnost, pseudoelastičnost i "rubber – like" ponašanje

Pseudoelastičnost je elastična deformacija koja nestaje kad prestane mehaničko naprezanje. Pseudoelastično naprezanje je povezano s transformacijama koje su inducirane naprezanjem. Kad se makne zaostalo naprezanje, na temperaturama iznad temperature završetka stvaranja austenita, dolazi do oporavka materijala. Pseudoelastično termomehaničko opterećenje odvija se na dovoljno visokim temperaturama na kojima se nalazi faza austenit. Pod primjenjenim opterećenjem se razvija u naprezanjem inducirani martenzit, te se na kraju opet vraća u austenitnu fazu gdje više nema martenzita [10] .
Na slici 13 prikazana je krivulja pseudoelastičnog ponašanja legura s prisjetljivosti oblika. Od točaka A do B događa se elastična deformacija. U točki B naprezanje dosegne vrijednost $\sigma_{Ms}$ koja označava početak transformacije u martenzit. Martenzitna transformacija traje dok naprezanje ne dosegne vrijednost $\sigma_{Mf}$ u točki C koja označava kraj martenzitne transformacije [10]. Kraj martenzitne transformacije karakterizira izrazita promjena nagiba krivulje koja je povezana s elastičnim opterećenjem martenzitne faze. Daljnje povećanje naprezanja ne uzrokuje transformacije već samo elastičnu deformaciju prikazanu između točaka C i D.

Rasterećenjem materijala naprezanje se smanjuje i martenzit se elastično oporavlja između točaka D i E. U točki E naprezanje dosegne vrijednost $\sigma_{As}$ koje označava početak austenitne transformacije. Kraj austenitne transformacije se događa na rubu elastičnog područja austenita u točki F, kad naprezanje dosegne vrijednost $\sigma_{Af}$. Nakon toga materijal se elastično oporavlja do točke A [10].

„Rubber – like" ponašanje legura je deformacija martenzita čiji je temelj kretanje granica dvojnika koja je veća od stvarne elastične deformacije, ali još uvijek manja od pseudoelastične deformacije [2].

Superelastičnost i efekt prisjetljivosti oblika su vrlo usko povezane pojave. Efekt prisjetljivosti oblika se javlja na temperaturama ispod $A_s$, dok se superelastičnost javlja iznad $A_f$ temperature. U temperaturnom intervalu između $A_s$ i $A_f$ može postojati i efekt prisjetljivosti oblika i superelastičnost [2].




Slika 13. Dijagram prikaza pseudoelastičnosti tipične legure s prisjetljivosti oblika [10].

## 2. 6. Vrste legura s prisjetljivosti oblika

Svaka promjena u sastavu legura s efektom prisjetljivosti oblika jako mijenja fizikalna i mehanička svojstva legura. Na mehanička svojstva nepovoljno utječe porast veličine zrna, posebice na zamornu čvrstoću. Kad se doda mala količina B, V, Zr ili Ti usitnjava se zrno, a sitnije zrno utječe i na kritične temperature faznih transformacija. Kod uporabe legura s prisjetljivosti oblika, vrlo važno svojstvo je električna otpornost s obzirom da se zagrijavanje legure najčešće odvija direktnim električnim načinom [11].

Vrste legura s efektom prisjetljivosti oblika:

- legure na bazi nikla: NiTi (nitinol), NiMnGa,
- legure na bazi bakra: Cu-Zn-X (X = Al, Si, Sn, Ga, Mn), Cu-Al-X (X = Ni, Be, Zn, Mn), Cu-Zn-Al-X (X = Ni, Mn),
- legure na bazi željeza: Fe-Mn, FePt, FeMnSi, FeCoNiTi itd;
- legure na bazi plemenitih metala: AuCd, AuAg, PtAl, PtTi, PtGa,
- tzv. "egzotične" legure: InTe, InCd, VNb [2].

Tablica 2. Mehanička i fizikalna svojstva legura s prisjetljivosti oblika [17]

| **Svojstva legura** | **CuAlNi** | **NiTi** | **CuZnAl** |
|---|---|---|---|
| Temperatura taljenja, °C | 1000-1050 | 1250 | 1020 |
| Granica razvlačenja, MPa | 400 | 580 | 80-200 |
| Vlačna čvrstoća, MPa | 500-800 | 800-1000 | 500-600 |
| Duktilnost, % | 5-7 | 54 | 15 |

| | | | |
|---|---|---|---|
| Zamorna čvrstoća ($10^6$), MPa | 350 | 350 | 270 |
| Specifična toplina, J/kg°C | 373-574 | 450-620 | 390-400 |
| Toplinska provodljivost na 20°C, W/mK | 30-75 | 8,6-18 | 84-120 |
| Entalpija transformacije, kJ/kg | 9 | 28 | 7 |
| Gustoća, kg/$m^3$ | 7100-7200 | 6400-6500 | 7540-8000 |
| Latentna toplina, J/kg | 7000-9000 | 19000-32000 | 7000-9000 |
| Električna otpornost, $10^6$/Ωm | 0,1-0,14 | 0,5-1,1 | 0,07-0,12 |
| Koeficijent toplinskog širenja, $10^{-6}$/K | 17 | 6,6-11 | 17 |
| Maksimalno naprezanje pri oporavku, MPa | 300-600 | 500-900 | 400-700 |
| Uobičajeno radno naprezanje, MPa | 70 | 100-130 | 40 |
| Maksimalno transformacijska deformacija, % pri broju ciklusa (N): | 5-6 | 6-8 | 4-6 |
| $N<10^2$ | 4 | 6-8 | 4 |
| $N<10^5$ | | 2-4(3) | |
| $N<10^7$ | | 0,5 | |
| Normalan broj toplinskih ciklusa | $>5x10^3$ | $>10^5$ | $>10^4$ |
| Youngov modul elastičnosti, GPa | 80-100 | 28-83 | 70-100 |
| Temperature transformacija promjene oblika, °C | -200 do 200 | -200 do 110 | -200 do 150 |
| Temperaturna histereza, °C | 20-40 | 2-50 | 5-20 |
| Maksimalni jednosmjerni efekt prisjetljivosti oblika, % | 6 | 7 | 4 |
| Uobičajeni dvosmjerni efekt prisjetljivosti oblika, % | 1 | 3,2 | 0,8 |
| Maksimalna temperatura pregrijanja, °C | 300 | 400 | 150 |
| Kapacitet prigušenja vibracija, % | 10-20 | 15-20 | 30-85 |
| Veličina zrna, μm | 25-100 | 1-100 | 50-150 |
| Taljenje, lijevanje i kontrola sastava | Prihvatljivo | Teško | Prihvatljivo |
| Oblikovanje (valjanje, izvlačenje) | Teško | Teško | Lako |
| Hladna deformacija | Vrlo teško | Prihvatljivo | Ograničeno |
| Strojna obradljivost | Dobra | Teška | Vrlo dobra |
| Korozijska otpornost | Dobra | Izvrsna | Prihvatljivo |

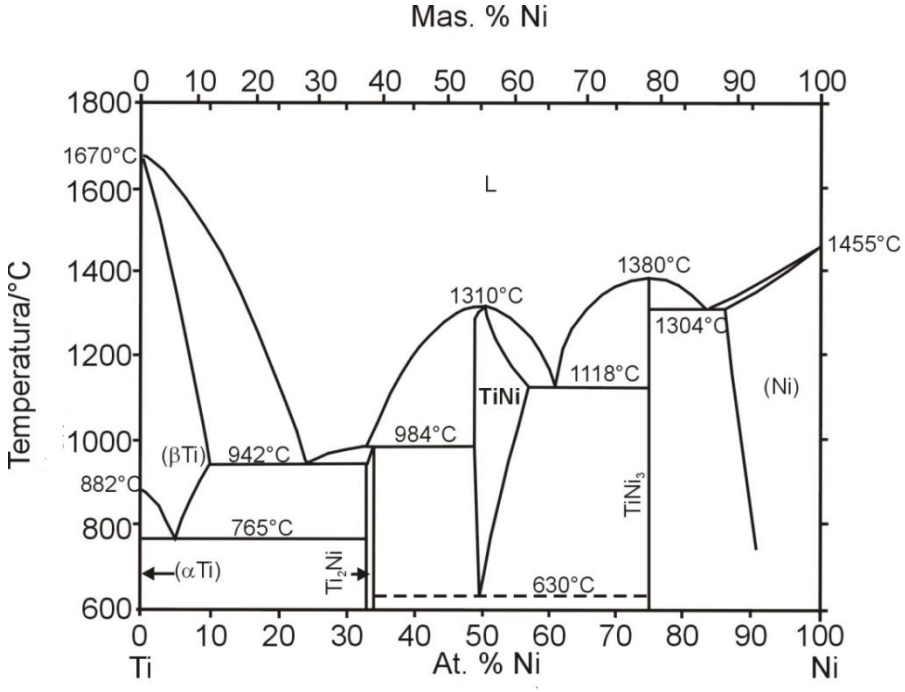
| | | | |
|---|---|---|---|
| Biološka kompatibilnost | Loša | Izvrsna | Loša |
| Omjer troškova | 1,5-20 | 10-100 | 1-10 |

2. 6. 1. Legure s prisjetljivosti oblika na bazi nikla

Dr. Buechler je 1963. je u laboratoriju "Naval Ordnance Laboratory" uočio fekt prisjetljivosti oblika na leguri NiTi.Kasnije je ova legura dobila naziv NITINOL [17]. Nitinol je najviše upotrebljavana legura s prisjetljivosti oblika jer ima jako dobra termomehanička i termoelektrična svojstva. Nitinol u odnosu na legure s prisjetljivosti oblika na bazi bakra ima veći oporavak istezanja nakon deformacije od 8 %, povoljan Youngov modul elastičnosti te bolju duktilnost, ali najveći nedostatak je visoka cijena u odnosu na druge legure [10, 17].

Temperature faznih transformacija za leguru NiTi kreću se u rasponu od -40 °C do 100 °C, ali ovise o sastavu legure. Najveći utjecaj ima udio nikla. Kemijski sastav nitinola ima približno 50 %Ti i 50 %Ni. Pri promjeni sastava za samo 0,1 at.%, temperatura faznih transformacija se može promijeniti i do 20%, pa zbog toga proizvodnja i prerada ove legure mora biti strogo kontrolirana [17].

Za razumijevanje mikrostruktura legura s prisjetljivosti oblika, te za određivanje stabilnosti pojedinih faza jako su važni fazni dijagrami. Na slici 14 prikazan je fazni dijagram Ni-Ti. Na dijagramu možemo vidjeti da visokotemperaturna faza austenita posjeduje kubičnu strukturu, koja se brzim hlađenjem transformira u martenzit [17].




Slika 14. Fazni dijagram legure NiTi s efektom prisjetljivosti oblika [17]

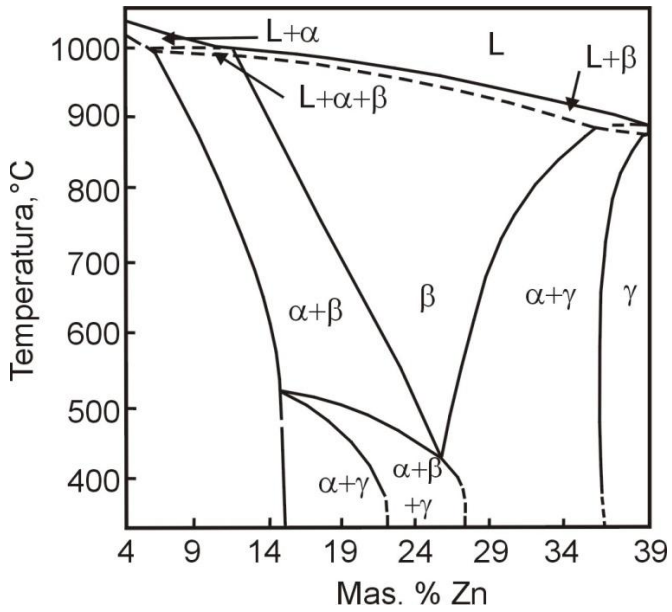
## 2. 6. 2. Legure s prisjetljivosti oblika na bazi bakra

Iako legure na bazi nikla, poput nitinola, imaju dobra svojstva efekta prisjetljivosti oblika i pseudoelastičnosti te biokompatibilnosti, legure na bazi bakra su puno jeftinije.
Legure s prisjetljivosti oblika na bazi bakra imaju jako dobru električnu i toplinsku vodljivost. Legure na bazi bakra se proizvode od jeftinih materijala.. Legure na bazi bakra pokazuju puno manju histerezu nego NiTi legure, a temperature faznih transformacija jako ovise o kemijskom sastavu. Nekad su potrebne precizne promjene kemijskog sastava od $10^{-3}$ do $10^{-4}$ at.%, da bi se mogla postići izvodljiva temperatura transformacije u rasponu od 5 °C. Najpoznatije legure s prisjetljivosti oblika na bazi bakra su CuZnAl, CuAlNi i CuAlMn [10, 18].

### 2.6.2.1. CuZnAl legura s prisjetljivosti oblika

CuZnAl je komercijalna legura. Tipični sastav ove legure je 15-30% Zn, 3-7% Al, a ostatak je bakar. Cink se primjenjuje zbog niskih troškova i široke dostupnosti na tržištu. Prednost ove legure je u tome što su jeftini resursi za njeno dobivanje. CuZnAl legure mogu pokazivati dvosmjerni mehanizam za obnavljanje oblika, ovisno o postupku treninga. Njihovi glavni nedostaci odnose se na dugoročno cikliranje na sobnoj temperaturi koja stabilizira martenzitnu fazu, povećava temperaturu transformacije i degradira prisjetljivosti oblika u inženjerskoj praksi. Struktura legure dalje se razgrađuje kada je izložena temperaturama iznad 100 °C, što je ograničavalo komercijalni uspjeh ovih legura [17].

Na slici 15 prikazan je fazni dijagram ternarne CuZnAl legure pri vertikalnom presjeku kod 6% Al. Visokotemperaturna β faza je neuređene strukture prostorno centrirane kubične rešetke, a nakon brzog hlađenja na sobnu temperaturu nastaje složena struktura koja se dalje transformira u martenzit [17].

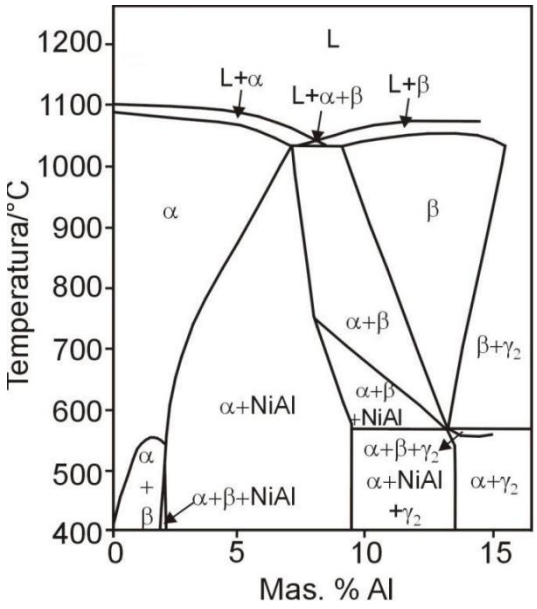



Slika 15. Ravnotežni fazni dijagram ternarne legure CuZnAl
s vertikalnim presjekom kod 6 % mas. Al [17]

Uz CuZnAl, legura CuAlNi može biti jako dobra zamjena za skupu nitinol leguru. Ove legure odlikuje jednostavnija proizvodnja u vakuumskim indukcijskim pećima, iako se može proizvesti i na druge načine kao što su metalurgija praha i tehnologija brzog skrućivanja [17].

CuAlNi legura posjeduje dobru električnu i toplinsku vodljivost, visoku temperaturnu transformaciju, dobro se oporavlja nakon djelovanja sile. Od svih legura s prisjetljivosti oblika, CuAlNi je jedina legura koja je otporna na visokotemperaturne oscilacije pa se zato koristi tamo gdje ima velikih promjena u temperaturama [19].
CuAlNi legura obično sadrži oko 4% Ni. Dodatkom više od 4% Ni, legura postaje lomljiva i smanjuje joj se temperaturna transformacija. Ova legura je vrlo krhka, ali to se može poboljšati legiranjem s drugim elementima. Legirajući elementi poput Ti, Zr, V i B poboljšavaju duktilnost i mehanička svojstva [19].

Na slici 16 prikazan je ravnotežni dijagram CuAlNi legure pri vertikalnom presjeku od 3 % mas. Ni. Iz dijagrama se može vidjeti da u ravnotežnom stanju, pri 565 °C i 11,8 % aluminija, austenitna faza sa kubičnom strukturom raspada na primarnu čvrstu α otopinu aluminija i nikla u bakru te na krhku fazu γ2 [11].



Slika 16. Ravnotežni dijagram za leguru CuAlNi
pri vertikalnom presjeku od 3% mas. Ni [11]

2.6.2.2. CuAlMn legure s prisjetljivosti oblika

CuAlMn legure s prisjetljivosti oblika imaju bolju duktilnost i lakše se oblikuju u ovisnosti o udjelu aluminija, posebno ako je udio Al manji od 18% at. Kod nižih koncentracija aluminija, oporavak oblika je također poboljšan pošto austenitna faza posjeduje niži stupanj uređenosti koji je naklonjen martenzitnoj transformaciji. Dodatkom 8 at% Mn i 17 at% Al u binarno područje legure CuAl, dovodi do bolje kontrole veličine zrna kao i sastava legure. CuAlMn legure se odlikuju velikom superelastičnom deformacijom usporedivom sa NiTi legurama. Posjeduju dvosmjerni efekt prisjetljivosti oblika i visoki kapacitet prigušenja [19].

Dodatkom nikla CuAlMn legurama uzrokuje postizanje sitnozrnate mikrostrukture i superelastičnosti pri određenim temperaturnim područjima. Orijentacija zrna također utječe na ponašanje prisjetljivosti oblika CuAlMn legure jer eliminira zapreke martenzitnoj transformaciji te u isto vrijeme povećava temperaturu transformacije [19].

Efekt prisjetljivosti oblika kod legura na bazi bakra je ponajviše određen količinom martenzita, a debljina pločica martenzita utječe na kapacitet prigušenja vibracija. CuAlMn legure s manjim udjelom Al i većim udjelom Mn pokazuju dobru duktilnost, efekt prisjetljivosti oblika, faznu stabilnost, optimalnu veličinu zrna te dobru hladnu obradivost
U tablica 3 su prikazana neka svojstva CuAlMn legura i ostalih SMA legura [20].

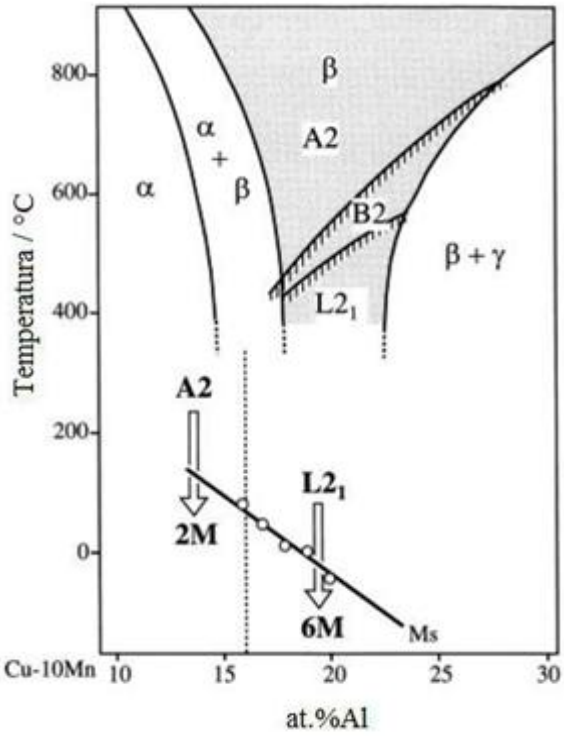
Tablica 3. Razlika u svojstvima CuAlMn legure i drugih SMA legura [20]

| | CuAlMn | TiNi | CuZnAl |
|---|---|---|---|
| Maksimalna hladna obradivost (%) | > 60 | 30 | 30 |
| Superelastično istezanje (%) | 7,5 | 8 | 2 |
| Temperaturna ovisnost superelastičnog naprezanja (MPa/°C) | 2,4 | 5,7 | - |

CuAlMn legura je pokazuju jednake, veće ili dvostruko bolje rezultate u usporedbi s drugim legurama. Ova legura pokazuje stabilniju superelastičnost pri temperaturnim promjenama jer je superelastično naprezanje manje ovisno o temperaturi u suporedbi sa nitinol legurama [17].

Legure s prisjetljivosti oblika na bazi bakra u sustavima CuZn i CuAl su ekonomične i time zanimljive za komercijalnu uporabu. Imaju dobar efekt prisjetljivosti oblika i superelastičnost u usporedbi s NiTi legurama. Odlike SMA legure na bazi bakra su: veoma su krhke, imaju nisku zamornu čvrstoću te dolazi do pojave grubog zrna i interkristalnih lomova. Da bi se poboljšala duktilnost i zamorna čvrstoća polikristalnih SMA legura na bazi bakra, potrebno je usitniti zrno [17].

Dodavanje nikla SMA legurama tipa CuAlMn je učinkovito u postizanju sitnozrnate mikrostrukture i superelastičnosti kod određenih temperaturnih područja. Mikrolegiranje CuAlMn legure s ostalim elementima dovodi do poboljšanog prisjetljivosti oblika i smanjenja
temperature transformacije. Ponašanje prisjetljivosti oblika je ovisno i o orjentaciji zrna
CuAlMn legure jer eliminira zapreke martenzitnoj transformaciji, te u isto vrijeme povisuje temperaturu transformacije [19]. Slika 17 prikazuje fazni dijagram sistema CuAlMn (10 at.% Mn) [21].




Slika 17. Vertikalni presjek faznog dijagrama sistema CuAlMn (10 at.% Mn) i martenzitnih transformacijskih temperatura [21]

2. 6. 3. Legure s prisjetljivosti oblika na bazi željeza

Legure na bazi željeza predstavljaju treću grupu legura s prisjetljivosti oblika. Ova legure s prisjetljivosti oblika imaju ekonomičnu prednost u odnosu na NiTi legure. Glavni razlozi su niske cijene legirajućih elemenata i laka proizvodnja jer se mogu iskoristiti postojeća postrojenja za prizvodnju čelika. Legure s prisjetljivosti oblika na bazi željeza su poznate i pod nazivom "čelik s prisjetljivosti oblika" a glavni primjeri su: FePt, FePd, FeMnSi, FeMn Al, FeNiC i FeNiCoTi. Legure na bazi željeza odnosno "SMA čelici" imaju manji kapacitet prisjetljivosti oblika nego legure s prisjetljivosti oblika na bakra, pokazuju veliku transformacijsku histerezu pa je manje područje uporabe ovih SMA legura.
Ove legure su ekonomski isplative samo ako je razina troškova proizvodnje "čelika s prisjetljivosti oblika"na jednakoj razini kao i proizvodnja ugljičnog čelika [22].

## 2.7. Primjena legura s prisjetljivosti oblika

SMA legure imaju široku upotrebu u svijetu. Znanstvenici stalno istražuju primjenu ovih legura u stvarnom svijetu. Zadnjih desetljeća znanstvenici razvijaju načine za pretvaranje toplinske energije u mehanički rad korištenjem legura s prisjetljivosti oblika [12].

U današnje vrijeme legure s prisjetljivosti oblika primjenjuju se najviše u području medicine, ali je primjena i u drugim industrijskim granama. U počecima razvoja ovih legura, najviše su se primjenjivale za spojnice cijevi i za prekidače, u vojnoj i zrakoplovnoj industriji. S razvitkom legura s prisjetljivosti oblika, raste proizvodnja i komercijalnost ovih legura [17].
Zbog dobrih mehaničkih svojstava, poput dobre žilavosti, koriste se kod senzora i aktuatora, ali se koriste se i u drugim granama industrije:

- biomedicinska industrija – kod izrade implantata i proteza,
- aeronautika: za filtriranje štetnih frekvencija te smanjenje šuma,
- svemirska tehnika: za razvoj antena,
- izrada satova: umetanje opruge s prisjetljivosti oblika u mehanizam satova [17].

## 2. 8. Toplinska obrada legura na bazi bakra

Najčešće korištena metoda toplinske obrade kod bakrenih legura kao što su kositrene bronce, bakreno nikalne i silicijske bronce je homogenizacija. Prvotno se legure podvrgavaju primarnoj strojnoj obradi te se potom homogeniziraju tijekom procesa deformacije i žarenja. Primjena homogenizacije na gotovim ili polugotovim tvorničkim proizvodima je rijetko potrebna. Procesom homogenizacije se mijenjaju mehanička svojstva, vlačna čvrstoća, tvrdoća i granica razvlačenja se usporeno smanjuju, a produženje do loma se poveća.

Primjeri temperatura homogenizacije legura na bazi bakra su:

- Šipke legure CuNiCr – na temperaturama od 1040 do 1065 °C u trajanju od 4 do 9 sati – da bi se sprječile pukotine.
- Fosforne bronce (8 i 10 % mas. Sn) – pri temperaturi 775 °C u trajanju 5 sati - da bi se smanjila krhkost šipki i slabova (ploča) koje će proći proces hladnog valjanja.
- Legura CuNi (udio 70 % Cu i 30 % Ni) – pri temperaturi 1000 °C u trajanju 2 sata. Pri zaštitnoj atmosferi se hladi do temperature 400 °C, nakon čega slijedi hlađenje zrakom [23].

Na SMA legurama na bazi bakra se mogu korisiti postupci:

a) Žarenje

Toplinski postupak kojim se omekšava i povećava duktilnost i žilavost metala i legura. Žarenje se provodi na obrađenim proizvodima, tijekom i nakon strojne obrade i na odljevcima. Proces se sastoji od zagrijavanja, zadržavanja i hlađenja. Prilikom žarenja važni su parametri: brzina zagrijavanja, temperatura, vrijeme držanja pri određenoj temperaturi, atmosfera i brzina hlađenja. Žarenje hladno deformiranih metala se sastoji od zagrijavanja do temperature rekristalizacije i/ ili zagrijavanju,ako je potrebno, iznad temperature rekristalizacije radi poticanja rasta zrna. Najvažnije kod žarenja su temperatura i brijeme držanja na određenoj temperaturi. Manje bitni su brzina zagrijavanja i hlađenja.
Vrlo je važan izvor i primjena topline, dizajn peći, atmosfera peći i sam oblik dijela koji se obrađuje jer sve to djeluje na završnu obradu, trošak žarenja i jednolikost dobivenih svojstava [23].

b) Žarenje radi popuštanje naprezanja

Proces se provodi da se smanji unutrašnje naprezanje koje je nastalo nekim ranijim procesima unutar materijala ili nekih njegovih dijelova, a da se ne promjenje svojstva. Popuštanja naprezanja se primjenjuje na kovanom ili lijevanom bakru i bakrenim legurama. Pri proizvodnji bakra ili bakrenih legura hladnom obradom, čvrstoća i tvrdoća se povećavaju zbog plastične deformacije. Postupci toplinskog popuštanja naprezanja se uobičajeno provode pri nižim temperaturama nego što su temperature žarenje. Toplinskim postupkom za aluminijsku broncu pri temperaturi od 565 do 650 °C postiže se najbolja otpornost na

koroziju. Toplinska obrada u području od 200 do 540 °C ne mijenja znatno vlačna ili korozijska svojstva manganske bronce [23].

c) Očvršćivanje

Očvršćivanje bakrenih se postiže toplinskim obradama:

- omekšanje kaljenjem pri visokotemperaturnom kaljenju,
- očvrsnuće s niskotemperaturnom precipitacijskom toplinskom obradom te
- očvrsnuće kaljenjem s visokih temperatura kroz martenzitni tip reakcije

Očvršćivanje kaljenjem se provodi kod aluminijskih bronci, nikal aluminijskih bronci i kod specijalnih CuZn legura. Često se na legurama koje su očvrsnute kaljenjem provodi i popuštanje da bi se poboljšala žilavost i duktilnost te smanjila tvrdoća [23].

d) Precipitacijsko očvršćivanje legura

Legure bakra koje su precipitacijski očvrsnute primjenjuju se u elektroindustriji i u proizvodnji topline. Toplinska obrada mora biti provedena na način da se osigura potrebna čvrstoća i električna provodljivost. Potrebna čvrstoća i tvrdoća ovise o učinkovitosti kaljenja u tekućem sredstvu i kontroli postupka precipitacije. Postupak precipitacijskog očvršćivanja na povišenoj temperaturi uzrokuje brže očvršćavanje od prirodnog starenja [23].

e) Očvršćivanje kaljenjem i popuštanjem

Ovaj postupak se prvenstveno koristi za aluminijsku broncu i nikal aluminijske bronce. Aluminijske bronce s 9 do 11,5% Al, kao i nikal – aluminij bronce sa 8,5 do 11,5% Al očvrsnute su kaljenjem da bi se postigla martenzitna strukutura. Kaljenjem legura s višim udjelom Al dovodi do pucanja legura, a kod legura s manjim udjelom aluminija neće se moći provesti kaljenje jer ne sadrže dovoljno visokotemperaturne β faze [23].

f) Bakar – aluminij legure (aluminijska bronca)

Aluminijske bronce se popuštaju u temperaturnom području od 565 do 675 °C. Kod izbora temperature za popuštanje, mora se paziti na to da se postignu tražena svojstva i zadovoljavajuća tvrdoća nakon kaljenja. Popuštanje se provodi 2 sata na zadanoj temperaturi. Kod masivnih ili kompleksnih komada, zagrijavanje treba biti sporo da bi se izbjeglo pucanje materijala. Nakon završetka popuštanja, aluminijske bronce je potrebno podvrgnuti brzom hlađenju (kaljenje vodom), hlađenju prskanjem ili zrakom. Sporo hlađenje u području od 565 to 275 °C može uzrokovati da se zaostala popuštena martenzitna β faza raspadne, tvoreći krhki α – β eutektoid. Ovom transformacijom, eutektoidna struktura dovodi do niza loših svojstva. Da bi se izbjegla eutektoidna strukutra, potrebno je nakon popuštanja provesti hlađenje legure na temperaturu ispod 370 °C u vremenu od 5 minuta i na temperaturu ispod 275 °C unutar 15 minuta. Nikal aluminij bronce imaju manje opasnosti od nastanka eutektoidne strukture [23].

# 3. EKSPERIMENTALNI DIO

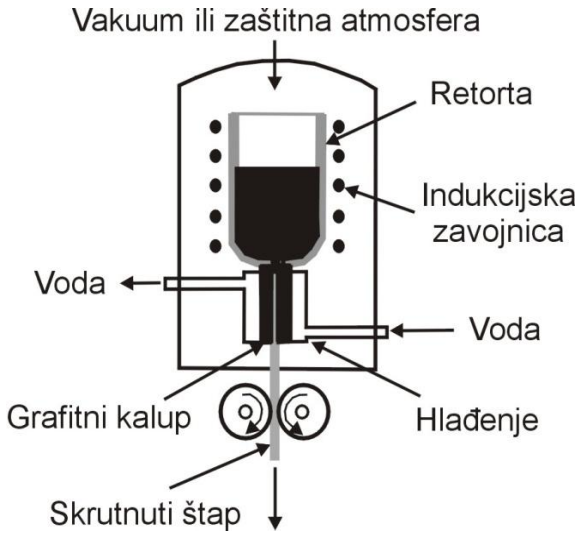
## 3. 1. Lijevanje CuAlMnNi legure

U okviru ovog diplomskog rada proizvedena i ispitivana je CuAlMnNi legura. Kemijski sastav dobivene legure prikazan je u tablici 4.

Izrada legure provedena je taljenjem metalnih komponenti (99,99 % čistoće) u vakuum indukcijskoj peći spojenoj sa uređajem za vertikalno kontinuirano lijevanje (slika 18). Postupak taljenja i lijevanja se provodio u zaštitnoj atmosferi argona. Temperatura taline iznosila je 1230°C, a brzina lijevanja iznosila je 295 mm/min. Dobiven je cilindrični štap CuAlMnNi legure promjera 8 mm, slika 19.

Tablica 4. Kemijski sastav istraživane CuAlMnNi legure [mas. %]:

| Element | Cu | Al | Mn | Ni |
|---|---|---|---|---|
| Mas. % | 82 | 13 | 2,5 | 2,5 |




Slika 18. Shematski prikaz postrojenja za kontinuirano vertikalno lijevanje [17]



Slika 19. Fotografija šipke CuAlMnNi legure proizvedene kontinuiranim vertikalnim lijevanjem

### 3. 2. Toplinska obrada CuAlMnNi legure

Uzorci lijevanog stanja izrezani su na duljinu od 10 cm te je na njima provedena toplinska obrada. Toplinska obrada kaljenjem provedena je u elektrootpornim pećima. Uzorci su žareni na temperaturi 900 °C tijekom 15 minuta i potom hlađeni u vodi sobne temperature. Na slici 20 se nalazi fotografija peći za žarenje i posude za hlađenje uzoraka.




Slika 20. Fotografija peći za žarenje i posude za hlađenje uzoraka

### 3. 3. Metalografska priprema uzoraka

Uzorci šipke CuAlMnNi legure u lijevanom i kaljenom stanju odrezani su na dimenzije Ø 8 mm x 10 mm kako bi se mogli ispravno pripremiti za mikrostrukturnu analizu. Uzorci su najprije uloženi u vodljivu karbonsku masu Conductomet postupkom vrućeg prešanja pod visokom temperaturom i tlakom pomoću uređaja Buehler Simplimet 1000, slika 21.




Slika 21. Fotografija uređaja Buehler Simplimet 1000

Nakon što su uzorci uloženi u vodljivu karbonsku masu Conductomet postupkom vrućeg prešanja, uzorci su potom brušeni i polirani na uređaju Buheler „Phoenix Beta“. Brušenje se provodilo brusnim papirima različite gradacije (240, 400, 600, 800, 1000 i 1200) uz konstantno hlađenje i ispiranje s vodom. Na svakoj navedenoj gradaciji uzoraka se brusio 2 minute pri brzini od 150 okreta/ minuti i opterećenju od 20 N, nakon čega su uzorci temeljito ispirani pod mlazom vode. Napredak tijekom brušenja uzoraka se kontrolirao optičkim mikroskopom. Nakon brušenja, uzorci su polirani na istom uređaju s posebnom tkaninom – filcom (mikrovlaknima) i vodenom suspenzijom $Al_2O_3$. Poliranje se provodilo u trajanju od 5 minuta pri brzini od 150 okreta/minuti i opterećenju od 20 N. Tijekom poliranja uzorci se zalijevaju vodenom suspenzijom $Al_2O_3$. Poliranjem se u potpunosti eliminiraju risevi i ogrebotine po površini uzorka te se dobije zrcalan izgled površine uzorka. U tablici 5 navedeni su parametri brušenja i poliranja uzoraka.

Nakon poliranja provedeno je nagrizanje uzoraka. Nagrizanje se provodilo otopinom 5,0 g $FeCl_3$ + 96 ml metanola + 20 mL HCl u vremenu od pet sekundi. Nagrizanje se provodilo kako bi se istaknule granice zrna, odnosno mikrostruktura poliranih uzoraka.

Nagriženi uzorci su ispirani u etilnom alkoholu i sušeni izvorom vrućeg zraka. Potom su uzorci promatrani optičkim mikroskopom.

Tablica 5. Parametri brušenja i poliranja uzoraka

| Podloga | Granulacija | Vrijeme, min | Sila, N | Brzina rotacije, okr/ min | Medij |
|---|---|---|---|---|---|
| Si – C papir | 240, 400, 600, 800, 1000, 1200 | 2 | 20 | 150 | Voda |
| Tkanina za poliranje | Tkanina („filc“) | 5 | 20 | 150 | Voda + $Al_2O_3$ |

### 3.4. Optička mikroskopija uzoraka

Optički mikroskop je uređaj koji se sastoji od jedne ili više leća i pomoću njih i izvora svjetla se može vidjeti uvećana slika promatranog predmeta. Cilj optičke mikroskopije uzoraka je da se dobije uvećana slika površine uzorka na kojoj dalje mogu odrediti nesavršenosti, kao i različite faze. Dobivena slika se može snimiti uz pomoć digitalne kamere i računalnog programa na računalo. Kod najnovijih modernih optičkih mikroskopa može se postići maksimalno povećanje 1000x. U metalografiji se najčešće koristi povećanje 300 – 800 puta. Optičkim mikroskopom se mogu proučavati fazne granice, greške u mikrostrukturi materijala, nečistoće, razni uključci, faze nastale hlađenjem materijala. Pri ispitivanju legure CuAlMnNi, tj. pri izradi snimaka korištena su povećanja : 15x, 50x, 100x, 200x, 500x.

Snimke površine legure CuAlMnNi u lijevanom i kaljenom stanju su snimanje pri povećanju 15x, dok pri ostalim povećanjima su rađene snimke uzoraka na 2 različite pozicije - rub i sredina. Na slici 22 se nalazi optički svjetlosni mikroskop Olympus GX 51 koji je korišten pri izradi snimaka.



Slika 22. Fotografija optičkog mirkoskopa Olympus GX 51

### 3. 5. Pretražna elektronska mikroskopija

Pretražni/ rasterski/ skenirajući elektronski mikroskop (SEM) je uređaj kojim se pomoću uskog snopa elektrona, dobiva uvid u mikrostrukuturu promatranog uzorka pri vrlo velikim povećanjima.

Prvi rad na temu SEM-a objavio je Max Knoll 1935. godine, a 1942. Zworykin, Hiller i Snyder konstruiraju prvi SEM. Razlučivost ovog mikroskopa iznosila je 50 nm pri povećanju 8000x. Početkom 60.godina prošlog stoljeća, konstruirani su prvi komercijalni instrumenti. Jedni od vodećih proizvođača SEM mikroskopa su Japan Electron Optics Laboratory (JEOL) i Philips Electron Optics. [24]

U unutrašnjosti SEM-a se nalaze komora gdje se na nosač stavlja uzorak i emisijska komora u kojoj se nalazi katoda i ona služi kao izvor elektrona. Mikroskop radi tako da se u komoru sa nosačem stavlja uzorak, potom se ta komora zatvara i vakuumira. Vakuumiranje se provodi da bi se elektronima oslobodio put do uzorka. Katoda je izrađena najčešće od wolframove žice. Prolaskom struje kroz katodu, katoda se zagrijava do 2800 K i drži na vrlo negativnom potencijalu u odnosu na anodu i ostatak mikroskopa. Iz emisijske komore se sa katode emitira pobuđeni snop elektrona koji preko magnetskih leća dolazi na površinu promatranog uzorka.

Za dobivanje slike i provođenje SEM analize koriste se razni efekti nastali prilikom udara elektrona u površinu uzorka. Pretražni elektronski mikroskop može koristiti slijedeće osnovne tipove detektora:

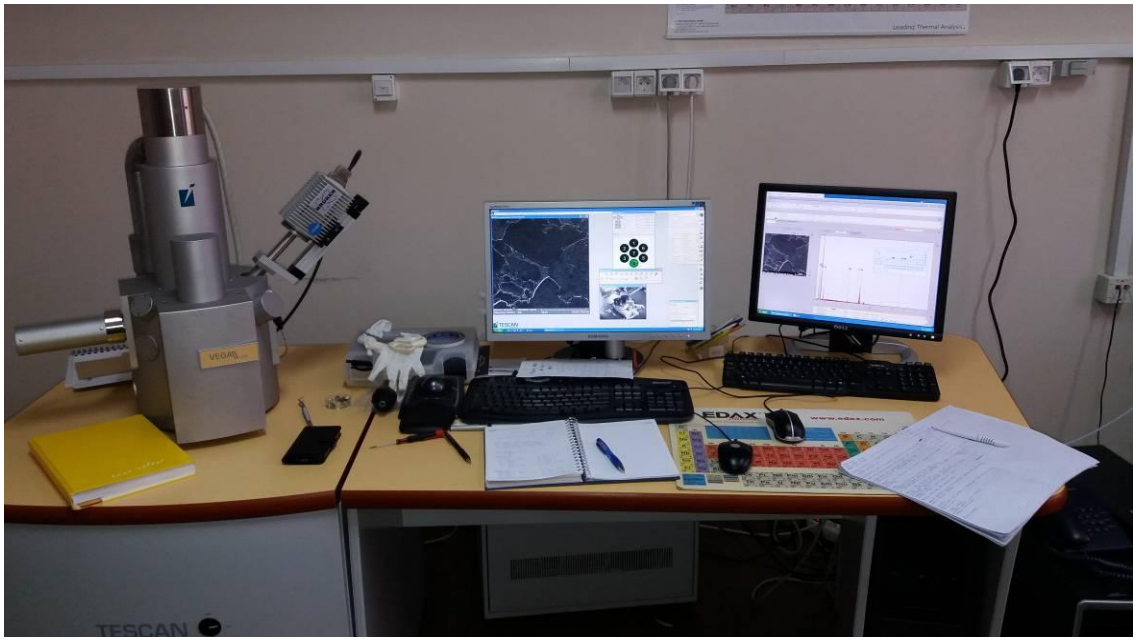
1) SE (engl. Secondary Electron) – detektor sekundarnih elektrona,
2) BSE (engl. Back Scatter Electron) – detektor povratnog raspršenja,

3) EDS (engl. Energy Disperssive Spectrometer) – energijsko disperzijski spektrometar.

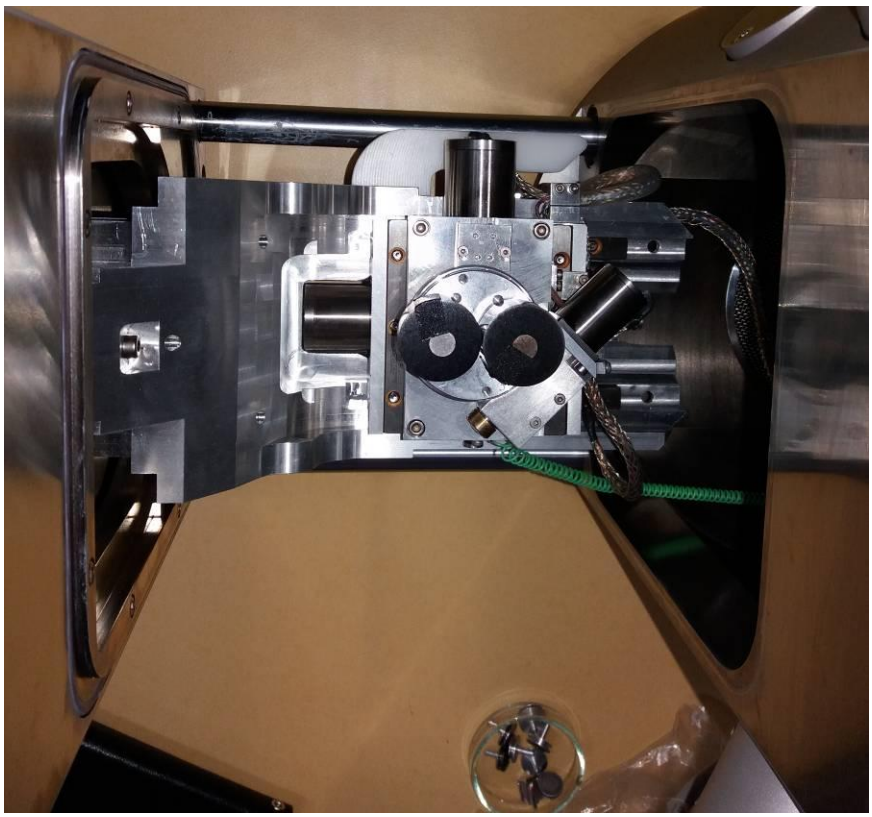
Odbijene elektrone iz elektronskog snopa mikroskopa nastale prilikom sudara s atomskom jezgrom atoma koji grade uzorak nazivamo elektroni povratnog raspršenja ili BSE. Takve elektrone detektiramo pomoću detektora povratnog raspršenja. Mikrosnimak uzorka se pomoću BSE detektora prikazuje u nijansama sive boje koje odgovaraju atomskim težinama atoma koji grade uzorak [25].

Izbijene elektrone iz elektronskog omotača atoma uzorka nastale u trenutku sudara snopa elektrona i uzorka nazivamo sekundarni elektroni (SE). SE detektor je posebno pogodan za proučavanje morfologije s obzirom da prikazuje površinu uzorka u velikoj rezoluciji. Nakon izbijanja elektrona iz elektronskog omotača atoma ostaje prazno mjesto. Prazno mjesto se zatim popuni elektronom iz druge elektronske ljuske više energije. Pri tom se emitira jedan kvant energije (kvant zračenja) ili X-zraka prilikom skoka elektrona.

Svaki kemijski element ima karakterističnu energiju nastalog zračenja te EDS detektor detektira ovu vrstu zračenja. Elektronskim snopom mikroskopa mogu se detektirati nastale X-zrake i na temelju toga može se odrediti kemijski sastav uzorka pomoću EDS detektora [25]. Karakterizacija istraživane CuAlMnNi legure provedena je pri različitim povećanjima od 500 do 5000x (na dvije pozicije) na pretražnom elektronskom mikroskopu TESCAN VEGA 5136 MM (slika 23). Na istom mikroskopu je provedena i fraktografska analiza prijelomnih površina nakon ispitivanja mehaničkih svojstava. Na slici 24 prikazan je nosač s uzorcima.




Slika 23. Fotografija pretražnog elektronskog mikroskopa TESCAN VEGA 5136 MM opremljenog s energetsko disperzivnim spektrometrom (EDS)



Slika 24. Nosač s uzorcima

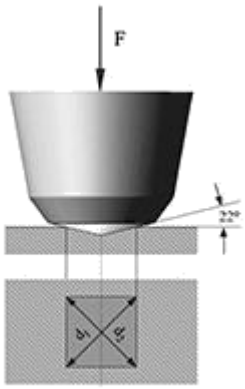
### 3. 6. Mjerenje tvrdoće

Tvdoća je svojstvo materijala da se odupre prodiranju nekog stranog tijela u njegovu površinu. Metoda ispitivanja tvrdoće je jedna od najčešćih metoda mjerenja materijala. Ova tehnika se lako i brzo provodi. Na temelju rezultata mjerenja tvrdoće, mogu se proučavati i druga mehanička svojstva poput otpornosti na abraziju i vlačne čvrstoće.
Dvije su grupe metoda mjerenja tvrdoće :

1) Statičke metode – metoda po Brinellu, Vickersu i Rockwellu
2) Dinamičke metode – Poldi i Shore

Za mjerenje tvrdoće u ovom diplomskom radu korištena je metoda po Vickersu. Princip rada Vickersove metode sastoji se u tome da se penetrator koji je u obliku četverostrane istrostranične dijamantne piramide vršnog kuta od 136 º utiskuje u proučavane uzorke, slika 25. Pod tim kutem utiskivanja penetratora dobivaju se vrijednosti tvrdoće koji ne ovise o sili koja je uložena. Metoda se koristi za mjerenje tvrdih i mekih materijala.

U okviru ovog diplomskog rada, tvrdoća je mjerena na uzorcima u lijevanom i kaljenom stanju. Mjerenja su rađena na 5 različitih mjesta na svakom uzorku pri opterećenju od 20 N.




Slika 25. Shematski prikaz dijamantnog penetratora u obliku piramide (Vickersova metoda) [26]

# 4. REZULTATI I RASPRAVA

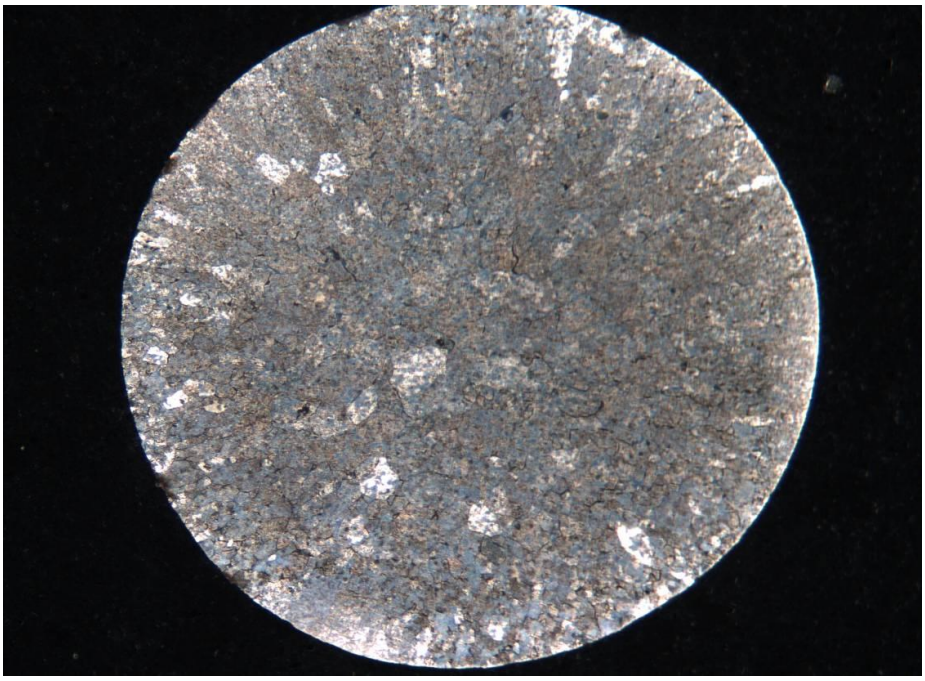
## 4. 1. Utjecaj toplinske obrade na mikrostrukturu CuAlMnNi legure

### 4. 1. 1. Rezultati optičke mikroskopije

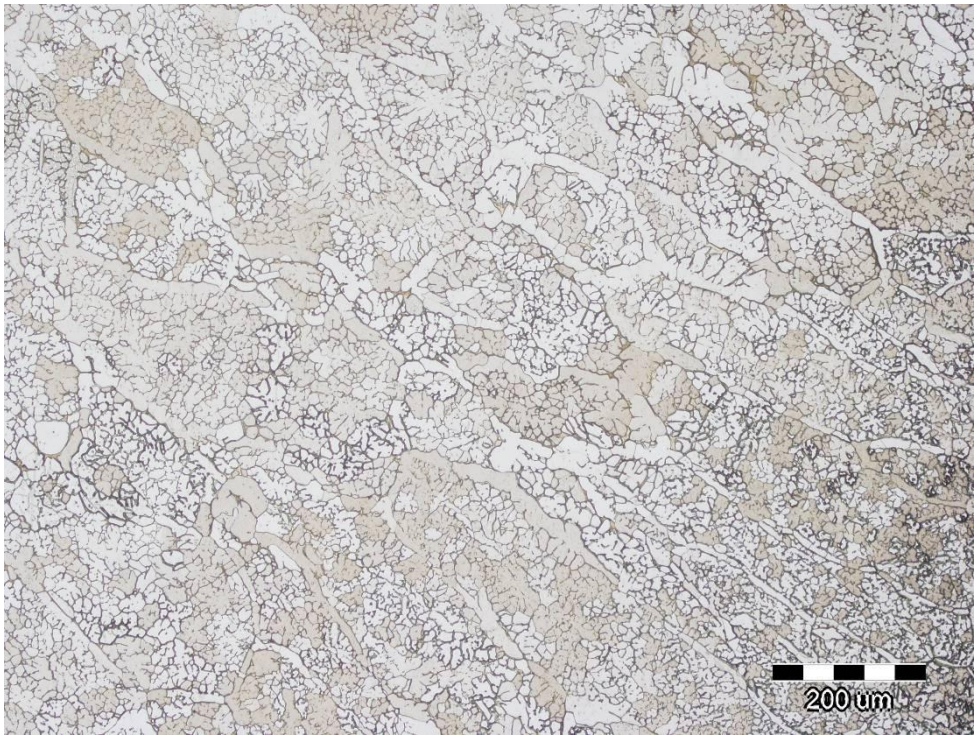
Na slikama 26 – 28 i 29 - 31 prikazane su optičke mikrografije CuAlMnNi legure u lijevanom i kaljenom stanju (900 °C/15 min/$H_2O$. Svakom stanju priložene su mikrografije dvije različite pozicije – sredina i rub. Rezultati su prikazani pri povećanjima od 100x i 200x.

Na slikama optičke mikroskopije lijevanog stanja vidljiva je dvofazna mikrostruktura. Mikrostruktura je karakteristična za α+β faze što je vidljivo u uzorcima lijevanog i kaljenog stanja. Prema literaturi [27] preduvijet da bi se nakon kaljenja dobila martenzitna mikrostruktura legura mora biti u β-faznom području. Poznato je da su jednofazna zrna bitan uvijet za prisutnost pseudoelastičnog ponašanja u legurama na bazi bakra. Stoga je potrebno eliminirati α fazu iz mikrostrukture da bi se dobila željena monofazna struktura (tj. mikrostruktura koja bi se trebala sastojati samo od β faze). Navedeno se može postići odgovarajućim postupkom toplinske obrade.

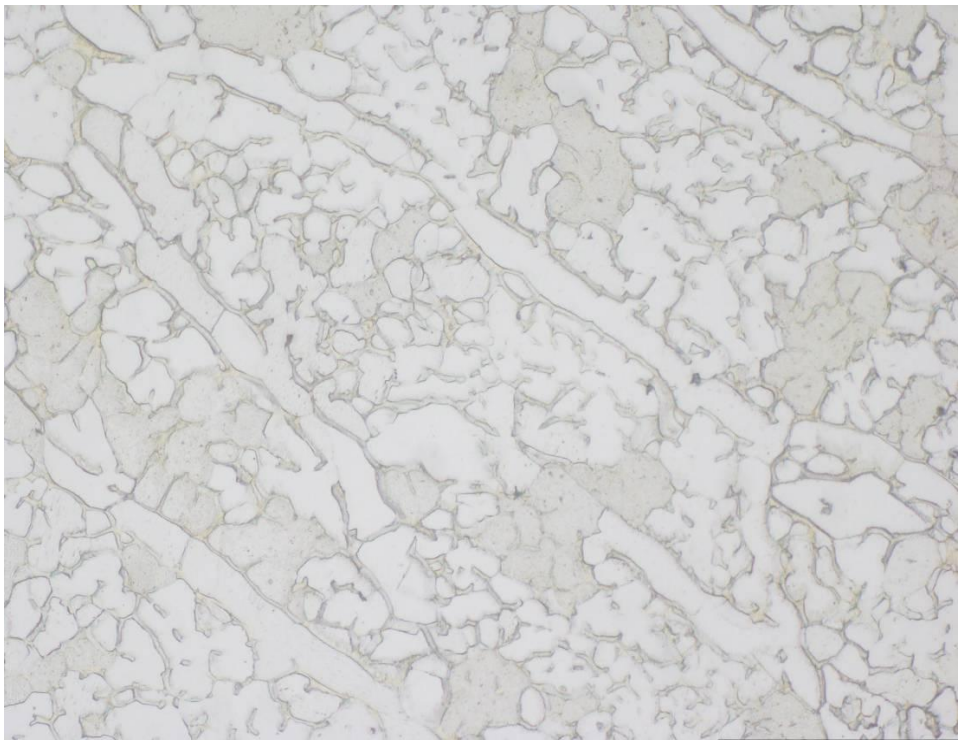
Postoji i vidljiva promjena u veličini zrna. Naime, veličina zrna CuAlMnNi legure nakon kaljenja je puno veća nego kod lijevanog uzorka. R. Dasgupta et all [28] proučavali su leguru 81Cu-12Al-5Mn-2Ni (mas.%) kod koje su primjetili da homogenizacija na 200 °C ne utječe puno na veličinu zrna u odnosu na lijevano stanje. Međutim, homogenizacija na 600 °C značajno je povećavala veličinu zrna u većini istraživanih legura. Kaljeni uzorci na 920 °C također su pokazivali značajno povećanje zrna u mikrostrukturi vjerojatno zbog zagrijavanja na 920 °C prije kaljenja [28].



Slika 26. Optičke mikrofotografije CuAlMnNi legure u lijevanom stanju pri povećanju 15x

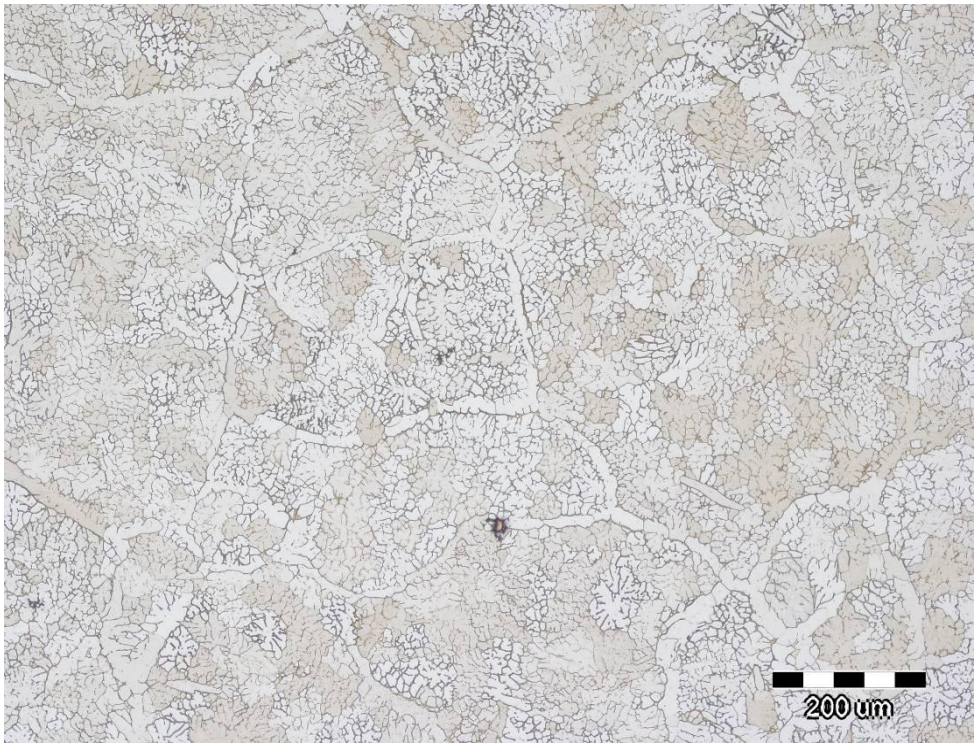



a)

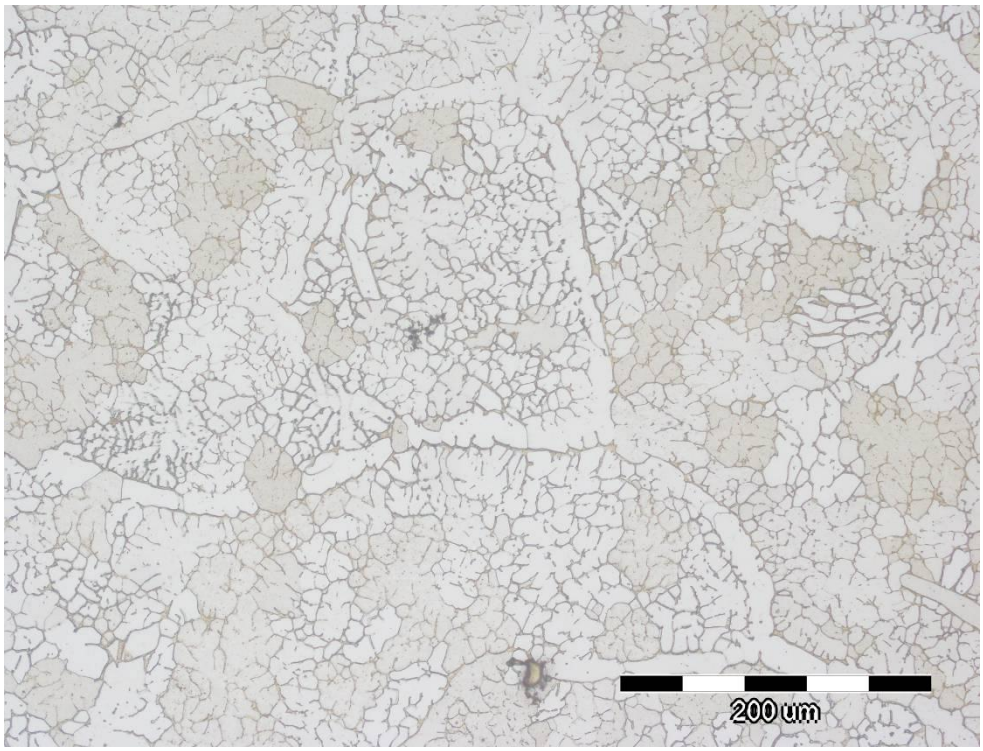


b)

Slika 27. Optičke mikrofotografije CuAlMnNi legure u lijevanom stanju pri povećanjima a) 100x; b) 200x – pozicija 1 (rub)

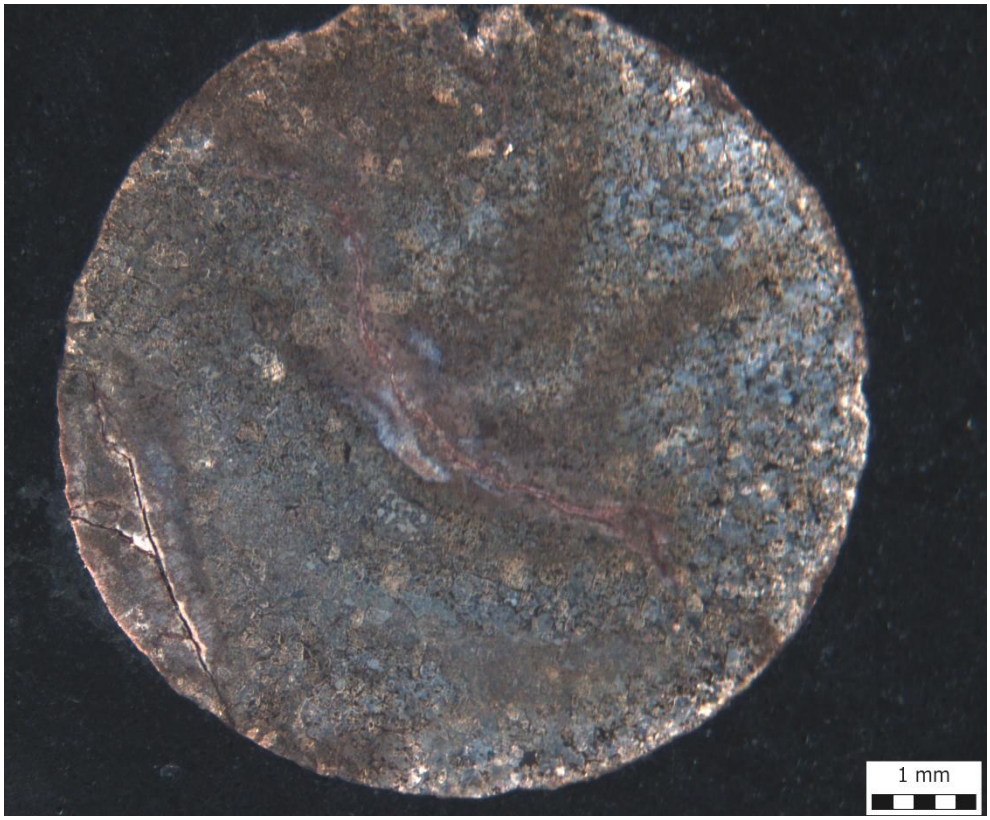



a)

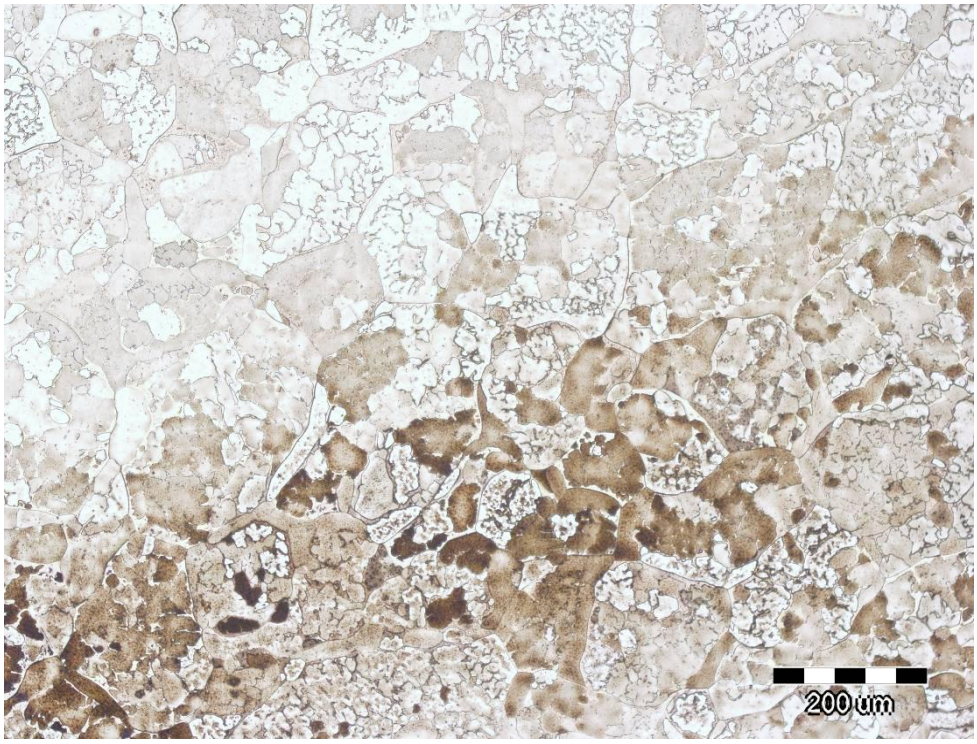



b)

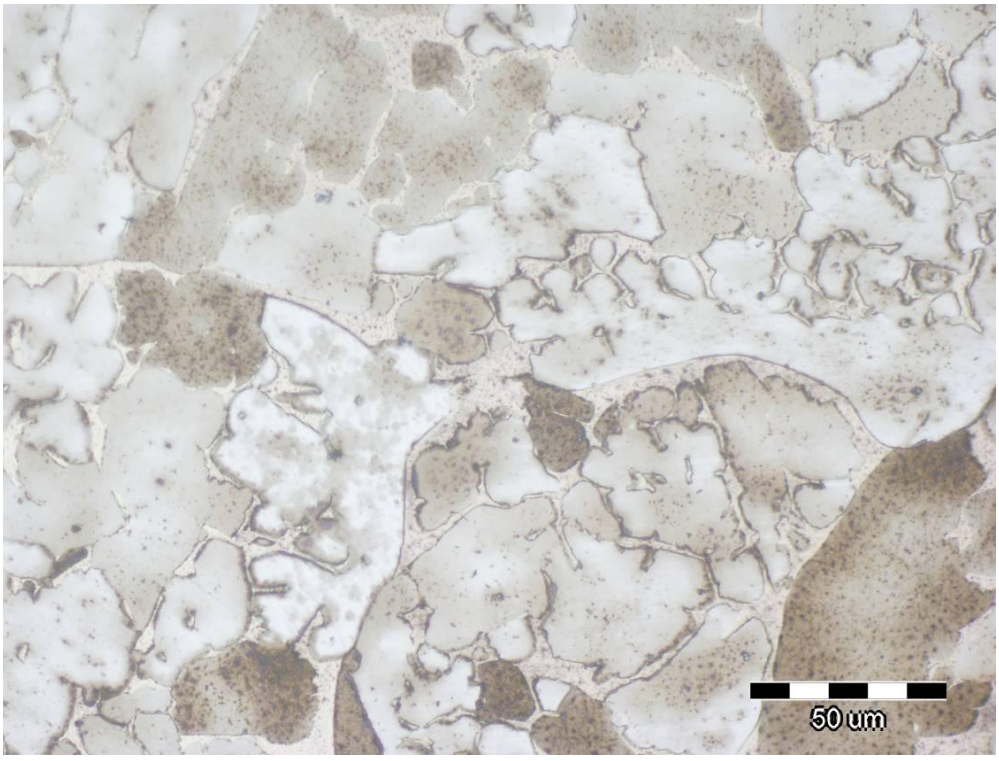
Slika 28. Optičke mikrofotografije CuAlMnNi legure u lijevanom stanju pri povećanjima a) 100x; b) 200x – pozicija 2 (sredina)




Slika 29. Optička mikrografija CuAlMnNi legure u kaljenom stanju (900 °C/15 min/$H_2O$) pri povećanju 15x

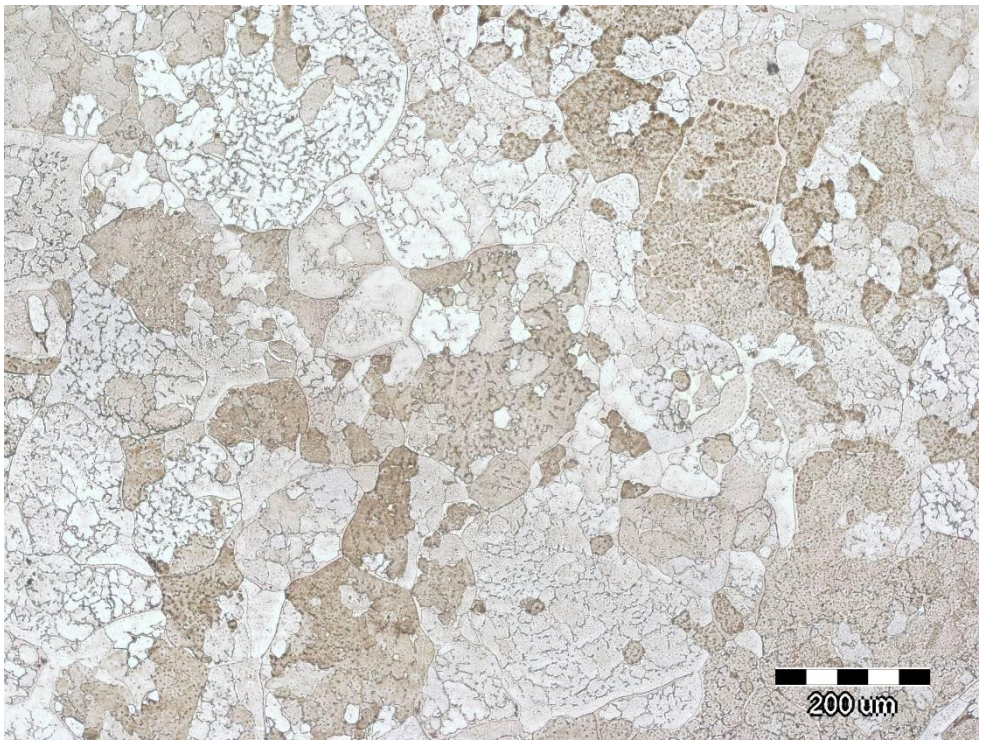



a)

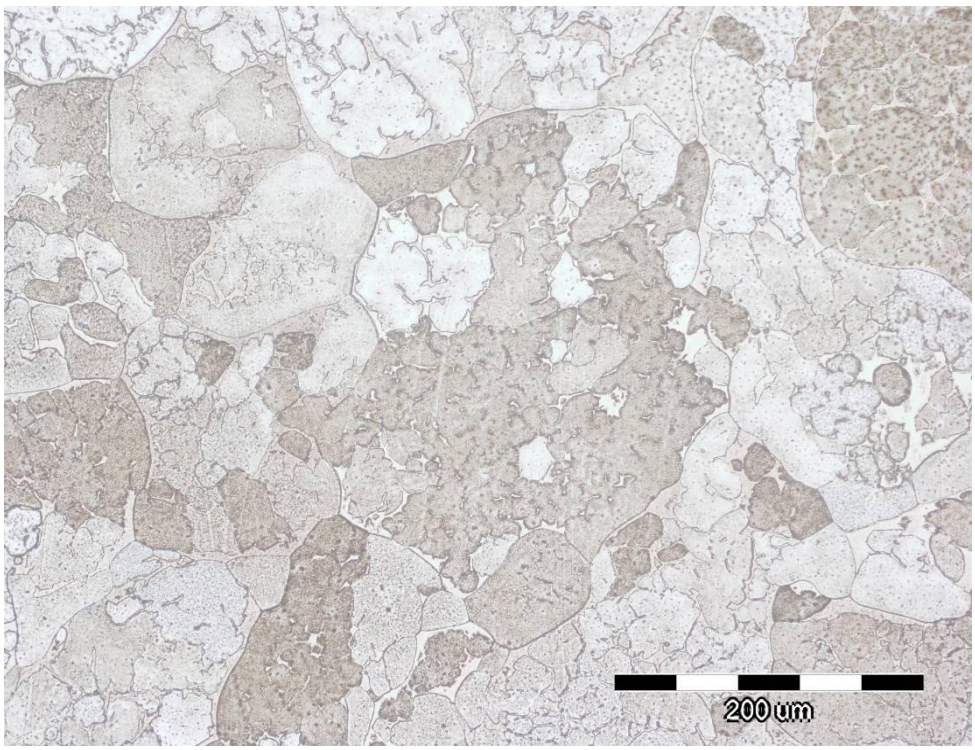



b)

Slika 30. Optičke mikrofotografije CuAlMnNi legure u kaljenom stanju (900 °C/15 min/$H_2O$) pri povećanjima
a) 100x; b) 200x – pozicija 1 (rub)




a)




b)

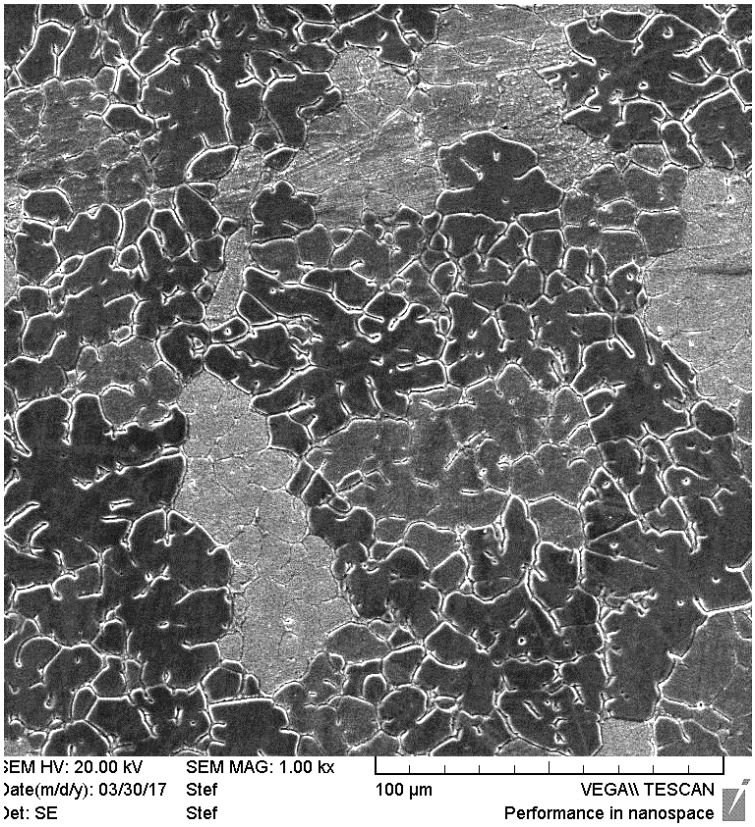
Slika 31. Optičke mikrofotografije CuAlMnNi legure u kaljenom stanju (900 °C/15 min/$H_2O$) pri povećanjima a) 100x; b) 200x – pozicija 2 (sredina)

### 4.1.2. Rezultati pretražne elektronske mikroskopije

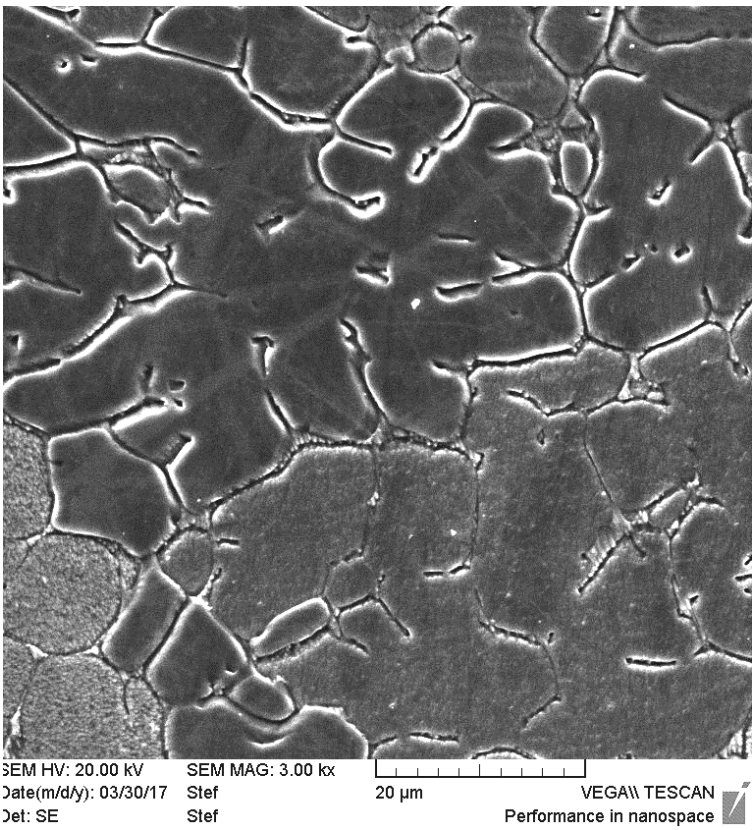
Mikrostrukturne promjene zamjećene optičkom mikroskopijom, detaljno su analizirane pretražnom elektronskom mikorskopijom. Provedena je SEM analiza uzoraka lijevanog i kaljenog stanja, a mikrografije SEM-a CuAlMnNi legure u lijevanom i kaljenom stanju (900 °C/15 min/$H_2O$), prikazane su na slikama 32, 34, 36 i 38.

Potvrđeno je da se mikrostruktura sastoji od dvije faze (α + β) na svim pozicijama i u svim uzorcima, lijevanim i kaljenim na 900 °C/15 min/$H_2O$. Također, na mikrografijama uzoraka nakon kaljenja sporadično je zamijećena martenzitna mikrostruktura, slika 38. Može se zaključiti da su toplinskom obradom ispunjeni samo djelomično uvijeti koji se moraju zadovoljiti kako bi se nakon kaljenja postigla martenzitna mikrostruktura, koja je potrebna kako bi legura posjedovala efekt prisjetljivosti oblika [27, 28].

Energetsko disperzivnom spektrometrijom (EDS) potvrđene su male razlike u kemijskom sastavu za sve analizirane pozicije (slike 33, 35, 37 i 39). U lijevanom stanju sadržaj bakra je bio između 81,89 – 82,82 % , aluminija 13,85 – 14,41 %, mangana 2,15 – 2,36 %, nikla 2,92 – 3,01% (mas%). U kaljenom stanju sadržaj bakra je bio između 80,70 – 83,99 %, aluminija 12,38 – 13,92 %, mangana 2,30 – 2,58 %, nikla 3,08 – 3,94 % (mas. %). Razlike u kemijskom sastavu pokazuju prisutnost dvije faze, gdje β fazu predstavlja faza koja je osiromašena sadržajem aluminija. Navedene vrijednosti potvrđuju da je proizvedena legura s homogenim kemijskim sastavom.

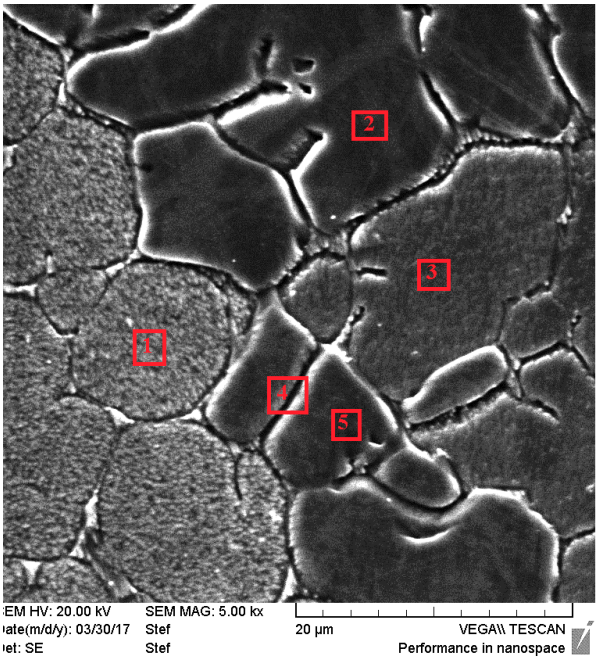



a)

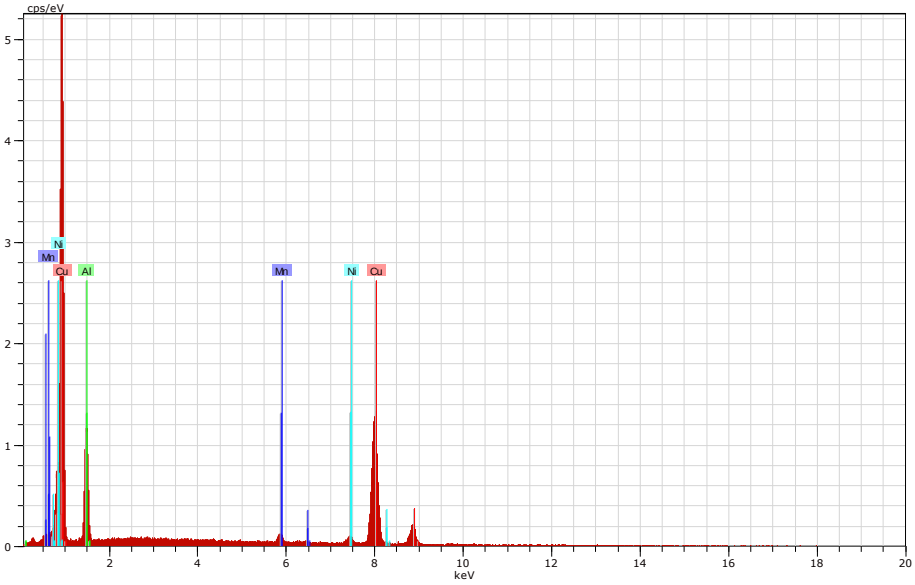



b)

Slika 32. SEM mikrografije poprečnog presjeka lijevanog stanja CuAlMnNi legure kod povećanja: a) 1000x; b) 3000x – pozicija 1




a)

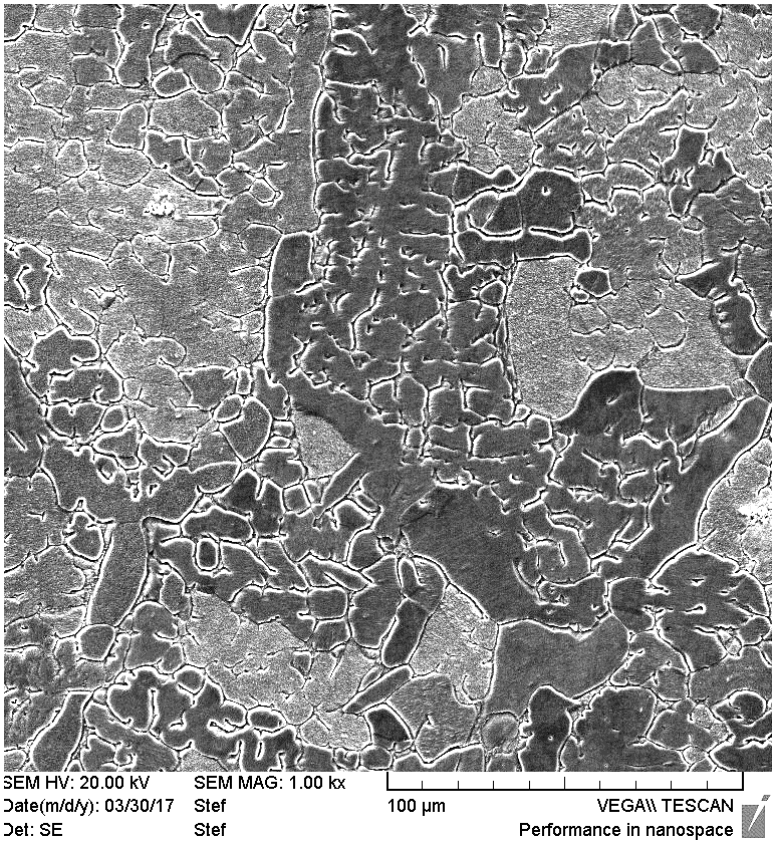



b)

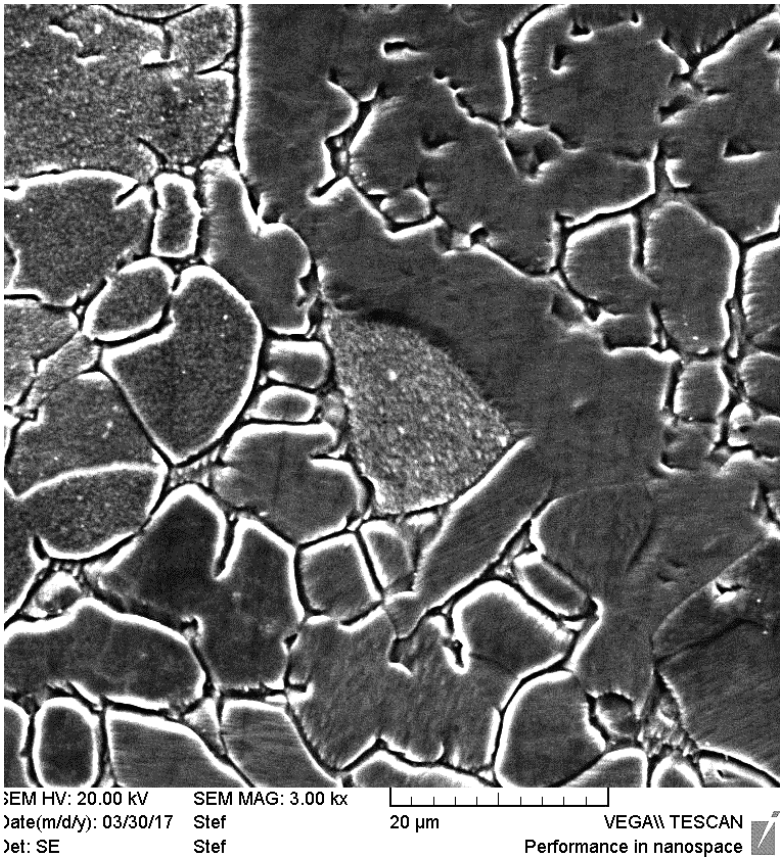
Slika 33. SEM mikrografija a) i energetsko disperzijski spektar
b) CuAlMnNi legure u lijevanom stanju pri povećanju 5000x – pozicija 1

Tablica 6. Kemijski sastav CuAlMnNi legure u lijevanom stanju pri povećanju 5000x – pozicija 1

| Označene pozicije | Kemijski sastav, mas. % | | | |
|---|---|---|---|---|
| | Cu | Al | Mn | Ni |
| 1 | 81,89 | 14,41 | 2,15 | 3,01 |
| 2 | 82,82 | 13,85 | 2,31 | 2,86 |
| 3 | 83,10 | 14,18 | 2,36 | 3,10 |
| 4 | 82,59 | 14,07 | 2,22 | 3,19 |
| 5 | 82,58 | 13,92 | 2,45 | 2,96 |

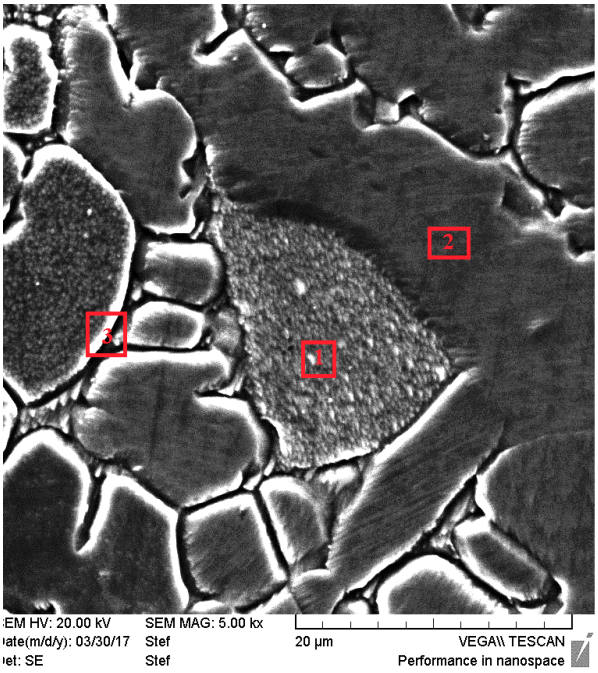



a)

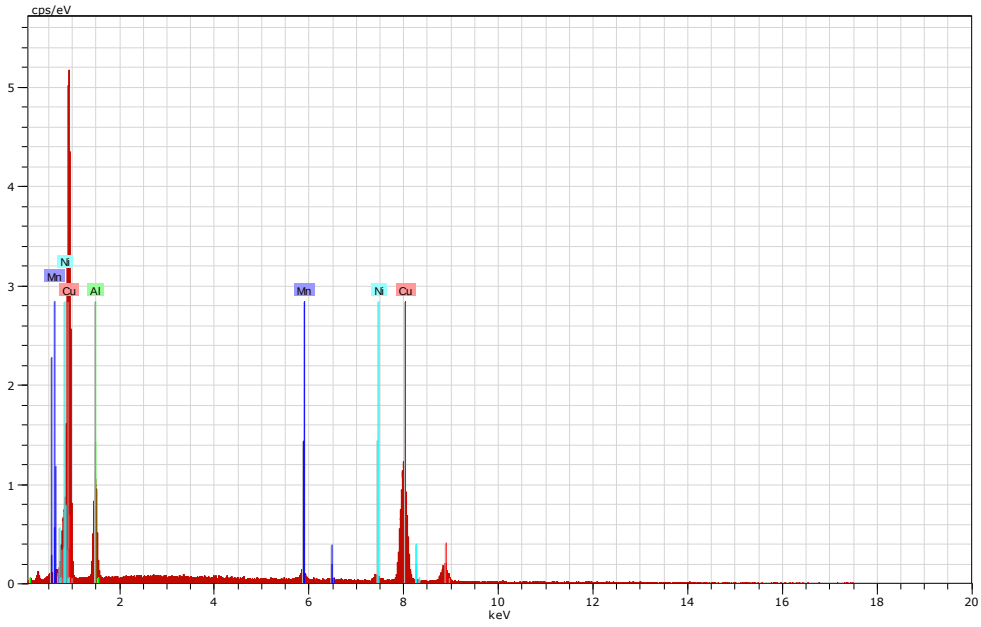



b)

Slika 34. SEM mikrografije poprečnog presjeka lijevanog stanja CuAlMnNi legure kod povećanja: a) 1000x; b) 3000x – pozicija 2




a)

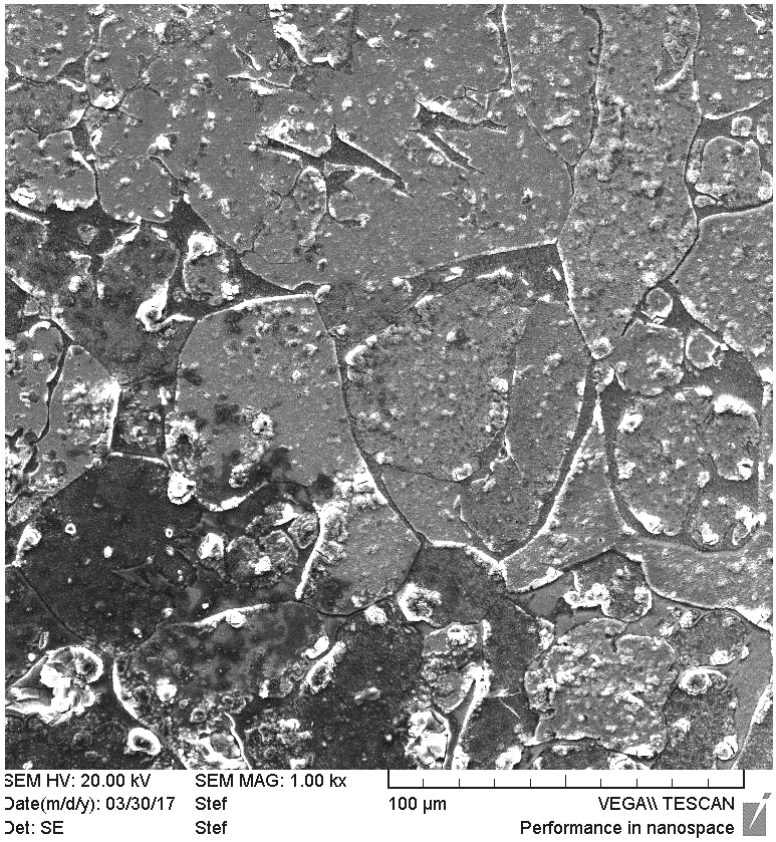



b)

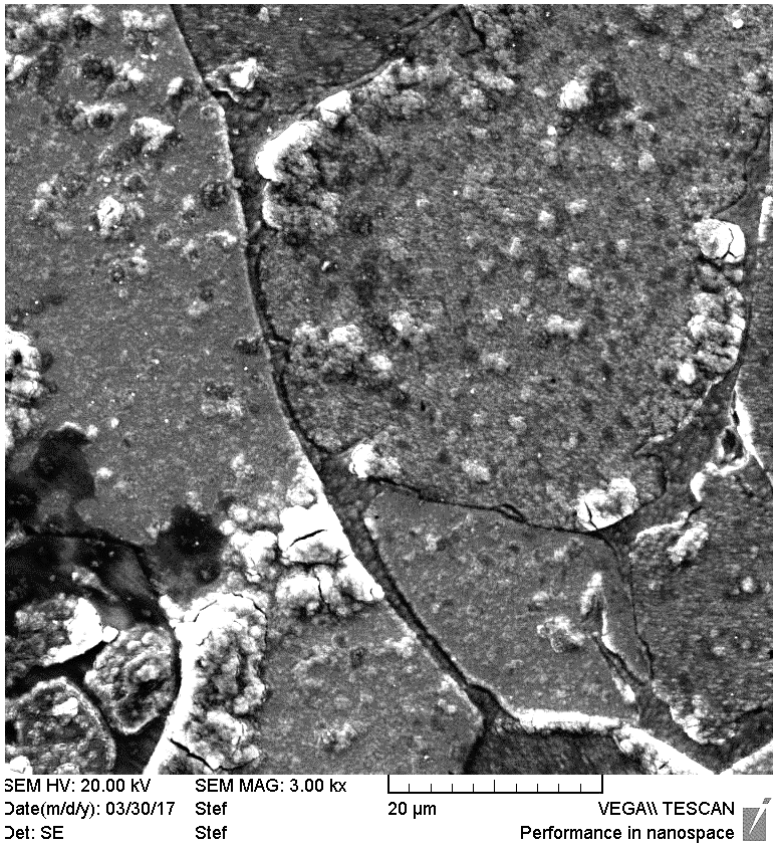
Slika 35. SEM mikrografija a) i energetsko disperzijski spektar
b) CuAlMnNi legure u lijevanom stanju pri povećanju 5000x – pozicija 2

Tablica 7. Kemijski sastav CuAlMnNi legure u lijevanom stanju pri povećanju 5000x – pozicija 2

| Označene pozicije | Kemijski sastav, mas. % | | | |
|---|---|---|---|---|
| | Cu | Al | Mn | Ni |
| 1 | 82,96 | 13,82 | 2,50 | 2,90 |
| 2 | 82,19 | 13,85 | 2,62 | 3,10 |
| 3 | 80,64 | 13,86 | 2,33 | 2,62 |

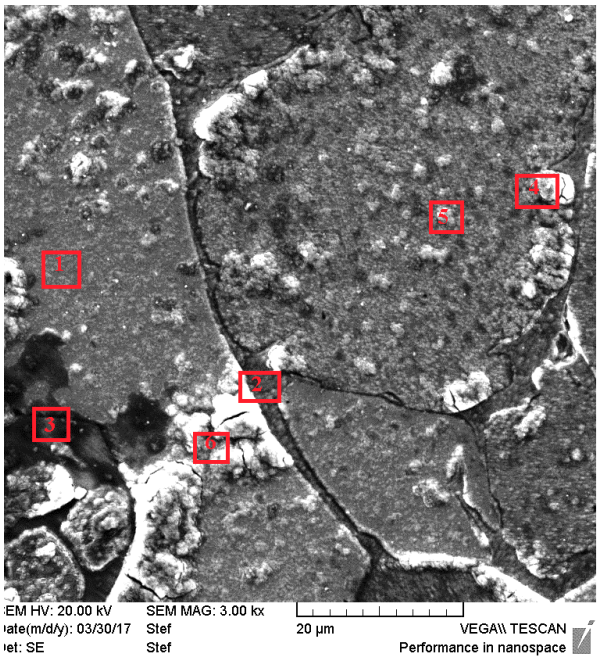



a)

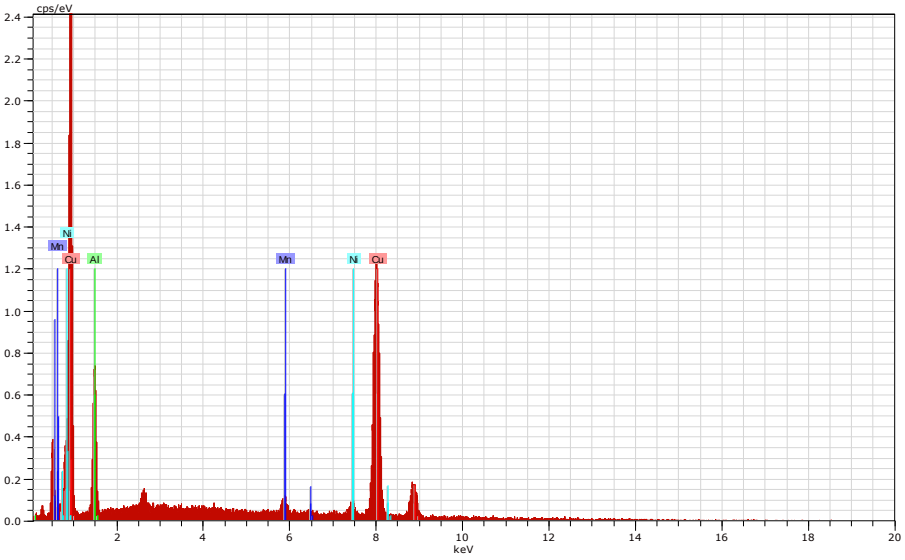



b)

Slika. 36. SEM mikrografije poprečnog presjeka kaljenjog stanja CuAlMnNi legure (900 °C/15 min/$H_2O$) kod povećanja: a) 1000x; b) 3000x – pozicija 1




a)

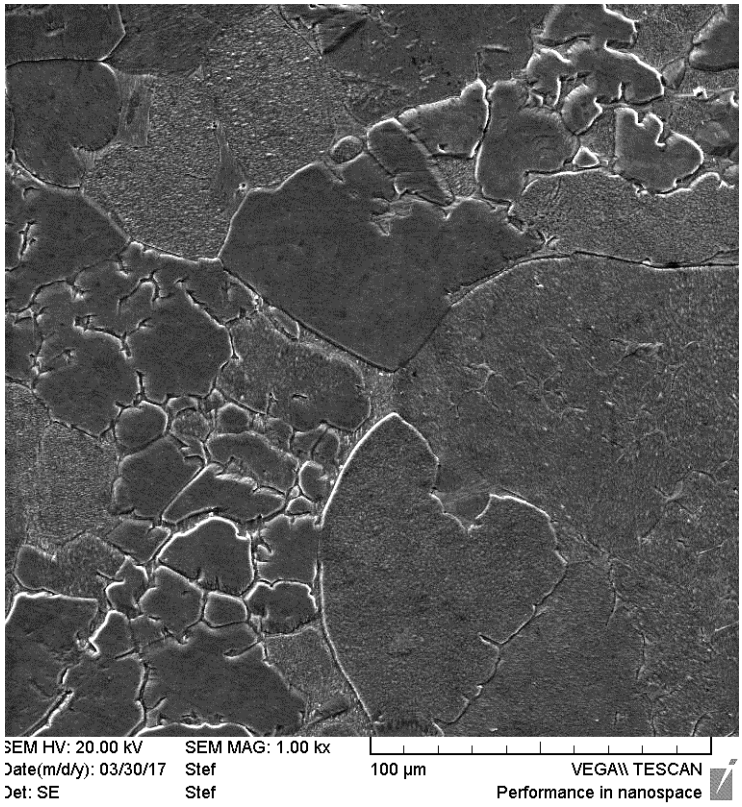



b)

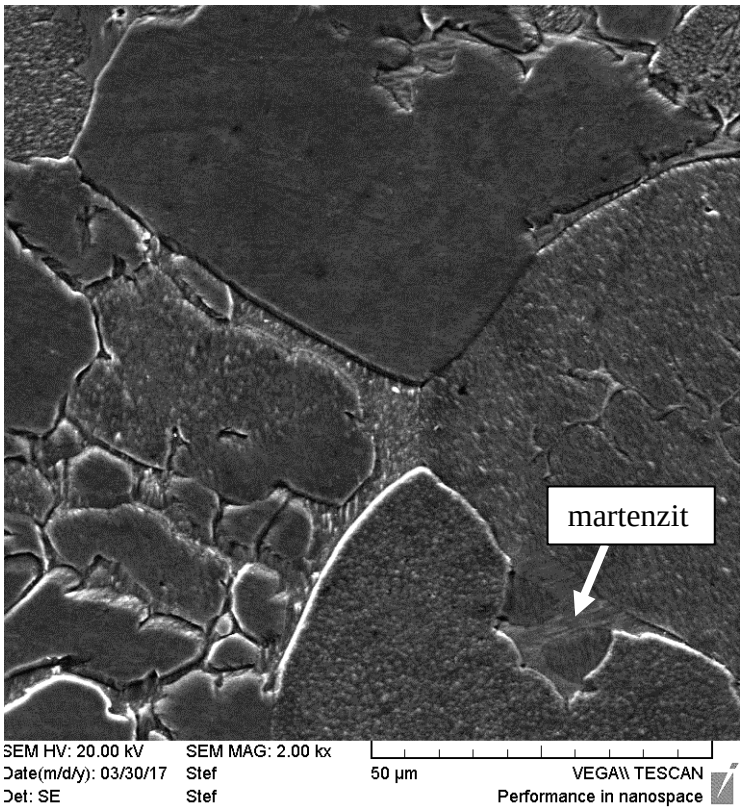
Slika 37. SEM mikrografija a) energetsko disperzijski spektar b) CuAlMnNi legure u kaljenom stanju (900 °C/15 min/$H_2O$) – pozicija 1

Tablica 8. Kemijski sastav CuAlMnNi legure u kaljenom stanju (900 °C/15 min /$H_2O$) na poziciji 1

| Označene pozicije | | Kemijski sastav, mas. % | | |
|---|---|---|---|---|
| | **Cu** | **Al** | **Mn** | **Ni** |
| 1 | 80,70 | 13,92 | 2,30 | 3,08 |
| 2 | 83,99 | 12,38 | 2,88 | 3,94 |
| 3 | 79,93 | 12,56 | 2,66 | 3,05 |
| 4 | 79,48 | 13,51 | 2,38 | 2,85 |
| 5 | 80,44 | 13,76 | 2,15 | 2,75 |
| 6 | 87,23 | 9,76 | 2,65 | 3,74 |

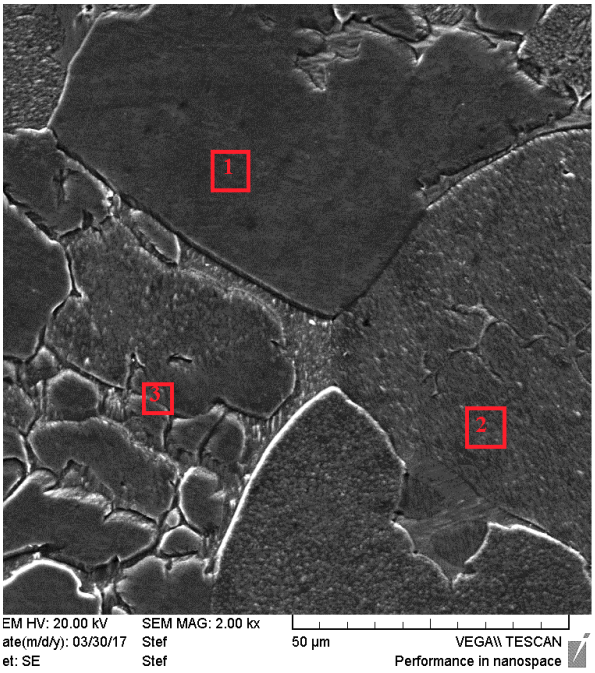



a)

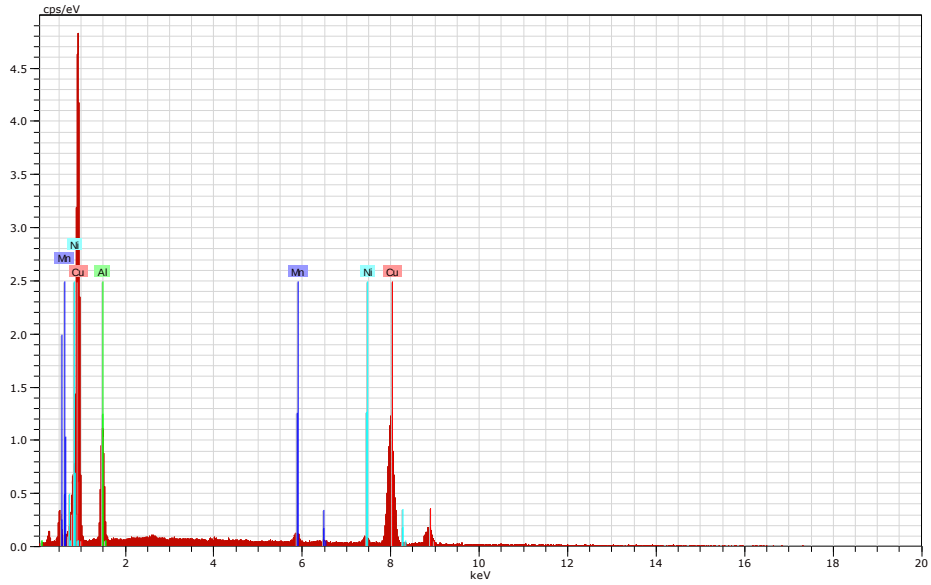



b)

Slika 38. SEM mikrografije poprečnog presjeka kaljenjog stanja CuAlMnNi legure (900 °C/15 min/$H_2O$) kod povećanja: a) 1000x; b) 2000x - pozicija 2




a)




b)

Slika 39. SEM mikrografija a) i energetsko disperzijski spektar b) CuAlMnNi legure u kaljenom stanja – pozicija 2

Tablica 9. Kemijski sastav CuAlMnNi legure u kaljenom stanju (900 °C/15 min/$H_2O$) na poziciji 2

| Označene pozicije | Kemijski sastav, mas. % | | | |
|---|---|---|---|---|
| | Cu | Al | Mn | Ni |
| 1 | 81,80 | 13,97 | 2,15 | 3,22 |
| 2 | 84,44 | 13,68 | 2,36 | 3,19 |
| 3 | 82,82 | 14,02 | 2,24 | 2,14 |

## 4. 2. Utjecaj kaljenja na tvrdoću CuAlMnNi legure

U tablici 10 su prikazani rezultati nakon provedenog mjerenja tvrdoće na leguri CuAlMnNi u lijevanom i kaljenom stanju.

Tablica 10. Tvrdoća CuAlMnNi legure nakon toplinske obrade

| Uzorak | Izmjerene vrijednosti $HV_{20}$ | Srednja vrijednost tvrdoće $HV_{20}$ |
|---|---|---|
| Lijevano stanje | 678,5 | 755,9 |
| | 770,0 | |
| | 815,3 | |
| | 776,1 | |
| | 739,7 | |
| Kaljeno stanje | 839,9 | 845,6 |
| | 775,0 | |
| | 979,8 | |
| | 805,6 | |
| | 828,0 | |

Može se zamijetiti da nakon toplinske obrade kaljenjem dolazi do značajnog porasta tvrdoće CuAlMnNi legure. Budući da je iz mikrostrukturne analize vidljivo da je nakon kaljenja i dalje prisutna dvofazna mikrostruktura sa sporadičnim udjelom matrenzita, može se zaključiti da višefazna mikrostruktura značajno utječe na porast tvrdoće CuAlMnNi legure. Također, određen utjecaj na tvrdoću ispitivane legure može se očitovati i uslijed povećanja zrna nakon toplinske obrade.

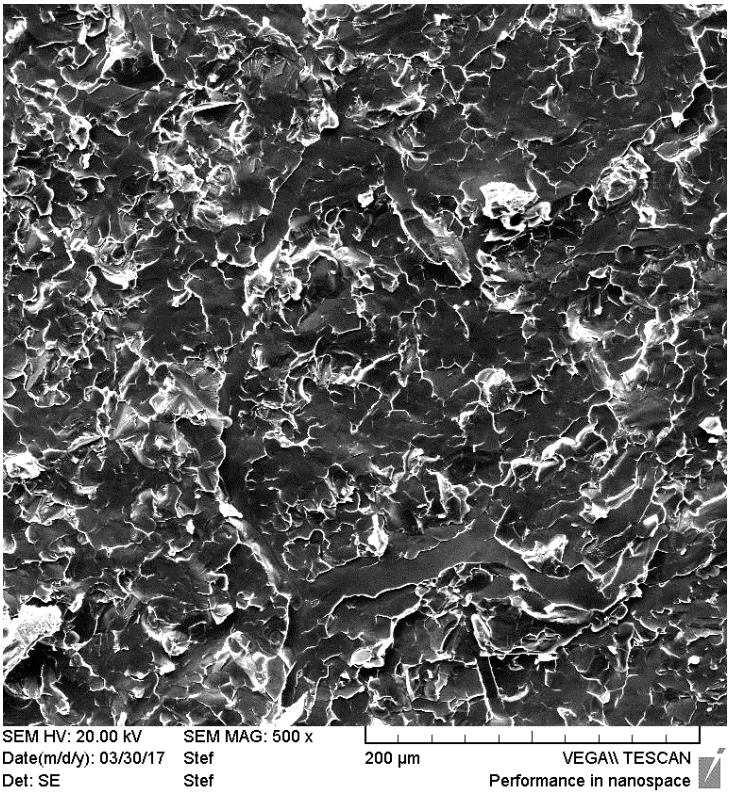
## 4. 3. Fraktografska analiza uzoraka

Na slikama 40 - 43 prikazane su fraktografske snimke CuAlMnNi legure, u lijevanom i kaljenom stanju (900 °C/15 min/$H_2O$), dobivene pomoću SEM analize. Na fraktografskim snimkama lijevanog i kaljenog stanja, uočeni su prijelomi karakteristični transkristalnom lomu.

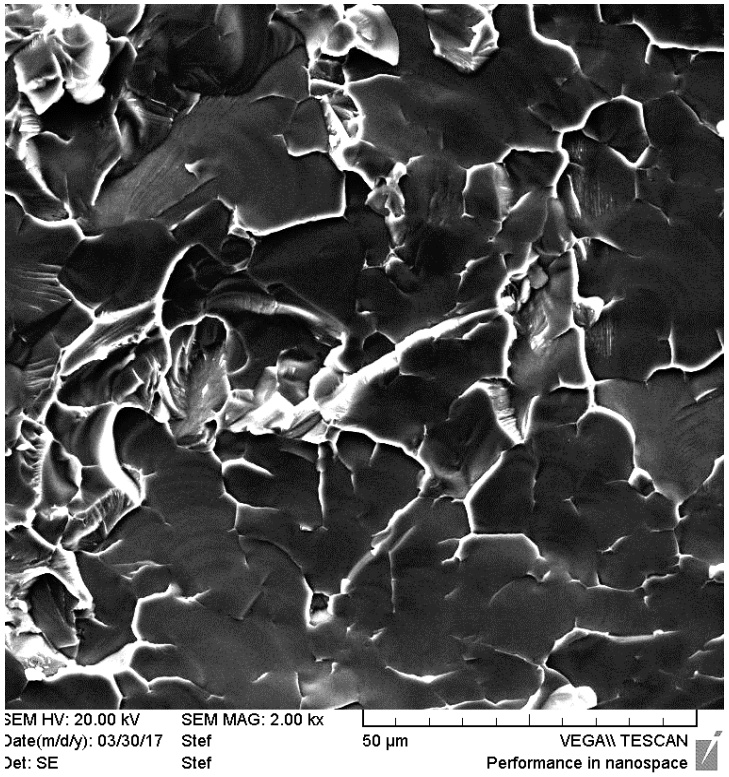
Saud et all [29] istraživali su utjecaj sadržaja mangana na strukturu, mehanička i korozijska svojstva CuAlNi legure i zamjetili su da dodavanjem mangana dolazi do smanjenja koncentracije naprezanja u zrnu i na granicama zrna, čime se povećava duktilnost legura. Poboljšanjem duktilnosti, dolazi i do poboljšanja obradivosti legure, što može biti izrazito korisno za inženjersku primjenu. Naime, poznato je da kod CuAlNi legura dolazi do velike koncentracije naprezanja na granici zrna zbog velike elastične anizotropije tijekom naprezanja. Rezultat toga je da se vrlo krhki intergranularni lom odvija čak i tijekom elastične deformacije [30].

Može se pretpostaviti da pukotine nukleiraju na čvorovima granica triju zrna gdje se razvija najveća koncentracija naprezanja [31]. Granice zrna pružaju najlakši put širenja pukotine. Pukotine nukleiraju na granicama zrna gdje je koncentracija naprezanja najveća, stoga je rezultat intergranularni lom.

Budući da dodatak mangana kao legirajućeg elementa povoljno utječe na duktilnost legure, može se zaključiti da ima značajan utjecaj na mehanizam prijeloma. Prijelomna površina dobivena nakon mehaničkih ispitivanja pokazuje potpuno transkristalni prijelom, što je i očekivani rezultat budući da mangan kao legirajući element stabilizira β-fazno područje, povoljno utječe na razvoj mikrostrukture te značajno utječe na obradljivost legure [32].

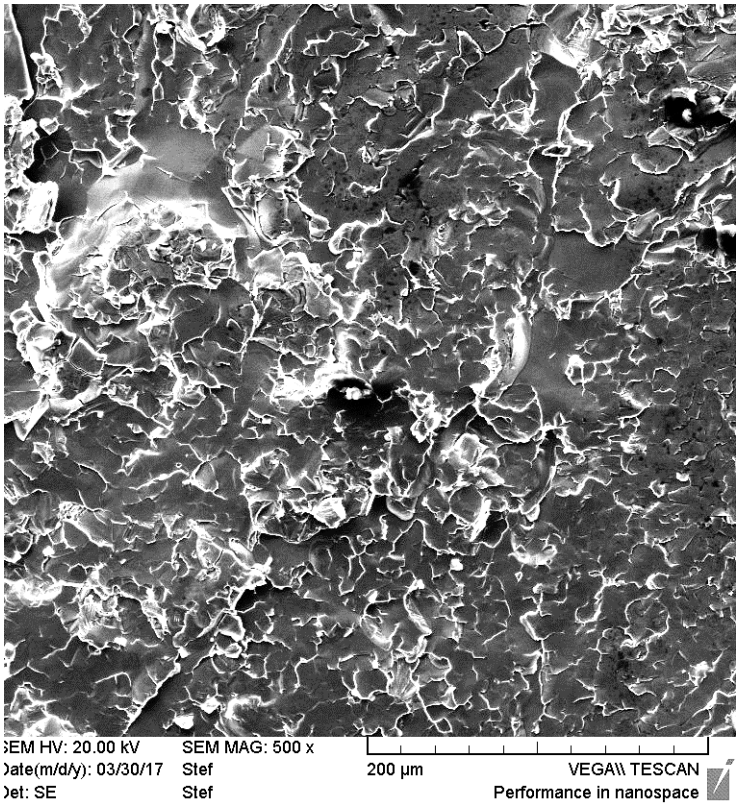



a)

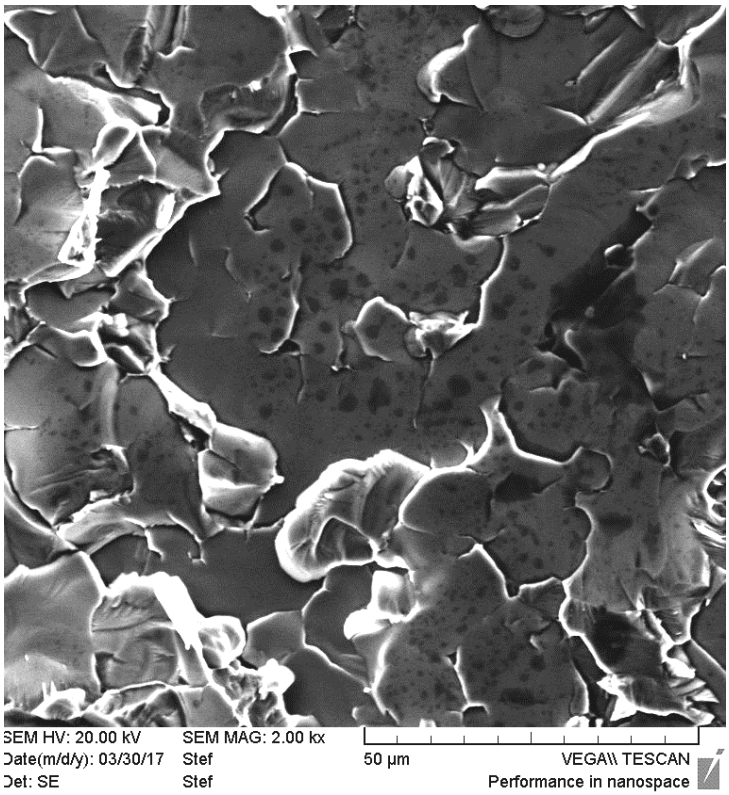



b)

Slika 40. Mikrografija CuAlMnNi legure u lijevanom stanju pri povećanjima: a) 500x; b) 2000x – pozicija 1

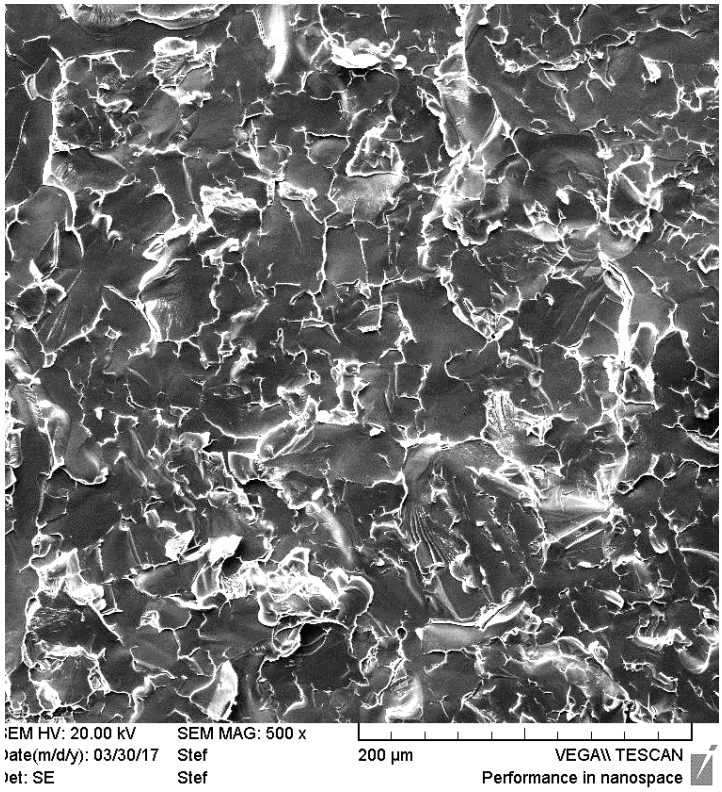



a)

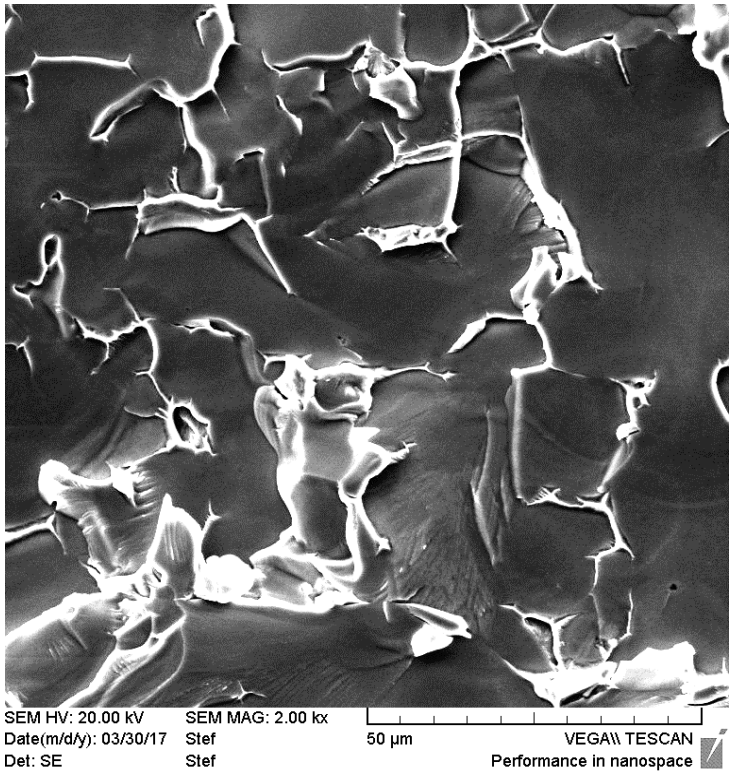



b)

Slika 41. Mikrografija CuAlMnNi legure u lijevanom stanju pri povećanjima:
a) 500x; b) 2000x – pozicija 2

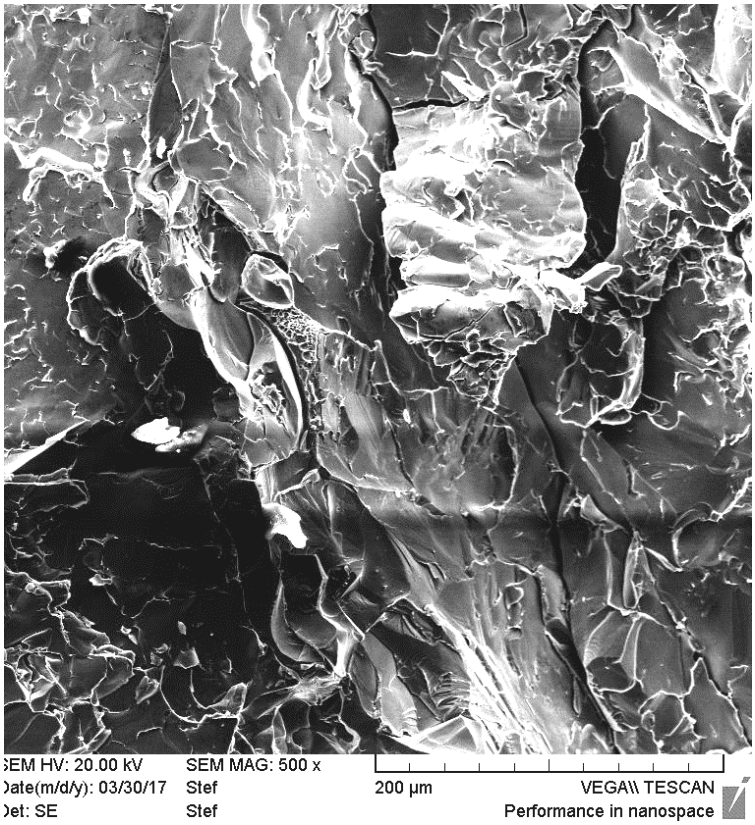



a)

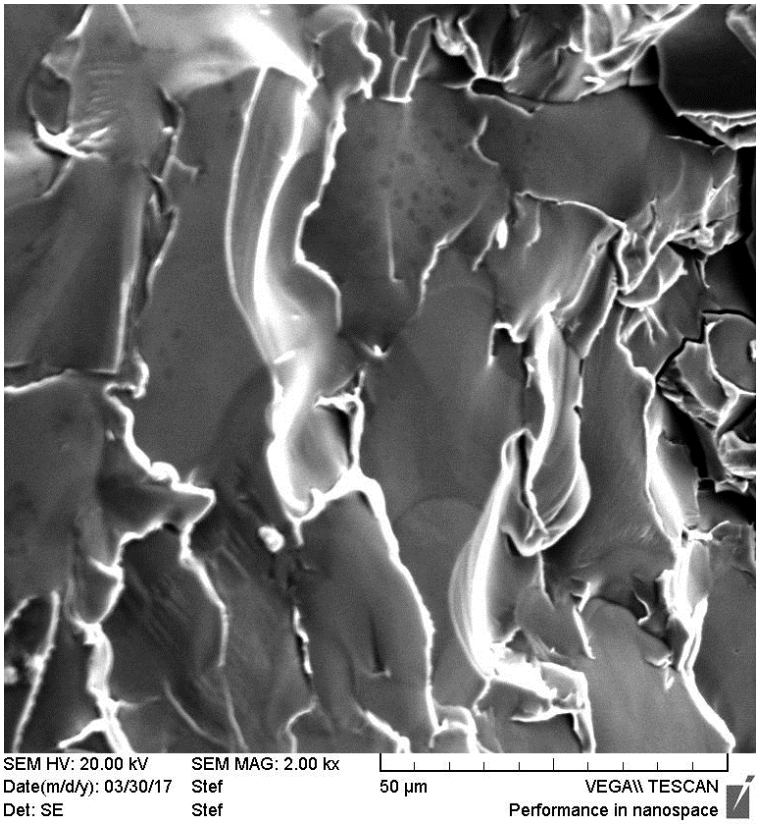



b)

Slika 42. Mikrografija CuAlMnNi legure u kaljenom stanju (900 °C/15 min /$H_2O$) pri povećanjima: a) 500x; b) 2000x – pozicija 1




a)




b)

Slika 43. Mikrografija CuAlMnNi legure u kaljenom stanju (900 °C/15 min /$H_2O$) pri povećanjima: a) 500x; b) 2000x – pozicija 2

## 5. ZAKLJUČAK

Kontinuiranim vertikalnim lijevanje proizvedena je CuAlMnNi legura s prisjetljivošću oblika. Ispitivanja su provedena na leguri lijevanog stanja te toplinski obrađenog stanja (kaljenje na 900 °C/15 min/$H_2O$). Provedena je mikrostrukturna analiza optičkim i pretražnim elektronskim mikroskopom te mjerenje tvrdoće. Iz navedenog može se zaključiti:

- Vertikalnim kontinuiranim lijevanjem proizvedena je CuAlMnNi legura homogenog kemijskog sastava.

- Optičkom mikroskopijom zamijećena je dvofazna (α + β) mikrostruktura u lijevanom i kaljenom stanju. Vidljiva je krupnozrnata mikrostruktura s jasno vidljivim granicama zrna.

- Pretražnim elektronskim mikroskopom utvrđena je miskrostruktura koja se sastoji od dvije faze (α + β). Na uzorku nakon kaljenja sporadično je uočena martenzitna mikrostruktura. Iz tog proizlazi da su toplinskom obradom samo djelomično ispunjeni uvjeti nastanka martenzitne strukture.

- Energetsko disperzivnom spektrometrijom (EDS) potvrđene su male razlike u kemijskom sastavu za sve analizirane pozicije (slike 33 - 35 i 37 - 39 te tablice 6 - 9). U lijevanom stanju sadržaj bakra je bio između 79,48 – 87,73 % , aluminija 9,76 – 13,76 %, mangana 2,15 – 2,88 %, nikla 2,75 – 3,94 % (mas%). U kaljenom stanju sadržaj bakra bio između 81,80 – 84,44 % , aluminija 13,97 – 14,02 %, mangana 2,15 – 2,36 %, nikla 2,14 – 3,22 % (mas. %). Razlike u kemijskom sastavu pokazuju prisutnost dvije faze, gdje β fazu predstavlja faza koja ima nešto manji udio aluminija.

- Tvrdoća legure izvršena je metodom po Vickersu prilikom čega je prosječna tvrdoća lijevanog stanja iznosila 755,9 HV, dok je za kaljeno stanje bila 845,6 HV.

- Provedena je i fraktografska analiza uzoraka. Na snimkama uzoraka lijevanog i kaljenog stanja, uočeni su prijelomi karakteristični transkristalnom lomu.

## 6. LITERATURA :


[1] J. Mohd Jani, M. Leary, A. Subic, Mark A. Gibson, A review of shape memory alloy research, applications and opportunities, Materials and Design **56** (2014), 1078 – 1113.
[2] I. Ivanić, M. Gojić, S. Kožuh, Legure s prisjetljivosti oblika (I. dio): najznačajnija svojstva, Kemija u industriji **63** (2014), 9 – 10; 323 – 329.
[3] https://hr.wikipedia.org/wiki/Bakar_(element) (08. 06. 2018. god.)
[4]https://hr.erch2014.com/biznes/4344-mednaya-plastina-folga-lenta-proizvodstvo-harakteristiki-primenenie.html (08. 06. 2018. god.)
[5] https://www.sfsb.hr/kth/zavar/tii/al_lg.pdf (08. 06. 2018. god.)
[6] https://bs.wikipedia.org/wiki/Aluminij#/media/File:Aluminium.jpg (08. 06. 2018. god.)
[7]https://www.periodni.com/hr/ni.html (08. 06. 2018. god)
[8] https://hr.wikipedia.org/wiki/Nikal#/media/File:Nickel_electrolytic_and_1cm3_cube.jpg (08. 06. 2018. god)
[9] https://bs.wikipedia.org/wiki/Mangan (08. 06. 2018. god)
[10] D. C. Lagoudas, Shape Memory Alloys Modeling and Engineering Applications, Springer, Texas, USA, 2008.
[11] M. Gojić, Legure s efektom memorije oblika, Metalurgija **31** (1992) 2/3; 77 – 82
[12] K. Yamauchi, I. Ohkata, K. Tsuchiya, S. Miyazaki, Shape Memory and Superelastic Alloys Technologies and Applications, Woodhead Publishing, Cambridge, UK, 2011
[13] A. Khandelwal, V. Buravalla, Models for Shape Memory Alloy Behavior: An overview of modeling approaches, International journal of structural changes in solids - Mechanics and Applications 1 (2009), 111-148.
[14] https://mf.unze.ba/wp-content/uploads/2016/10/Masinstvo-num2-2002.pdf (08. 06. 2018. god.)
[15]https://www.google.hr/search?q=martenzitna+transformacija&tbm=isch&source=iu&ictx=1&fir=jRsGj0DEwBMKQM%253A%252CHIvFap4RymaMlM%252C_&usg=__WHIWRkZ_RJ5CwPf5pkGmzJjwmEY%3D&sa=X&ved=0ahUKEwiDoPr717nbAhWlIJoKHXADCLoQ9QEIbDAG#imgrc=jRsGj0DEwBMKQM (08.06.2018. god.)
[16] C. Lexcellent, Shape-memory Alloys Handbook, John Wiley&Sons Inc., Hobogen, 2013, 11-47.
[17] 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
[18] D.Cimprič, Shape memory alloys, Univerza v Ljubljani, Fakulteta za metamatiko in fiziko, 2007., Ljubljana
[19] H.Y Peng, Y.D. Yu, D.X Li, High resolution electron microscopy studies of martensite around $_3$ precipitates in Cu-Al-Ni-Mn-Ti shape memory alloy, Acta Materialia **45** (1997) 12, 5153-516.
[20] T. Tanaka, S. Kise, T. Omori, R. Kainuma, K. Ishida, Development of a Cu – Al – Mn Shape–Memory Alloy and its Application to an Ingrown Toenail Correcting Clip, Materia Japan **51** (2012), 3; 108 – 110.
[21] 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.
[22] 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.
[23] Metals HandBook Vol 4 – Heat Treating, ASM International, 1991, http://allaboutmetallurgy.com/wp/wp–content/uploads/2016/10/ASM–Handbook–Volume–4–Heat–Treating.pdf(08. 06. 2018. god.)

[24]http://www.phy.pmf.unizg.hr/~andelka/Odabrana%20poglavlja%20OF/rasterski_elektronski_mikroskop.pdf
[25] L. Šimeg, Primjena elektronske mikroskopije u karakterizaciji prirodnih materijala, Završni rad, Sveučilište u Zagrebu, Fakultet strojarstva i brodogradnje, Zagreb, 2014.
[26] http://www.vorax.hr/dokumenti/hr/mjer_tvr_hr.htm (08. 06. 2018. god.)
[27] Y. Sotou, T. Omori, R. Kainuma, K. Ishida, Ductile Cu-Al-Mn based shape memory alloys: general properties and applications. Materials Science Technology 24 (2008) 8. 896-901.
[28] R.Dasgupta, A. K. Jain, P. Kumar, S. Hussein, A. Pandey, Effect of alloying constituents on the martensitic phase formation in some Cu-based SMAs, Journal od Materials Research and Technology 3 (2014) 3, 264- 273.
[29] S. N. Saud, E. Hamzah, T. Abubakar, H.R. Bakhsheshi-Rad, M. Zamri, M. Tanemura, Effects of Mn Additions on the Structure, Mechanical Properties, and Corrosion Behavior of Cu-Al-Ni Shape Memory Alloys, Journal of Materials Engineering and Performance 23 (2014) 3, 3620-3629.
[30] I. Ivanić, M. Gojić, S. Kožuh, B. Kosec, Microstructural analysis of CuAlNiMn shape-memory alloy before and after the tensile testing, Materiali in tehnologije-Materials and Technology 48 (2014) 5, 713-718.
[31] G. N. Sure, L. C. Brown, The mechanical properties of grain refined β-CuAlNi strain-memory alloys, Metallurgical Transactions, 15A (1984) 1613-1621.
[32] C. Segui, E. Cesari: Effect of Mn on Ageing of Cu-Al-Ni-Mn-B Alloys, Journal de Physique IV, Colloque C2, supplement au Journal de Physique III, 5 (1995) 187-191.

## ŽIVOTOPIS

### Osobni podaci

Ime i prezime: Alen Pinter

Adresa: Trg dr. F.Tuđmana 11

Datum i mjesto rođenja: 05.02.1990., Sisak, Sisačko-Moslavačka županija,Hrvatska

Telefon: /

E-mail: pinteralen6@gmail.com

### Obrazovanje

2004.- 2008. Srednja Škola Petrinja,smjer "gimnazija"
2013. – 2015. Sveučilište u Zagrebu Metalurški fakultet, preddiplomski sveučilišni studij Metalurgija,
2015.-2017.Sveučilište u Zagrebu Metalurški fakultet, diplomski sveučilišni studij

### Radno iskustvo

2016. – 2018. Radnik u Mc Donaldsu, part-timer
Još neki povremeni poslovi

### Ostale vještine

Poznavanje engleskog i njemačkog jezika.

Osnove rada na računalu