Karakterizacija mikrostrukture i faznih transformacija Cu-Al-Mn-Ag legura

Krtić, Željka

Master's thesis / Diplomski rad

2020

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:115:336597

Rights / Prava: In copyright / Zaštićeno autorskim pravom.

Download date / Datum preuzimanja: **2024-04-25**

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

Željka Krtić

DIPLOMSKI RAD

Sisak, listopad 2020.

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
METALURŠKI FAKULTET

Željka Krtić

KARAKTERIZACIJA MIKROSTRUKTURE I FAZNIH TRANSFORMACIJA Cu-Al-Mn-Ag LEGURA

DIPLOMSKI RAD

Mentor:
Izv.prof.dr.sc. Tamara Holjevac Grgurić

Članovi ispitnog povjerenstva:
Predsjednik: prof.dr.sc. Stjepan Kožuh
Član: izv.prof.dr.sc. Tamara Holjevac Grgurić
Član: izv.prof.dr.sc. Ljerka Slokar Benić
Zamjenski član: izv.prof.dr.sc. Ivan Brnardić

Sisak, listopad 2020.

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
METALURŠKI FAKULTET

UNIVERSITY OF ZAGREB
FACULTY OF METALLURGY

SISAK

IME: ŽELJKA

PREZIME: KRTIĆ

MATIČNI BROJ: M-88/18

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:

KARAKTERIZACIJA MIKROSTRUKTURE I FAZNIH TRANSFORMACIJA 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.

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
METALURŠKI FAKULTET

UNIVERSITY OF ZAGREB
FACULTY OF METALLURGY

SISAK

◈ FAKULTETSKO VIJEĆE ◈

KLASA: 602-04/20-04/14
URBROJ: 2176-78/20-04-115

Sisak, 15. srpnja 2020.

Temeljem točke IX. Naputka o diplomskom radu i diplomskom ispitu Pravilnika o studiranju na preddiplomskim studijima i diplomskom studiju Metalurškog fakulteta i članka 23. Statuta Metalurškog fakulteta, Fakultetsko vijeće na svojoj 10. redovitoj sjednici od 15. srpnja 2020. (t. 3), a na prijedlog Povjerenstva za nastavu, donosi

O D L U K U

o odobravanju teme, imenovanju mentora i Povjerenstva za ocjenu i obranu diplomskog rada

I.
Studentici diplomskog sveučilišnog studija *Metalurgija* **ŽELJKI KRTIĆ** (M-88/18) za mentoricu diplomskog rada pod naslovom "Karakterizacija mirkostrukture i faznih transformacija Cu-Al-Mn.-Ag legura" ("Microstrucutre Characterization and Phase Transformations of Cu-Al-Mn-Ag Alloys") imenuje se **izv.prof.dr.sc. Tamara Holjevac Grgurić**.

II.
Studentici iz točke I. ove Odluke imenuje se Povjerenstvo za ocjenu i obranu diplomskog rada u sastavu:

1. prof.dr.sc. Stjepan Kožuh, Sveučilište u Zagrebu Metalurški fakultet – predsjednik,
2. izv.prof.dr.sc. Tamara Holjevac Grgurić, Sveučilište u Zagrebu Metalurški fakultet – članica,
3. izv.prof.dr.sc. Ljerka Slokar Benić, Sveučilište u Zagrebu Metalurški fakultet – članica,
4. izv.prof.dr.sc. Ivan Brnardić, Sveučilište u Zagrebu Metalurški fakultet – zamjenski član.

III.
Ova Odluka stupa na snagu danom donošenja.

IV.
Protiv ove Odluke može se uložiti prigovor Fakultetskom vijeću Metalurškog fakulteta u roku 8 dana od dana primitka iste.

Obnašateljica dužnosti dekana
Metalurškog fakulteta

izv.prof.dr.sc. Zdenka Zovko Brodarac

Dostavljeno:
1 x Željka Krtić
4 x mentor, članovi Povjerenstva
1 x Studentska referada
1 x Tajništvo
1 x pismohrana Fakultetskog vijeća
1 x pismohrana

Sveučilište u Zagrebu Metalurški fakultet
Aleja narodnih heroja 3; p.p.1; HR - 44103 Sisak
tel.: +385(0)44 533378; 533379; 533380; 533381
faks: +385(0)44 533378
e-mail: dekanat@simet.hr; url: www.simet.unizg.hr

Zahvaljujem se mentorici izv.prof.dr.sc. Tamari Holjevac Grgurić na savjetima i potpori tijekom izrade Diplomskog rada te na uloženom vremenu, pomoći i strpljenju. Rad je prezentiran na Tehnologijadi 2018. u Trogiru te se zahvaljujem i tadašnjem ispitnom povjerenstvu za ocjenu radova. Zahvaljujem se svim nastavnicima Fakulteta na suradnji i stečenim znanjima. Također, velika hvala mojoj obitelji, prijateljima i dečku na pruženoj podršci i razumijevanju te povjerenju koje su mi ukazali tokom studiranja.

SAŽETAK

KARAKTERIZACIJA MIKROSTRUKTURE I FAZNIH TRANSFORMACIJA Cu-Al-Mn-Ag LEGURA

Cu-Al-Mn legure s prisjetljivosti oblika postale su vrlo atraktivne za komercijalnu primjenu u bioinženjerstvu, dentalnoj industriji te u proizvodnji senzora i aktuatora, i sve više zamjenjuju uporabu vrlo skupe Ni-Ti legure, s obzirom na njihovu nisku cijenu koštanja, veliku superelastičnost te izrazitu duktilnost. Efekt prisljetljivosti oblika u istraživanim legurama posljedica je bezdifuzijske martenzitne transformacije, koja podrazumjeva promjenu kristalne strukture materijala. Dodavanjem mangana osnovnoj binarnoj Cu-Al leguri, proširuje se područje β-faze, ključnoj fazi za postizanje martenzitne strukture, β`-faze, čime se povećava duktilnost materijala te sposobnost njenog hladnog deformiranja. Daljnjim dodavanjem mikrolegirajućih elemenata ternarnoj Cu-Al-Mn leguri, može se utjecati na smanjenje veličine zrna, čvrstoću materijala, pomak faznih transformacija te efekt prisjetljivosti oblika.

Stoga je u ovom radu istražen utjecaj srebra na mikrostrukturu i temperature faznih transformacija Cu-Al-Mn legura. Cu-Al-Mn-Ag legure pripremljene su taljenjem u elektrolučnoj peći te lijevane u cilindrični kalup, dimenzija 8 mm x1,2 cm. Termodinamički proračun i mehanizam skrućivanja Cu-Al-Mn legura proveden je programom Thermo-Calc, korištenjem termodinamičkih podataka prema Miettinenu. Simultanom tehnikom toplinske analize, diferencijalnom pretražnom kalorimetrijom/termogravimetrijom (STA DSC/TG) određene su temperature transformacija Cu-Al-Mn-Ag legura, dinamičkim mjerenjima kroz 2 ciklusa zagrijavanje/hlađenje, u atmosferi argona. Mikrostrukturna ispitivanja provedena su optičkom mikroskopijom (OM) te skenirajućom elektronskom mikroskopijom (SEM), dok je energijsko disperzijskom spektrometrijom (EDS) određen kemijski sastav istraživanih sustava. Rezultati mikrostrukture korelirani su sa promjenom sastava Cu-Al-Mn-Ag legure i udjelom srebra te pomakom temperatura transformacija.

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

SUMMARY

MICROSTRUCTURE CHARACTERIZATION AND PHASE TRANSFORMATIONS OF Cu-Al-Mn-Ag ALLOYS

Cu-Al-Mn shape memory alloys became very attractive for commercial use in the bioengineering, dental industry and in the high-demand industry for sensors or actuators, and they are frequently used instead of very expensive Ni-Ti alloy, due to their low cost, superelasticity and high ductility. Shape memory effect is a consequence of the diffusionless martensitic transformation, which implies a change of crystal structure. Addition of manganese to binary Cu-Al alloy, broadens β-phase region, parent phase for formation of martensitic structure, β`-phase, what increase ductility and cold workability of material. Further addition of alloying elements influences to decreasing of grain size, changes of phase transformation temperatures, mechanical properties and shape memory effect.

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 and casted in the moulds dimensions 8 mm*1.2 cm. Thermodynamic calculation and solidification mechanism was performed by software Thermo-Calc 5, with thermodynamic data according to Miettinen. Transformation temperatures of Cu-Al-Mn-Ag alloys were carried out by simultaneous thermal analysis differential scanning calorimetry/thermogravimetry (STA DSC/TG) through two dynamic cycles in the argon atmosphere. Microstructural investigations were performed by optical microscopy (OM) and scanning electron microscopy (SEM), while chemical content of specimens was determined by energy-dispersive spectrometry (EDS). Microstructural results were correlated with silver content in Cu-Al-Mn-Ag alloy as well as transformation temperatures.

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

SADRŽAJ

1. UVOD 1
2. TEORIJSKI DIO 2
2.1. Legure s efektom prisjetljivosti oblika 2
2.1.1. Legure s efektom prisjetljivosti oblika na bazi nikla 2
2.1.2. Legure s efektom prisjetljivosti oblika na bazi željeza 3
2.1.3. Legure s efektom prisjetljivosti oblika na bazi bakra 4
2.1.3.1. Cu-Zn-Al legura s prisjetljivosti oblika 5
2.1.3.2. Cu-Al-Ni legura s prisjetljivosti oblika 5
2.1.3.3. Cu-Al-Mn legura s prisjetljivosti oblika 6
2.2. Martenzitna transformacija 8
2.3. Pseudoelastičnost 11
2.4. Priprema metalnih materijala 12
2.4.1. Elektropeći 12
2.4.1.1. Elektrolučna peć 12
2.4.1.2. Indukcijska peć 13
2.5. Toplinska obrada legura s prisjetljivosti oblika 14
2.5.1. Kaljenje 16
2.6. Karakterizacija SMA legura 16
2.6.1. Diferencijalna pretražna kalorimetrija (DSC) 16
2.6.2. Skenirajuća elektronska mikroskopija (SEM) 18
2.6.2.1. Energijsko-disperzijska spektrometrija (EDS) 19
2.7. Termodinamičko modeliranje 20
3. EKSPERIMENTALNI DIO 24
3.1. Taljenje u elektrolučnoj peći Cu-SMA legura i lijevanje u kalup 24
3.2. Taljenje u indukcijskoj peći i lijevanje Cu-Al-Mn-Ag legure 26
3.3. Toplinska obrada uzoraka 26
3.4. Metalografska priprema 27
3.5. Mikrostrukturna analiza 29
3.6. Toplinska analiza Cu-SMA legura 30
3.6.1. Diferencijalna pretražna kalorimetrija (DSC) 30
3.7. Termodinamičko modeliranje 31
4. REZULTATI I RASPRAVA 32
4.1. Mikrostrukturna analiza CuAlMn legura 34

4.2. Mikrostrukturna analiza Cu10Al8Mn4Ag legure 37
4.3. DSC analiza Cu-SMA legura 40
5. ZAKLJUČAK 43
6. LITERATURA 44
7. ŽIVOTOPIS 47

POPIS SLIKA

Slika 1. Shematski prikaz krivulje naprezanje – deformacija

Slika 2. Fazni dijagram NiTi legure

Slika 3. Shematski prikaz dijela Cu-SMA legura s efektom prisjetljivosti oblika

Slika 4. Ravnotežni fazni dijagram ternarne legure CuZnAl s vertikalnim presjekom pri 6%mas. Al

Slika 5. Ravnotežni fazni dijagram za leguru CuAlNi pri vertikalnom presjeku od 3 mas.% Ni

Slika 6. Vertikalni presjek Cu-Al-Mn legura pri 10 at.% Mn

Slika 7. Promjena oblika jedinične ćelije tijekom martenzitne transformacije

Slika 8. Kristalne strukture i faze SMA legura; (T – samoprilagođavajući martenzit, DT – naprezanjem inducirani martenzit)

Slika 9. Transformacije SMA legura

Slika 10. Histereza u SMA legurama

Slika 11. Dijagram naprezanje-deformacija: a) za legure s prisjetljivosti oblika i b) shematski prikaz pseudoelastičnosti

Slika 12. Shematski prikaz elektrolučne

Slika 13. Shematski prikaz indukcijske peći

Slika 14. Dijagram ovisnosti promjene temperature o vremenu

Slika 15. Shema DSC instrumenta

Slika 16. DSC termogram

Slika 17. Shematski prikaz osnovnih vrsta detektora

Slika 18. CALPHAD metodologija

Slika 19. Elektrolučna peć

Slika 20 Odvagani čisti metali u bakrenom kalupu i volframova elektroda

Slika 21. Uzorci Cu-Al-Mn legura nakon pretaljivanja 5x

Slika 22. Kalup za lijevanje cilindričnih uzoraka

Slika 23. CuAlMn legura pripremljena taljenjem u elektrolučnoj peći i lijevanjem u kalup

Slika 24. Indukcijska peć

Slika 25. Elektrootporna komorna peć za popuštanje

Slika 26. Uređaj za toplo ulijevanje Buehler Simplimet 1000

Slika 27. Uređaj za brušenje i poliranje Buehler „Phoenix Beta“

Slika 28. Nagriženi uzorci Cu-SMA legura

Slika 29. Skenirajući elektronski mikroskop TESCAN VEGA 5136 MM

Slika 30. Uređaj za simultanu toplinsku analizu, STA DSC/TG NETZSCH

Slika 31. Diferencijalni pretražni kalorimetar, MDSC Mettler-Toledo 822e

Slika 32. Nosač za DSC analizu

Slika 33. Vertikalna projekcija stabilnih faza za CuMn0.8-Al

Slika 34. Izotermalna sekcija pri 850 °C za Cu-Al-Mn leguru

Slika 35. Mikrofotografije CuAlMn legure u lijevanom stanju nakon pripreme u: a) elektrolučnoj peći, b) indukcijskoj peći (povećanje 1000x)

Slika 36. SEM mikrofotografije Cu-Al-Mn legure nakon betatizacije i kaljenja u vodi pripremljene uelektrolučnoj peći pri povećanjima od 500x (a), 2000x(b) x), u indukcijskoj peći (povećanje 400x)

Slika 37. SEM mikrofotografija Cu-10Al-8Mn legure nakon homogenizacije i sporog hlađenja na zraku

Slika 38. Mikrofotografija Cu10Al8Mn4Ag legure u lijevanom stanju

Slika 39. Mikrofotografija Cu10Al8Mn4Ag legure nakon betatizacije i kaljenja u vodi

Slika 40. SEM mikrofotografije mikrostrukture nakon kaljenja za: a) Cu-10Al-8Mn leguru, b)Cu-10Al-8Mn-4Ag

Slika 41. SEM mikrofotografija Cu10Al8Mn4Ag legure nakon homogenizacije i sporog hlađenja

Slika 42. DSC termogram za Cu-Al-Mn leguru pripremljenu u indukcijskoj peći

Slika 43. DSC krivulja grijanja i hlađenja za kaljenu leguru Cu-10Al-8Mn-4Ag leguru

POPIS TABLICA

Tablica 1. Razlika u svojstvima CuAlMn legure i drugih SMA legura

Tablica 2. Dizajnirani i eksperimentalno određeni ukupni sastavi ispitivanih uzoraka

Tablica 3. Sastav otopine za nagrizanje

Tablica 4. Proračun za faze uzete u obzir pri termodinamičkom proračunu

Tablica 5. Kemijski sastavi određeni EDS analizom

Tablica 6. Temperature faznih transformacija za Cu-Al-Mn legure

Tablica 7. Temperature martenzitne transformacije za Cu-10Al-8Mn-4Ag leguru

POPIS OZNAKA

SMA –legure s efektom prisjetljivosti oblika

M_s – temperatura početka martenzitne transformacije, °C

M_f – temperatura završetka martenzitne transformacije, °C

A_s – temperatura početka austenitne transformacije, °C

A_f – temperatura završetka austenitne transformacije, °C.

DSC - Diferencijalna pretražna kalorimetrija

TG – Termogravimetrija

SEM- Skenirajuća elektronska mikroskopija

EDS- Energijsko-disperzijska spektrometrija

x_i – udio konstituenata

${}^0G_i^{\Phi}$ - Gibbsova energija konstituenta i u standardnom stanju (298,15 K)

n – broj konstituenata

a, b, c i d_n – koefijenti

x - molni udio konstituenta

${}^0G_i^{\Phi}$ - slobodne Gibbsove energije konstituenta i u standardnom stanju

G^f - slobodna Gibbsova energija nastajanja spoja

R- opća plinska jednadžba

T - temperatura

${}^zL$ - interakcijski parametar koji opisuje obostrani utjecaj konstituenata i i j.

1. UVOD

Legure s prisjetljivosti oblika SMA (engl. Shape-Memory Alloy) svrstavaju se u grupu pametnih materijala koji pokazuju jedinstveni efekt prisjetljivosti oblika i pseudoelastičnosti te imaju veliku primjenu u raznim industrijskim sferama [1-3].

Komercijalno najkorištenija i najpoznatija legura je nitinol (NiTi), čija je proizvodnja vrlo kompleksna i skupa. Legure Cu-Al-Ni i Cu-Zn-Al se već dugo koriste, no u određenim područjima primjene pokazuju ograničenja radi velike krhkosti i sklonosti pucanju pri postupcima hladne obradivosti. U posljednje se vrijeme kao jeftinija varijanta SMA materijala sve više koriste legure na bazi bakra vrlo dobrih svojstava. Dodavanjem mangana u binarnu Cu-Al leguru, dolazi do proširenja područja stabilne austenitne, β-faze, čime se smanjuje uređenost strukture što omogućuje veću duktilnost konačnog materijala. O udjelu komponenata Cu-Al-Mn legure, ovisi i uređenost visokotemperaturne faze te formiranje martenzitne strukture prilikom naglog hlađenja. Na svojstva Cu-SMA legura, kao i temperaturu transformacije, koja je ključna za područje primjene SMA legura utječe i dodavanje legirajućih elemenata, primjerice Ni, Ti, Mg, Fe, Ag [4]. Time se proširuje područje primjene Cu-legura, od bioinženjerstva do robotike, senzora, avioindustrije, automobilske industrije itd.

U ovom radu istražen je utjecaj dodavanja Ag na mikrostrukturu ternarne Cu-Al-Mn legure, kao i na pomak temperatura martenzitne transformacije. Mikrostruktura pripremljenih uzoraka praćena je u lijevanom i kaljenom stanju skenirajućom elektronskom mikroskopijom (SEM), dok su temperature transformacije određene diferencijalnom pretražnom kalorimetrijom (DSC).

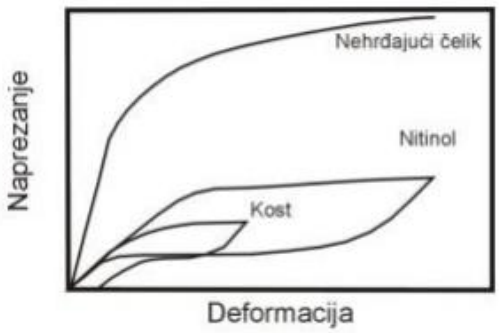
2. TEORIJSKI DIO

2.1. Legure s efektom prisjetljivosti oblika

Legure s prisjetljivosti oblika (SMA) istražuju se dugi niz godina zbog svoje specifične primjene i potrebe tržišta za funkcionalnim materijalima. Također, predstavljaju pametne, funkcionalne materijale sa sposobnošću pamćenja oblika i vraćanja u prethodno definirano stanje ili oblik pri utjecaju temperature ili mehaničke deformacije. Legure s efektom prisjetljivosti oblika dijele se na nekoliko značajnih skupina, a to su legure na bazi nikla, na bazi željeza, na bazi bakra te legure na bazi plemenitih metala [5].

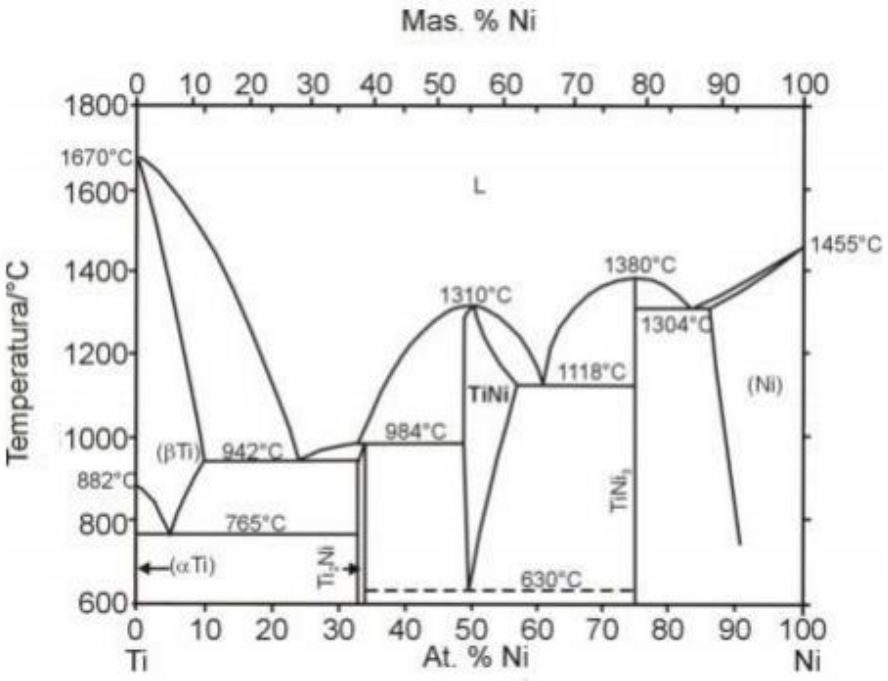
2.1.1. Legure s efektom prisjetljivosti oblika na bazi nikla

Najpoznatija i komercijalno najupotrebljivija legura s prisjetljivosti oblika je nitinol (NiTi) koja pokazuje izvrsnu biokompatibilnost, termomehanička svojstva te korozijsku otpornost. Danas se najčešće primjenjuje u dentalnoj medicini, bioinženjerstvu, elektroničkoj industriji, strojarskoj industriji i dr. Youngov modul elastičnosti NiTi legure je znatno veći od Youngovog modula ljudske kosti, no i dalje je mnogo manji nego ostalih legura (slika 1.) [6].



Slika 1. Shematski prikaz krivulje naprezanje – deformacija [6]

Temperature faznih transformacija kod NiTi legura ovise o sadržaju nikla u leguri te kemijskom sastavu, a kreću se u temperaturnom području između − 40 °C do + 100 °C. Pomoću faznih dijagrama izražava se stabilnost određene faze. Na slici 2. prikazan je fazni dijagram NiTi legure. [7] Visokotemperaturna austenitna faza ima kubičnu strukturu B2. Značajan parametar faznog dijagrama je upravo središnji dio (TiNi) između faza Ti_2Ni i $TiNi_3$. Kako bi NiTi legure posjedovale efekt prisjetljivosti oblika potrebno je provesti postupak hladne plastične prerade u završnom dijelu procesa izrade [8].



Slika 2. Fazni dijagram NiTi legure [7]

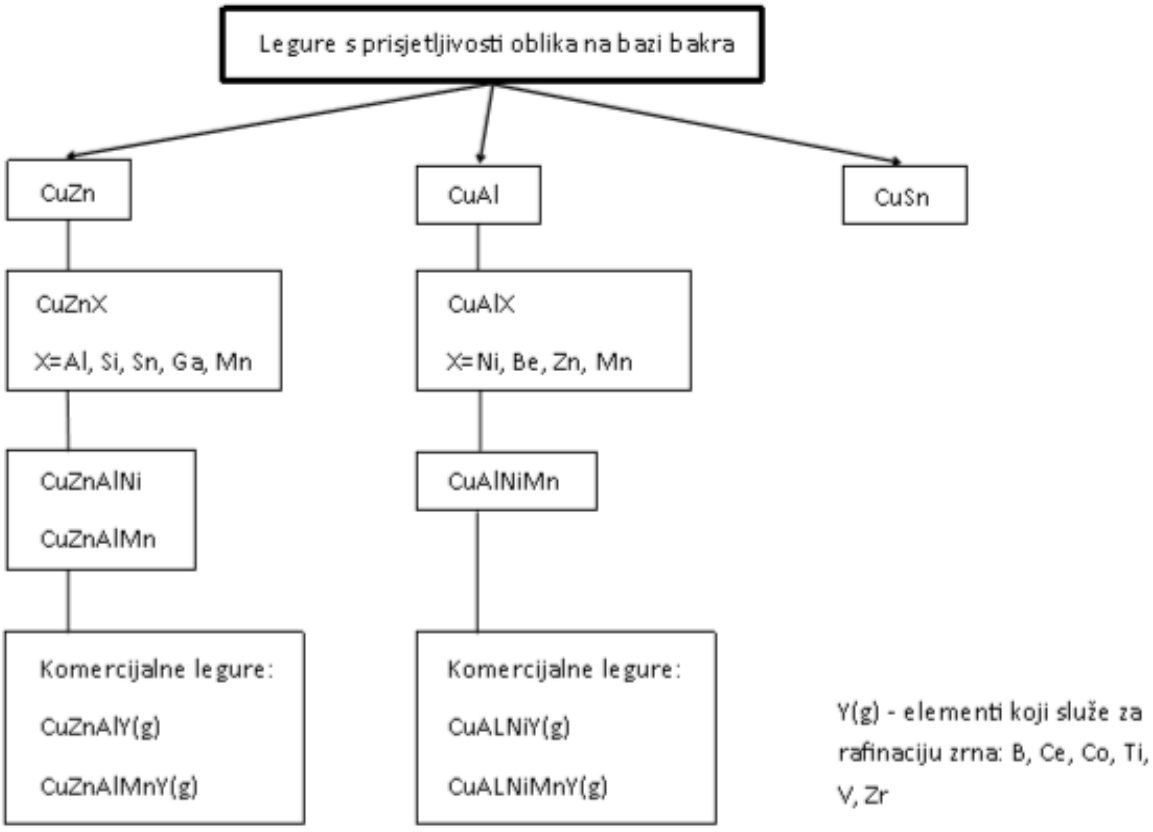
Glavni nedostatak komercijalno najdostupnije legure vidljiv je u visokoj cijeni i teškoj obradljivosti, stoga se legura Ni-Ti nastoji zamijeniti legurama s vrlo dobrim funkcionalnim svojstvima poput legura na bazi bakra, koje pokazuju čak bolja funkcionalna svojstva od legura na bazi željeza.

2.1.2. Legure s efektom prisjetljivosti oblika na bazi željeza

Najpoznatije legure na bazi željeza su FePt, FePd, FeMnSi, FeMnAl, FeNiC i FeNiCoTi. Kod ovih legura moguća je martenzitna transformacija plošno centrirane kubične rešetke u prostorno centriranu kubičnu rešetku ili transformacija plošno centrirane kubične rešetke u heksagonalnu strukturu. Legure s prisjetljivosti oblika na bazi željeza imaju znatno manji raspon prisjetljivosti oblika u odnosu na legure na bazi nikla i bakra.

2.1.3. Legure s efektom prisjetljivosti oblika na bazi bakra

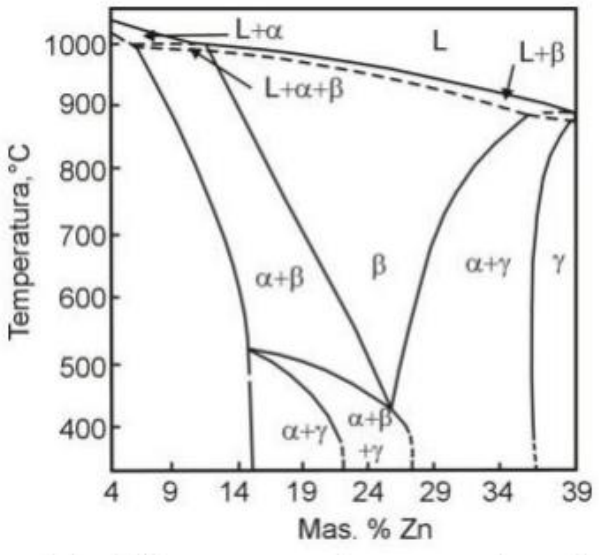
Legure s prisjetljivosti oblika na bazi bakra karakteristične su po dobroj električnoj i toplinskoj provodnosti te vrlo dobroj sposobnosti oblikovanja, a kao takve predstavljaju izvrsnu zamjenu za nitinol u mnogim područjima primjene. [9] Legure s prisjetljivosti oblika na bazi bakra dostupne su na bazi binarnih CuZn i CuAl legura. O sastavu komponenata legure najviše ovise temperature fazne transformacije, a korigiraju se dodavanjem treće komponente i legirajućih elemenata. [10] Na sljedećoj shemi dana je podjela legura s prisjetljivosti oblika na bazi bakra. Krhkost i sklonost pucanju pri hladnom istezanju su nedostaci do sada najčešće korištenih legura Cu-Al-Ni i Cu-Zn-Al, što znatno ograničava područje njihove primjene [11]. Na sljedećoj shemi dan je prikaz dijela legura s prisjetljivosti oblika na bazi bakra:



Slika 3. Shematski prikaz dijela Cu-SMA legura s efektom prisjetljivosti oblika [12]

2.1.3.1. Cu-Zn-Al legura s prisjetljivosti oblika

Cu-Zn-Al je komercijalna legura koja pokazuje dobru duktilnost i veliku otpornost prema intergranularnom lomu. SMA legure su uglavnom sa sastavom 15-30 %mas. Zn i 3-7 %mas. Al. Legure CuZnAl također pokazuju dvosmjerni efekt, izvrsnu pseudoelastičnost te oporavak nakon istezanja 3-4 %. Na slici 4 dan je prikaz vertikalne sekcije Cu-6Al s promjenom udjela Zn.



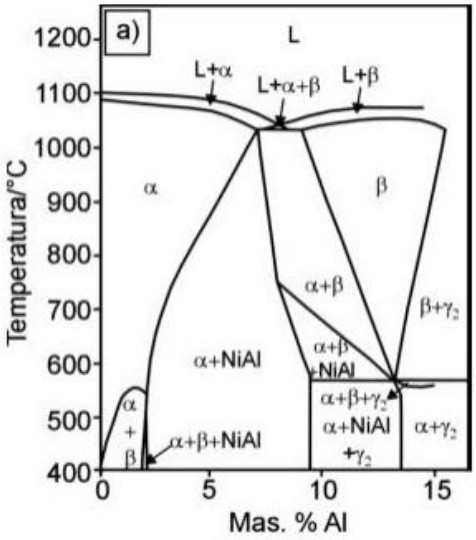
Slika 4. Ravnotežni fazni dijagram ternarne legure CuZnAl s vertikalnim presjekom pri 6 %mas. Al [7]

2.1.3.2. Cu-Al-Ni legura s prisjetljivosti oblika

Cu-Al-Ni legure primjenjuju se u raznim industrijskim granama zbog svoje jednostavne proizvodnje i niske cijene u odnosu na komercijalne Ni-Ti legure. Karakteristične temperature martenzitnih transformacija CuAlNi legure kreću se od −200 do 200 °C i ovise o udjelu aluminija i nikla, pri čemu je znatno utjecajniji aluminij na pomak temperatura transformacije. Kao prednosti CuAlNi legura izdvajaju se visoke temperature transformacije i mala histereza a kao nedostatci izdvajaju se krhkost i naprezanja koja se javljaju pri oporavku. Najveći nedostatak CuAlNi legura je u malom efektu reverzibilne transformacije, što dovodi do interkristalnog loma već pri niskom opterećenju [13].

Dodatak legirajućih elemenata značajno utječe na formiranje, morfologiju i strukturu dobivenog martenzita. [14] Na slici 6. prikazan je ravnotežni dijagram CuAlNi legura pri

vertikalnom presjeku od 3 mas.% Ni, gdje u ravnotežnim uvjetima pri temperaturi od 565 °C i 11,8 %mas. Al, β-faza s prostorno centriranom kubičnom rešetkom prelazi u α-fazu i na γ2-fazu. [7]

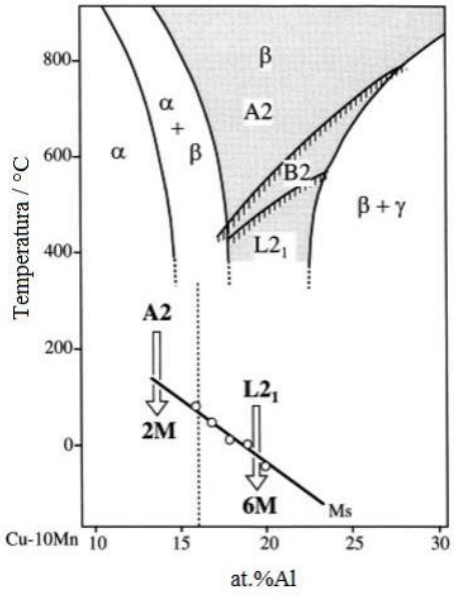


Slika 5. Ravnotežni fazni dijagram za leguru CuAlNi pri vertikalnom presjeku od 3 mas.% Ni [5]

2.1.3.3. Cu-Al-Mn legura s prisjetljivosti oblika

Legure Cu-Al-Mn su legure s najboljim svojstvima unutar Cu-SMA koje se odlikuju velikom duktilnošću i sposobnošću hladne obradivosti. Duktilnost je ostvarena dodavanjem mangana binarnoj Cu-Al leguri, čime je prošireno područje β-faze u faznom dijagramu, s širim područjem udjela aluminija, koja je ključna za postizanje martenzitne strukture. Na slici 6 dana je vertikalna sekcija Cu-10 at.% Mn za Cu-Al-Mn leguru. Cu-Al-Mn legure sa sadržajem aluminija manje od 18 %at., pokazuju odličnu duktilnost zbog formiranja strukture koja posjeduje niski stupanj uređenosti, no efekt prisjetljivosti oblika i superelastično istezanje je manje od 2 %. Superelastičnost, efekt prisjetljivosti oblika i dvosmjerni efekt prisjetljivosti oblika Cu-Al-Mn legura mogu se poboljšati dodatkom legirajućih elemenata, čime se kontrolira veličina zrna i mikrostruktura tijekom termomehaničke obrade [9]. Smanjenjem sadržaja aluminija, sposobnost hladnog deformiranja se značajno poboljšava, dok svojstvo efekta prisjetljivosti oblika opada pri udjelu aluminija u leguri 16 %at. ili manje. [5] Optimalni sastav legure koja ima dobra svojstva s prisjetljivosti oblika i dobru obradivost je Cu – 17 %at. Al - 10-13 %at. Mn, gdje udio mangana omogućuje prilagođavanje temperature početka martenzitne transformacije. Povećavanje udjela aluminija i mangana smanjuje temperature transformacija, no utjecaj aluminija je veći nego utjecaj mangana. Temperatura fazne transformacije Cu-Al-Mn legura također se snizuje dodavanjem Sn, Ni, Ag, Co, Ti, a povisuje se dodavanjem Au, Zn i Si [15]. Pri ravnotežnom hlađenju dolazi do eutektoidne dekompozicije β-faze na α-, γ- i τ_3 fazu. Brzim skrućivanjem uslijed kaljenja

dolazi do suspenzije eutektoidne dekompozicije i do formiranja metastabilne, martenzitne strukture.



Slika 6. Vertikalni presjek Cu-Al-Mn legura pri 10 at.% Mn [16]

U tablici 1 dana su svojstva osnovnih SMA legura na bazi bakra.

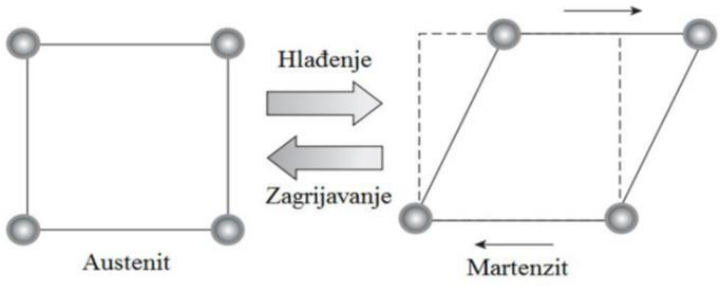
Tablica 1. Svojstva Cu-SMA legura [17]

	Maksimalna hladna obradivost (%)	Superelastično istezanje (%)	Temperaturna ovisnost superelastičnog naprezanja (MPa/°C)
Cu-Al-Mn	>60	7.5	2.4
Ti-Ni	30	8	5.7
Cu-Al-Ni	10	2	-
Cu-Zn-Al	30	2	-

SMA legure pokazuju visok kapacitet prigušenja vibracija ili unutarnje trenje uslijed termoelastične martenzitne transformacije. Kapacitet prigušenja vibracija ili unutarnje trenje legura raste s povećanjem udjela aluminija. Tada se količina mangana (ili omjer Cu/Mn) održava konstantnom. Martenzitna faza pokazuje veći kapacitet prigušenja vibracija u odnosu na austenitnu fazu. Dominantan utjecaj na temperaturu transformacije i kapacitet prigušenja vibracija legura ima starenje u austenitnoj fazi te vodi nastanku precipitata [18].

2.2. Martenzitna transformacija

Martenzitna transformacija pripada skupini bezdifuzijskih faznih transformacija. Karakteristična je po smičnom premještanju atoma. Ovdje je pomak svakog atoma mnogo manji od njihovih međuatomskih udaljenosti te zbog toga proces transformacije može stvarati velika smična naprezanja. Tijekom martenzitne transformacije vrlo je mala promjena volumena [19]. Na slici 7 prikazana je promjena oblika jedinične ćelije tijekom martenzitne transformacije.

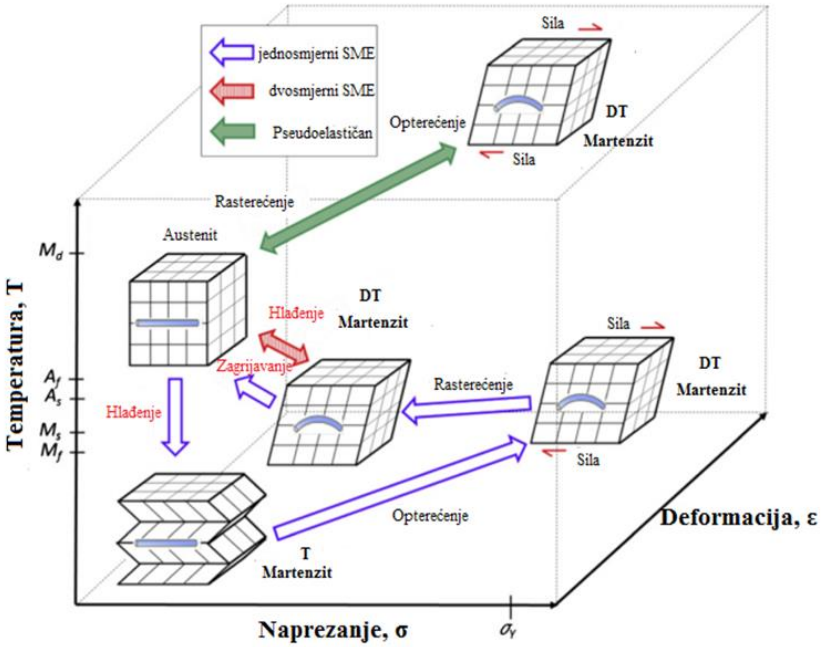


Slika 7. Promjena oblika jedinične ćelije tijekom martenzitne transformacije [19]

Svaka kristalna struktura martenzita može imati različito usmjerenje. Nastale varijante u martenzitnoj strukturi mogu se spojiti i zadržati u dva različita oblika: samoprilagođavajući martenzit i naprezanjem inducirani martenzit [9].
Austenit i samoprilagođavajući martenzit koegzistiraju tijekom toplinskih ciklusa bez naprezanja. Između austenita, samoprilagođavajućeg martenzita i martenzita induciranog naprezanjem moguće je šest transformacija:
- austenit se djelovanjem naprezanja transformira u naprezanjem induciran martenzit
- nakon rasterećenja naprezanjem inducirani martenzit se na visokim temperaturama transformira povratno u austenit
- naprezanjem inducirani martenzit se pri određenom naprezanju transformira u drugi naprezanjem inducirani martenzit

- samoprilagođavajući matrenzit se pri određenom naprezanju transformira u naprezanjem inducirani martenzit
- austenit se pri naprezanju transformira u naprezanjem induciran martenzit
- samoprilagođavajući martenzit se pri zagrijavanju transformira u austenit [6].

Martenzitna transformacija može biti termoelastična i netermoelastična. Netermoelastična transformacija javlja se u legurama željeza, dok SMA legure imaju termoelastičnu transformaciju, koja je uzrok efekta prisjetljivosti oblika (SE) i pseudoelastičnosti. Prikaz utjecaja temperature i naprezanja na strukturu i svojstva SMA legura dan je na slici 8.



Slika 8. Kristalne strukture i faze SMA legura; (T – samoprilagođavajući martenzit, DT – naprezanjem inducirani martenzit) [20]

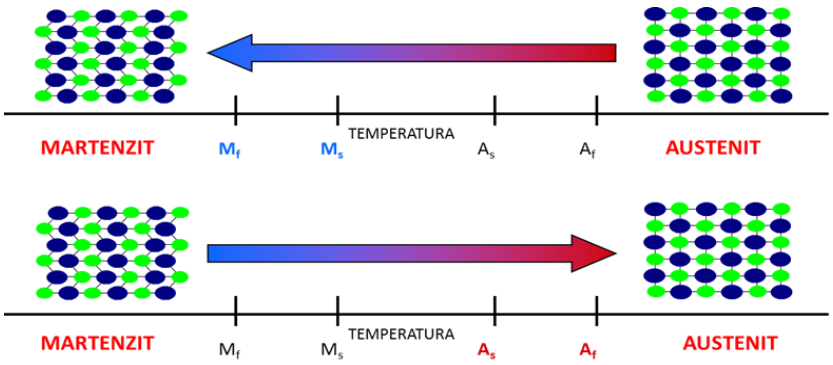
Primjena legura s efektom prisjetljivosti oblika definirana je temperaturama martenzitne transformacije [21]:

M_s – temperatura početka martenzitne transformacije, °C

M_f – temperatura završetka martenzitne transformacije, °C

A_s – temperatura početka austenitne transformacije, °C

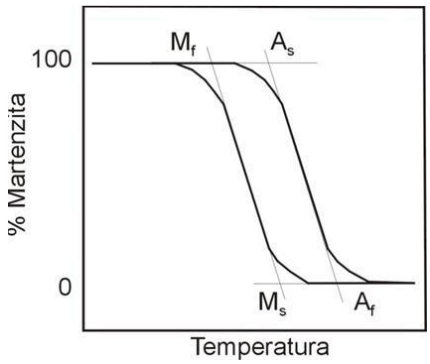
A_f – temperatura završetka austenitne transformacije, °C.



Slika 9. Transformacije SMA legura [21]

Ova reverzibilna martenzitna transformacija može se postići sa znatno manjim promjenama temperature nego kod konvencionalnih faznih transformacija kao što je skrućivanje [22]. Pri hlađenju ispod kritične temperature, koja se još naziva temperatura početka martenzitne transformacije (M_s), u odsutnosti primijenjenog naprezanja, austenit se počinje transformirati u neku od varijanti martenzitne faze. U ovom slučaju, pločice martenzita nastaju spontano dvojnikovanjem ili klizanjem te nastaje dvojnikovani martenzit. Pri tome se odvija promjena i narušavanje kristalne rešetke, ali ne dolazi do difuzije te nema relativnih promjena u položajima atoma tijekom transformacije. Transformacija je gotova kada se postigne kritična temperatura, odnosno temperatura završetka martenzitne transformacije (M_f) [22,23].

Ako se legura zagrijava, transformacija se odvija u obrnutom smjeru, odnosno martenzit se transformira u austenit. Ona počinje na temperaturi početka austenitne transformacije (A_s), a završava na temperaturi završetka austenitne transformacije (A_f). Kako se transformacije koje se odvijaju hlađenjem i zagrijavanjem ne odvijaju na istim temperaturama, javljaju se razlike između temperatura, odnosno nastaje temperaturna histereza [5,22]. Na slici 10 je shematski prikaz temperaturne histereze i karakterističnih temperatura za martenzitnu i austenitnu transformaciju.

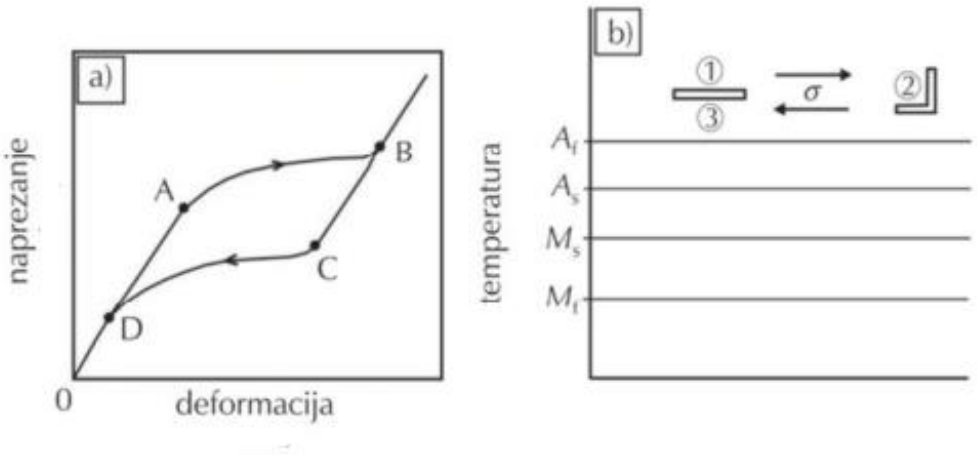


Slika 10. Histereza u SMA legurama [6]

2.3. Pseudoelastičnost

Pseudoelastičnost je svojstvo materijala pri kojemu nastaje martenzitna faza primjenom termomehaničkog opterećenja pri konstantnoj temperaturi tijekom kojeg iz austenitne faze nastaje naprezanjem inducirani martenzit. Proces pseudoelastičnosti povezan je s neelastičnom deformacijomm, koja nastaje nakon rasterećenja, odnosno martenzitno-austenitne transformacije. Pseudoelastičnost se odvija u području gdje je austenitna faza stabilna na temperaturama iznad temperature završetka austenitne transformacije, A_f.

Mehaničkim ispitivanjem pri konstantnoj temperaturi iznad A_f dobiva se dijagram naprezanje – deformacija te prikazuje makroskopsko ponašanje pseudoelastičnosti kod legura s prisjetljivosti oblika (slika 11). Na slici 11 je vidljiva pojava elastične deformacije do točke A tijekom mehaničkog ispitivanja koja predstavlja kritičnu vrijednost. Nakon postizanja kritične vrijednosti odvija se martenzitna transformacija (austenit → martenzit), tj. povećava se udjel martenzita. Martenzitna transformacija završava u točki B, u kojoj je prisutan samo naprezanjem inducirani martenzit. Prestankom djelovanja sile dolazi do rasterećenja i legura se elastično oporavlja do točke C. Od točke C do točke D odvija se transformacija iz martenzita u austenit. Kada se ispitivanje završi legura nema zaostalog istezanja [6].



Slika 11. Dijagram naprezanje-deformacija: a) za legure s prisjetljivosti oblika i b) shematski prikaz pseudoelastičnosti gdje 1 i 3 prikazuju početni oblik legure, a 2 prikazuje oblik legure nakon deformacije [6]

2.4. Priprema metalnih materijala

2.4.1. Elektropeći

Elektropeći su uređaji koji služe za dobivanje metala i njihovu toplinsku obradu pri čemu električnu energiju pretvaraju u toplinsku energiju. Rad elektropeći karakterizira velika potrošnja električne energije, a najčešće se koriste za taljenje čelika. Prednost korištenja elektropeći vidljiva je u dobroj kvaliteti taline, malom odgoru te velikom koeficijentu toplinske iskoristivosti [24].

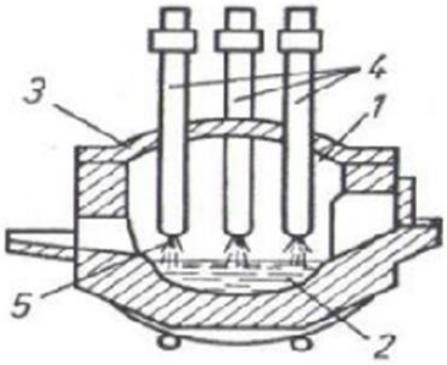
Električne peći se dijele na:

- elektrootporne peći
- elektrolučne peći
- indukcijske peći

2.4.1.1. Elektrolučna peć

Elektrolučnu peć izumio je francuski kemičar Paul Louis Heroult na prijelazu iz 19. u 20. stoljeće, te je po njemu dobila naziv Heroultova elektrolučna peć [25]. Ova peć je najraširenija od svih vrsta peći za proizvodnju čelika i drugih legura. Suvremene elektrolučne peći uglavnom su kapaciteta do 180 tona. Povećanjem kapaciteta elektrolučnih peći povećava se i ekonomičnost proizvodnje čelika te se zbog toga grade sve veće peći [26].

Elektrolučna peć je cilindričnog oblika a sastoji se od podnice, svoda, plašta, izljevnog otvora, vodom hlađenih otvora za tri elektrode, uređaja za nagibanje, uređaja za zakretanje svoda, držača elektroda, transformatora i ostale prateće opreme. Podnica peći se sastoji od sferično oblikovane čelične posude. Plašt je cilindričnog oblika, a svod sferičnog oblika [25]. Shematski prikaz elektrolučne peći prikazan je na slici 12.



Slika 12. Shematski prikaz elektrolučne peći (1-procesni prostor, 2-talina, 3-svod, 4-elektrode, 5-električni luk) [27]

Elektrolučne peći se prema veličini dijele na:

- male elektrolučne peći kapaciteta do 50 tona,
- srednje elektrolučne peći kapaciteta od 50 do 100 tona,
- velike elektrolučne peći kapaciteta od 100 do 200 tona

2.4.1.2. Indukcijska peć

Indukcijska peć se upotrebljava za taljenje čelika, lijevanog željeza te obojenih lakih i teških metala. U indukcijskim pećima električna energija pretvara se u elektromagnetsku energiju indukcijom te toplinsku izravno u obrađivanom metalu. Peći se priključuju na izvor električne energije mrežne ili više frekvencije, a najčešće rade s frekvencijama 50, 500 i 1000 Hz, dok male laboratorijske peći i s frekvencijama 10 000 Hz. Više frekvencije različite od mrežne (50 Hz) dobivaju se iz statičkih pretvarača s velikom mogućnošću regulacije snage peći. Mrežna ili viša frekvencija upotrebljava se prema tehnološkim zahtjevima za obradu i prema volumenu uzorka koji se zagrijava. Uporabom visokih frekvencija moguće je zagrijavanje tankih površinskih slojeva obrađivanog predmeta [25].

Podjela indukcijski peći po frekvenciji:

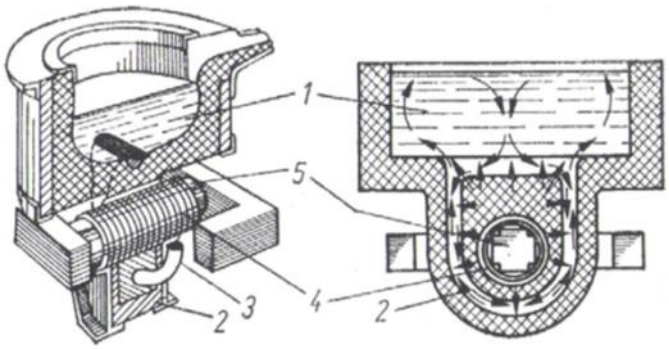
- niske (50 ili 60 Hz)
- srednje (150 do 10.000 Hz)
- visoke (iznad 10.000 Hz)

Indukcijske peći sastoje se od senzora peći, napajanja, kondenzatora i sustava kontrole. Vrtložne struje unutar materijala stvaraju se u izmjeničnom magnetskom polju kako bi se postigao učinak taljenja ili zagrijavanja [27].

Indukcijske peći koriste dva odvojena električna sustava [27]:

- sustav hlađenja, naginjanje peći i instrumente
- sustav za napajanje indukcijske zavojnice

Za napajanje pumpi u sustavu hlađenja indukcijske zavojnice, hidrauličkog mehanizma za naginjanje peći te sustava za upravljanje i instrumenata obično služi kabel do razdjelne kutije pogona. Električna energija za indukcijske zavojnice dolazi iz trofaznog,visokonaponskog sustava velike jakosti a složenost napajanja indukcijskih zavojnica ovisi o vrsti peći i njenoj uporabi. Kanalna održava rastaljen metal s mogućnošću ulijevanja te može učinkovito funkcionirati uz napajanje iz lokalnog naponskog voda. Većina peći bez jezgre u svom radu zahtijeva srednje do visoke frekvencije struje.

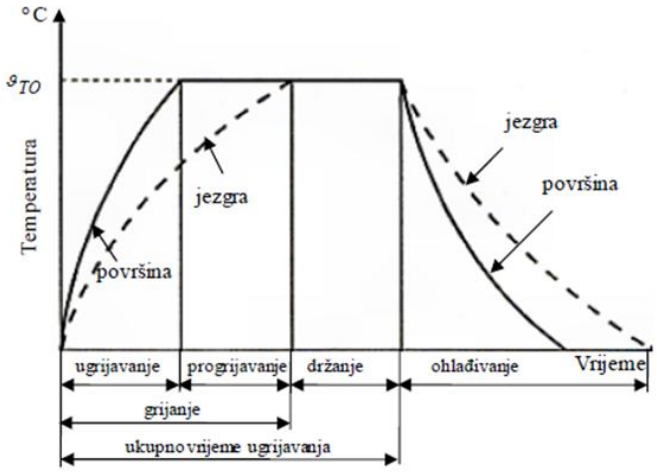


Slika 13. Shematski prikaz indukcijske peći:
1-metal, 2-obloga, 3-kanal, 4-svitak, 5- jezgra [28]

Toplinska obrada lmetalnih materijala

Toplinskom obradom metala znatno se može povećati čvrstoća materijala. Osnovni parametri postupka toplinske obradbe su temperatura i vrijeme. Za vrijeme toplinske obrade legura se u krutom stanju podvrgava djelovanju temperaturno-vremenskih promjena kako bi promijenila struktura i željena svojstva legure [29].

Načelno, proces toplinske obradbe materijala može obuhvaćati žarenje, kaljenje, popuštanje, poboljšavanje te površinsko otvrdnjavanje. Postupak toplinske obrade opisuje se dijagramom ovisnosti promjene temperature o vremenu, $\vartheta = f(t)$, a prikazan na slici 14.



Slika 14. Dijagram ovisnosti promjene temperature o vremenu [29]

Iz dijagrama na slici 14. vidljivo je da će se u fazi zagrijavanja uspostaviti temperaturna razlika između površine predmeta i njegove unutrašnjosti tj. jezgre. Ta će razlika biti veća što je veća brzina zagrijavanja, veći volumen (masa) grijanog predmeta, niži koeficijent toplinske vodljivosti itd.

Proces zagrijavanja u nekom vremenu može se podijeliti u karakteristične odsječke:

- Zagrijavanje - odsječak vremena u kojem površina zagrijanog predmeta (rub) doseže zadanu temperaturu
- Progrijavanje - vremensko razdoblje u kojem unutrašnjost predmeta (jezgra) može dosegnuti zadanu temperaturu, odnosno u kojem će se uspostaviti barem približno temperaturno stanje $\Delta T = Tpov - Tjez \approx 0$. U tijeku zagrijavanja vrlo su važne temperaturne razlike jer o njima neposredno ovise vlastita naprezanja (toplinske napetosti)
- držanje - vremensko razdoblje potrebno za željenu homogenizaciju strukture (npr. za otapanje željenog udjela karbida, nitrida, nečistoća itd.).
- vrijeme hlađenja - ovisi o odabranom sredstvu za hlađenje, a taj izbor ovisi o vrsti legure i o željenoj strukturnoj promjeni.

Svi ovi odjeljci vrlo su važni za uspješan postupak toplinske obrade. Osnovna razlika u kinetici pretvorbe (transformacije) pri zagrijavanju prema kinetici pri hlađenju je u tome da se u prvom slučaju radi o pojavama uz povišenje intenzivnosti difuzije, dok se u drugom slučaju radi o sniženju njezine intenzivnosti čak i tako daleko, da će dovoljno visoke intenzivnosti hlađenja potpuno eliminirati odvijanje difuzije, tj. dovesti do bezdifuziskih transformacija (tzv. preklopnih transformacija) [29].

Toplinska obrada SMA legura provodi se radi homogenizacije materijala u β-fazi, kako bi se osigurala austenitna početna faza legura prije kaljenja, kojim se nastoji osigurati stvaranje metastabilne faze.

2.4.2. Kaljenje

Kaljenje SMA legura omogućuje suzbijanje ravnotežne dekompozicije β-faze u α- i γ-fazu, te naglim hlađenjem stvaranje metastabilne, martenzitne faze.

Načelno, pri kaljenju metala sposobnost hlađenja uglavnom ovisi o toplinskim svojstvima metala, debljini oblika radnog komada te o svojstvima odvođenja topline sredstva za hlađenje. Pravilnim odabirom odgovarajućeg sredstva za hlađenje smanjuje se rizik od napetosti, mogućih pukotina i deformacija obratka.

2.5. Karakterizacija SMA legura

Osnovne tehnike određivanja temperatura faznih transformacija SMA legura su:

- Diferencijalna pretražna kalorimetrija (DSC)
- Diferencijalna toplinska analiza (DTA)
- Dinamičko-mehanička analiza (DMA)
- Dilatometrija (DIL)

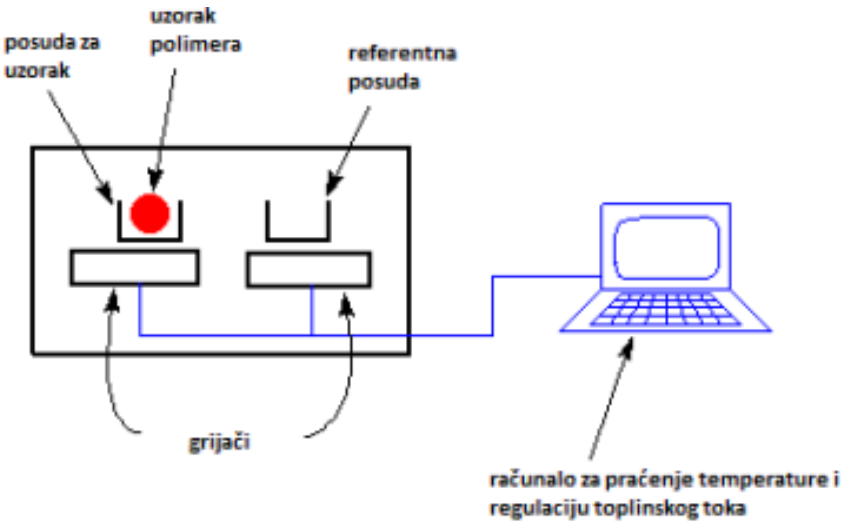
2.5.1. Diferencijalna pretražna kalorimetrija (DSC)

Diferencijska pretražna kalorimetrija (DSC) je tehnika pri kojoj se kontinuirano prati razlika toplinskog toka između ispitivanog uzorka i referentnog materijala, u funkciji vremena ili temperature, tijekom programiranog zagrijavanja uzorka pri uvjetima kontrolirane atmosfere. Zagrijavanjem uzoraka dolazi do promjena praćenih oslobađanjem ili primanjem topline, odnosno povećanja ili smanjenja temperature u odnosu na temperaturu istovremeno grijanog referentnog materijala [30]. Razlika toplinskog toka nastaje kao posljedica promjene specifičnog toplinskog kapaciteta materijala ili topline tijekom transformacija kroz koje materijal prolazi tijekom zagrijavanja/hlađenja u definiranoj atmosferi.

Diferencijalnom pretražnom kalorimetrijom moguće je pratiti temperature faznih transformacija u metalu, temperature promjene kristalne strukture, mehanizam skrućivanja legura, oksidacijske i redukcijske procese, toplinsku i oksidativnu stabilnost materijala, visokotemperaturne reakcije, kinetiku reakcija te odrediti eksperimentalne podatke potrebne za konstruiranje faznih dijagrama stanja materijala rekristalizaciju, čistoću materijala, taljenje, isparavanje itd [31].

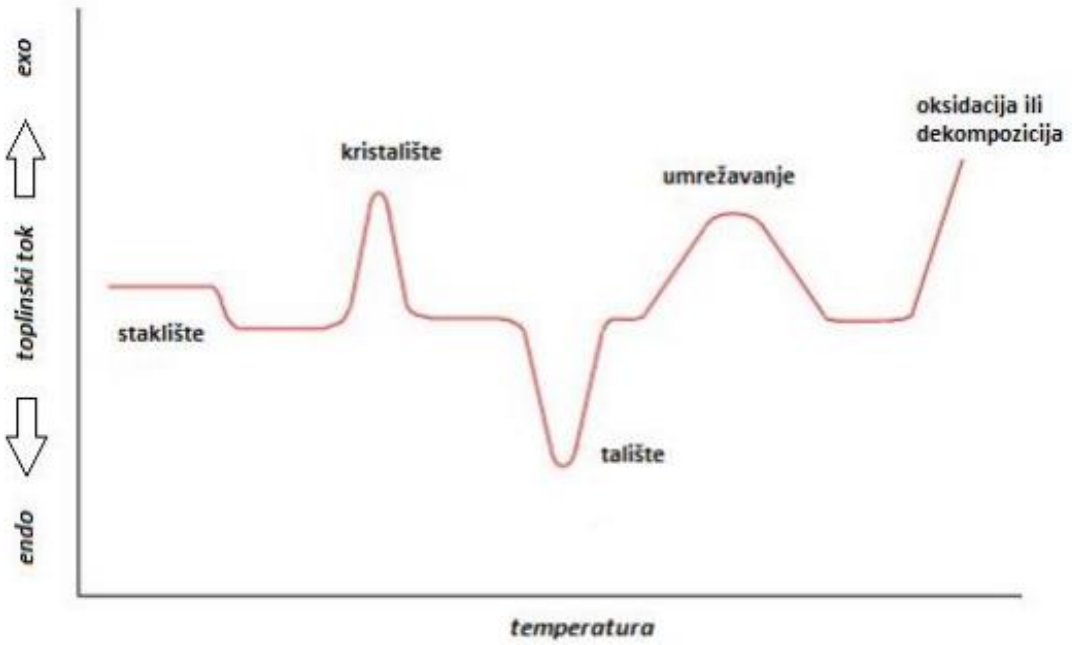
DSC tehnika toplinske analize koristi vrlo malu količinu uzorka koju je moguće vrlo brzo i jednostavno pripremiti za analizu (20-150 mg). Također je pogodna za ispitivanje svih tipova materijala od metala, keramike pa do polimera, farmaceutskih spojeva, eksploziva te

drugih organskih i anorganskih materijala. Diferencijalna pretražna kalorimetrija također se koristi za kvalitativna i kvantitativna mjerenja svojstava materijala. Tako se DSC tehnikom uz vrijednost temperature na kojoj dolazi do toplinske promjene, dobiva i kvantitativna informacija o toplinskoj promjeni koja je nastala tijekom kemijske reakcije, moguće je kvantitativno određivanje entalpije faznih transformacija, specifičnog toplinskog kapaciteta, toplinske vodljivosti, energije aktivacije rasta zrna, precipitacije i dr.. Temperaturno područje rada uređaja je od -150 °C do 725 °C. Osnovni dio diferencijskog pretražnog kalorimetra predstavlja tzv. DSC ćelija, prikazana na slici 15.



Slika 15. Shema DSC instrumenta [30]

Temperaturna kalibracija DSC provodi se sa standardnim materijalima, obično s vrlo čistim metalima poznatog tališta. Inertni plinovi koji se obično koriste su zrak i dušik. Argon se upotrebljava kad se ispituju tvari koje reagiraju s dušikom. Na slici 16. prikazan je DSC termogram na kojem su zabilježene toplinske promjene u uzorku.



Slika 16. DSC termogram [30]

S obzirom na princip rada razlikuju se tri osnovna tipa DSC analizatora:

1) Kompenzacijski diferencijalni pretražni kalorimetar,

2) Diferencijalni pretražni kalorimetar s toplinskim tokom,

3) Visokorezolucijski kompenzacijski diferencijalni pretražni kalorimetar

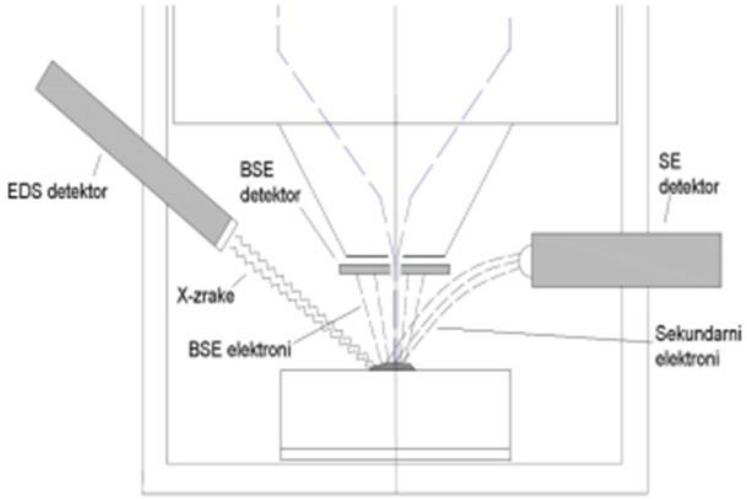
2.6.2. Skenirajuća elektronska mikroskopija (SEM)

Pretražna ili skenirajuća elektronska mikroskopija temelji se na skeniranju površine ispitivanog uzorka pomoću precizno fokusiranog snopa elektrona. Površinu je potrebno prethodno pripremiti. Uzorak je smješten u komori mikroskopa, a izvor elektrona je katoda koja se nalazi u emisijskoj komori. Metoda se zasniva na ubrzavanju elektrona između visokonaponske katode odnosno anode, fokusirani elektroni usmjeruju se pomoću magnetskih leća na površinu ispitivanog uzorka. Za provođenje analize te dobivanje slike koriste se razni efekti koji se događaju prilikom udarca elektrona o površinu ispitivanog uzorka [32].

Pretražni elektronski mikroskop može raditi sa tri osnovne vrste detektora, a to su:

- SE (engl. Secondary Electron) ili detektor sekundarnih elektrona,
- BSE (engl. Back Scatter Electron) ili detektor povratno raspršenih elektrona
- EDS (engl. Energy Disperssive Spectrometer) ili energijsko disperzijski spektrometar [33]

Na slici 17. vidljiv je shematski prikaz osnovnih vrsta detektora.



Slika 17. Shematski prikaz osnovnih vrsta detektora [34]

BSE detektor ili detektor povratno raspršenih elektrona koristi se za detektiranje odbijenih elektrona koji potiču iz elektronskog snopa. Do odbijanja elektrona koji potiču iz elektronskog snopa dolazi prilikom sudara s atomskom jezgrom uzorka. BSE detektor se primjenjuje za analizu razlike kemijskih sastava uzoraka, a može snimiti i električki nevodljive uzorke, te smanjiti efekte izazvane nakupljanjem elektrona na površini uzorka.

SE detektor ili detektor sekundarnih elektrona služi za proučavanje morfologije te može prikazivati površine uzoraka visoke rezolucije. Sekundarni elektroni nastaju izbijanjem elektrona iz elektronskog omotača atoma uzorka, a tome prethodi sudar elektrona iz snopa i uzorka.

EDS detektor ili energijsko disperzijski spektrometar detektira zračenje koje nastaje kada kod izbijanja elektrona iz elektronskog omotača ostaje jedno prazno ili vakantno mjesto. To se mjesto zatim popuni elektronom iz druge elektronske ljuske više energijske vrijednosti. Pri tom skoku elektrona emitira se X-zraka, s energijom karakterističnom za svaki pojedini element. Ovaj detektor služi za određivanje kemijskog sastava uzorka pomoću X-zraka emitiranih iz uzorka [32,35].

2.6.2.1. Energijsko-disperzijska spektrometrija (EDS)

Energijsko-disperzijska spektrometrija je tehnika koja služi za analizu mikrostrukture te se koristi u kombinaciji s pretražnom elektronskom mikroskopijom. Tehnika radi na principu usporedbe interakcije rentgenskih zraka s promatranim uzorkom. Svaki element sastoji se od jedinstvene strukture a prilikom interakcije s promatranim uzorkom nastaje jedinstveni odziv

rentgenskih zraka. Fokusirana zraka elektrona mora biti usmjerena na površinu uzorka kako bi se stimuliralo nastalo rentgensko zračenje. Pri tome dolazi do uzbuđivanja elektrona u unutarnjoj ljusci, a samim time dolazi i do pomicanja elektrona u sljedeću vanjsku ljusku. Kako u unutarnjoj ljusci ostaje jedno prazno mjesto, elektron iz vanjske ljuske se pomiče u unutarnju ljusku kako bi popunio nastalo prazno mjesto. Pomoću ovog procesa dolazi do oslobađanja rentgenskih zraka. Za mjerenje količine i energije nastalih rentgenskih zraka služi spektrometar. Rentgenske zrake se pomoću detektora pretvaraju u signale, koji zatim dolaze u pulsni procesor koji mjeri dolazne signale. Nakon toga signali dolaze u analizator koji ih šalje na računalo te se dobiva prikaz signala na ekranu [33].

2.7. Termodinamičko modeliranje

Za dizajn i razvoj metalnih materijala, primjenu i procesiranje ključno je njihovo termodinamičko modeliranje. Termodinamičkim modeliranjem dobije se fazni dijagram koji opisuje metalne sustave. Cilj metalurškog inženjerstva je sposobnost kontrole konačnih kemijskih, fizikalnih i mehaničkih svojstava metalnih materijala. To je moguće uz potpuno razumijevanje korelacije između sastava legure, procesnih parametara, mikrostrukture te primjenskih svojstava. Većina legura podliježe heterogenim reakcijama ili faznim transformacijama tijekom pripreme materijala ili njegove primjene, stoga je neophodno poznavanje termodinamičkih parametara i faznih dijagrama koji opisuju stanje materijala kao funkciju temperature, tlaka i sastava komponenata. Termodinamičke modele moguće je kreirati termodinamičkim modeliranjem pomoću CALPHAD metode (CALculation of PHAse Diagrams). Do sada je istražena većina faznih dijagrama binarnih legura. S obzirom na nedostatak relevantnih eksperimentalnih podataka, određivanje faznih dijagrama ternarnih i višekomponentnih sustava predstavlja izazov mnogim istraživačima. Određivanje faznih dijagrama eksperimentalnim mjerenjima je dugotrajno i skupo te se sve intenzivnije primjenjuje termodinamičko predviđanje. Termodinamičkim predviđanjem identificiraju se područja sastava legura i temperaturna područja u kojem je najbolje provesti eksperimentalna mjerenja za određenu višekomponentnu leguru. Time je osiguran maksimalan broj termodinamičkih podataka u kratkom vremenu [36].

Svaku fazu moguće je opisati odgovarajućim modelom koji sadrži mali broj varijabli. CALPHALD metodom moguće je predviđanje faznih dijagrama višeg reda a temelji se na minimizaciji slobodne Gibbsove energije za predviđanje stabilnosti i sastava pojedinih faza u određenim uvjetima temperature i tlaka. Termodinamičkim predviđanjem također je moguće praćenje mehanizma skrućivanja legura, mikromodeliranje, odnosno praćenje difuzijskih procesa itd.

Višekomponentne legure moguće je opisati procjenom termodinamičkih funkcija svake faze koja sudjeluje u ravnoteži. Molarna slobodna Gibbsova energija (G_m^{ϕ}) svake faze opisana je izrazom:

$$G_m^{\phi} = G_{ref}^{\phi} + G_{id}^{\phi} + G_E^{\phi} + G_p^{\phi} + G_m^{\phi} + \ldots \quad (1)$$

Prvi član jednadžbe predstavlja sumu molarne Gibbsove energije konstituenata *i* (elementi, spoj...) faze φ relativno prema izabranom referentnom stanju, drugi član predstavlja doprinos slobodne Gibbsove energije idealnog slučajnog miješanja konstituenata, treći član slobodnu Gibbsovu energiju miješanja, dok posljednji član predstavlja Gibbsovu energiju magnetskih transformacija, Curie temperature (T_c) i prosječnog magnetskog momenta po atomu (β_0) [51].

Prvi član jednadžbe (1) dan je izrazom:

$$G_{ref}^{\Phi} = \sum_{i=1}^{n} x_i \, {}^0G_i^{\Phi} \quad (2)$$

gdje su: x_i – udio konstituenata

G_{ref}^{Φ} - Gibbsova energija konstituenta i u standardnom stanju (298,15 K)

n – broj konstituenata a njena ovisnost o temperaturi dana je jednadžbom (3), koja vrijedi za temperature iznad Debye-ve temperature

$$G = a + bT + cT\ln(T) + \sum d_i T^n \quad (3)$$

gdje su: a, b, c i d_n - koeficijenti

n – cijeli broj.

Doprinos G_{ref}^{Φ} izražen je Gibbsovom energijom nastajanja spoja s obzirom na referentno stanje u slučaju stehiometrijske otopine,:

$$G_{ref}^{\Phi} = \sum_{i=1}^{n} x_i \, {}^0G_i^{\Phi} + G_f \quad (4)$$

gdje su:

x_i- molni udio konstituenta

${}^0G_i^{\Phi}$- slobodne Gibbsove energije konstituenta i u standardnom stanju

G^f - slobodna Gibbsova energija nastajanja spoja

Slobodna Gibbsova energija idealnog slučajnog miješanja dana je izrazom:

$$G_{id}^{\Phi} = RT \sum_{i=1}^{n} x_i \ \ln(x_i) \tag{5}$$

za i = 1,2,....n konstituenata sustava gdje su:

R- opća plinska jednadžba

T – temperatura

Slobodna Gibbsova energija miješanja opisuje utjecaj neidealnog miješanja i dana je Muggianovim proširenjem Redlich-Kisterove jednadžbe:

$$G_{E}^{\Phi} = \sum_{\substack{i,j=1 \\ i \neq j}}^{n} x_i x_j \sum_{z=0}^{m} {}^{z}L(x_i + x_j)^{z} + \sum_{\substack{i,j,k=l \\ i \neq j \neq k}}^{n} x_i x_j x_k L_{ijk} \tag{6}$$

z = 0,.....m

gdje su:

${}^{z}L$ - interakcijski parametar koji opisuje obostrani utjecaj konstituenata i i j.

${}^{z}L_{i,j} – a_z+b_zT+c_zTlnT(z=0,...m)$

Termodinamička ravnoteža sustava podrazumjeva jednakost kemijskih potencijala (μ) svih komponenata (n) u svim fazama:

$$\mu_1^1 = \mu_1^2 = \ldots\ldots \mu_2^{\Phi}$$

$$\mu_2^1 = \mu_2^2 = \ldots\ldots \mu_2^{\Phi}$$

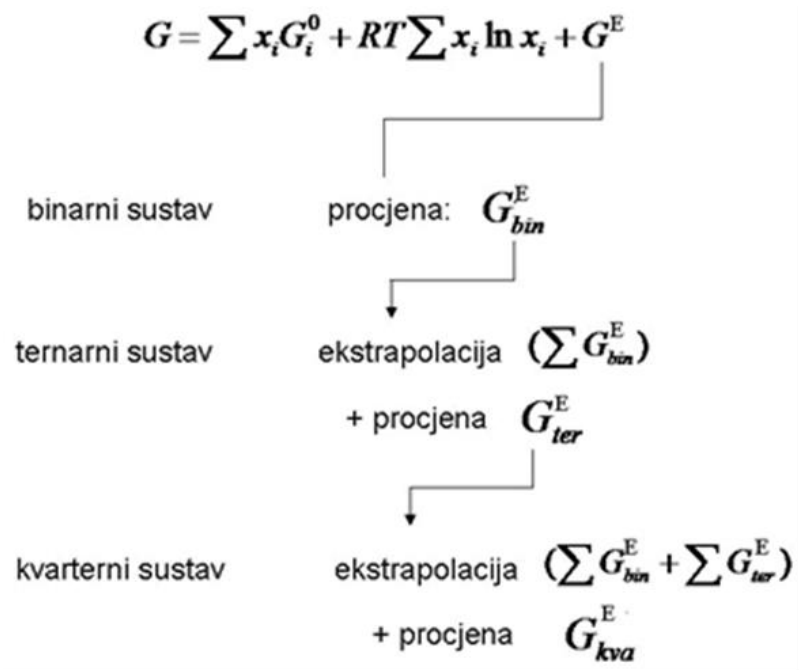
$$\ldots\ldots\ldots$$

$$\mu_n^1 = \mu_n^2 = \mu_n^{\Phi} \tag{7}$$

Veza slobodne Gibbsove energije i kemijskog potencijala prikazana je jednadžbom (8):

$$G = \sum_{i=1}^{n} \mu_i x_i \tag{8}$$

Termodinamičko modeliranje ternarnih i ostalih višekomponentnih sustava provodi se iz binarnih podsustava prema CALPHAD metodologiji ekstrapolacijom termodinamičkih podataka kako je prikazano na slici 18.



Slika 18. CALPHAD metodologija [36]

U prvom koraku jednadžbe analiziraju se eksperimentalni fazni dijagrami i termodinamički podaci za sva tri binarna podsustava. Analizom dijagrama dobiju se matematičke funkcije slobodnih Gibbsovih energija binarnih sustava. Sljedeći korak je određivanje slobodne Gibbsove energije miješanja ternarnih sustava na bazi podataka binarnih sustava te nakon toga slijedi izrada faznog dijagrama ternarne legure na principu minimizacije slobodne Gibbsove energije. Na temelju dobivenih podataka, CALPHAD metodom se stvaraju i termodinamičke baze podataka, što omogućuje brzo i relativno točno definiranje kompleksnih metalnih sustava.

Izrada faznih ravnoteža binarnih i ternarnih legura temelj su svih termodinamičkih programa kao što su Thermo-Calc (TCW), PANDAT, ChemSage, Lukas itd. Fazne dijagrame moguće je brzo i jednostavno odrediti primjenom termodinamičkog programa na osnovu 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.

3. EKSPERIMENTALNI DIO

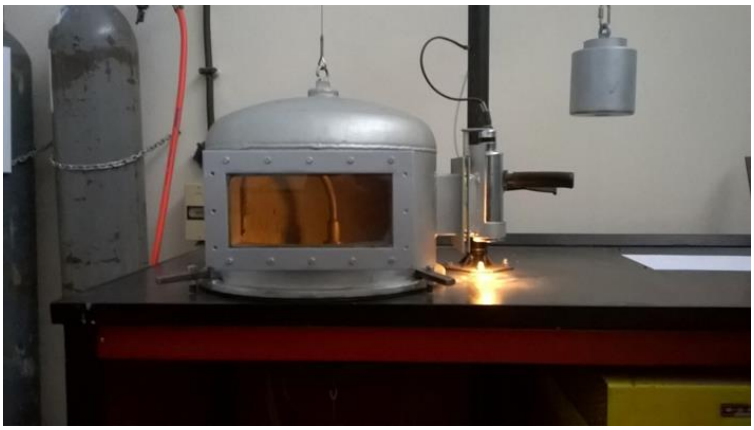
U radu su pripremljene legure sastava: Cu-(8-10) % mas. Al-(8-9) % mas. Mn legure i Cu-10% mas.Al-8%mas.Mn-4%mas.Ag legura taljenjem u elektrolučnoj peći (ELF) i indukcijskoj peći (IN) te lijevanjem u kalup. U tablici su dani željeni sastavi komponenata i sastavi u lijevanim uzorcima određeni energijsko-disperzijskom spektrometrijom (EDS).

Tablica 2. Dizajnirani i eksperimentalno određeni ukupni sastavi ispitivanih uzoraka

Uzorak	Dizajnirani sastav (%mas.)				Eksperimentalno određeni (% mas.)			
	Cu	Al	Mn	Ag	Cu	Al	Mn	Ag
1 (ELF)	82	8-10	8-9	0		8.4	9.6	0
2 (IN)	82	8-10	8-9	0	82.6	9.7	7.7	0
3 (IN)	78	8-10	8-9	4	78.2	9.8	7.6	4.4

3.1. Taljenje u elektrolučnoj peći Cu-SMA legura i lijevanje u kalup

Čisti metali visoke čistoće, Cu 99.9 %, Al 99.5 %, Mn 99.8 %, taljeni su u elektrolučnoj peći prikazanoj na slici 19. Prethodno odvagani metali su stavljeni u bakarni kalup i rastaljeni električnim lukom (slika 20) u atmosferi argona, kako bi se izbjegla oksidacija metala. Prije samog taljenja, sustav je vakumiran 2x i propuhivan argonom kroz 15 minuta. Uzorci su pretaljivani 5x kako bi se postigla što bolja homogenizacija legura (slika 21).



Slika 19. Elektrolučna peć

Slika 20 Odvagani čisti metali u bakrenom kalupu i volframova elektroda

Slika 21. Uzorci Cu-Al-Mn legura nakon pretaljivanja 5x

Dobiveni uzorci legure prebačeni su u cilindrični kalup za lijevanje, promjera 8 mm i duljine 12 mm (slika 22.) te su pripremljeni uzorci legura prikazani na slici 23.

Slika 22. Kalup za lijevanje cilindričnih uzoraka

Slika 23. CuAlMn legura pripremljena taljenjem u elektrolučnoj peći i lijevanjem u kalup

3.2. Taljenje u indukcijskoj peći i lijevanje Cu-Al-Mn-Ag legure

Legure Cu-10% Al-8% Mn i Cu-10% Al-8% Mn-4% Ag dobivene su taljenjem u indukcijskoj peći čistih metala u grafitnim posudama. Lijevanjem su dobiveni cilindrični ingoti, promjera 10 mm i duljine 30 mm.

Slika 24. Indukcijska peć [37]

3.3. Toplinska obrada uzoraka

Toplinska obrada uzoraka provedena je u elektrootpornoj komornoj peći za popuštanje na temperaturi od 900 ^{0}C kroz 30 minuta. Nakon betatizacije, uzorci su zakaljeni u vodi kako bi se formirala martenzitna struktura uslijed naglog hlađenja legure (slika 25.).

Slika 25. Elektrootporna komorna peć za popuštanje [20]

3.4. Metalografska priprema

Uzorci pripremljenih legura uloženi su u vodljivu karbonsku masu Conductomet postupkom vrućeg prešanja pod visokom temperaturom i tlakom, u uređaju Buehler Simplimet 1000 (slika 26.).

Slika 26. Uređaj za toplo ulijevanje Buehler Simplimet 1000

Uzorci su potom brušeni i polirani na uređaju Buehler „Phoenix Beta“ (slika 27). Brušenje je provedeno na različitim granulacijama papira (od 120 do 1200 x), kroz 3 minute, sili od 5 N, brzini 150 okr/min, uz stalno hlađenje vodom.

Nakon poliranja dobiva se zrcalni izgled površine uzorka, a takvi uvjeti omogućavaju bolju vidljivost mikrostrukture pod svjetlosnim mikroskopom. Poliranje je izvedeno na istom uređaju kao i brušenje, ali je korištena podloga izrađena od posebne tkanine. Na podlogu se nanosi vodena suspenziju Al_2O_3 prije i tijekom poliranja. Brušenje i poliranje provedeno je pri brzini rotacije ploče sa 150 okretaja u minuti, kroz 5-8- minuta.

Slika 27. Uređaj za brušenje i poliranje Buehler „Phoenix Beta“

Nakon poliranja provedeno je nagrizanje uzoraka otopinom 2,5 g $FeCl_3$ + 48 mL metanola + 10 mL HCl, u trajanju od 3-5 sekundi pri sobnoj temperaturi (tablica 4., slika 28.).

***Slika* 28.** Nagriženi uzorci Cu-SMA legura

Tablica 3. Sastav otopine za nagrizanje

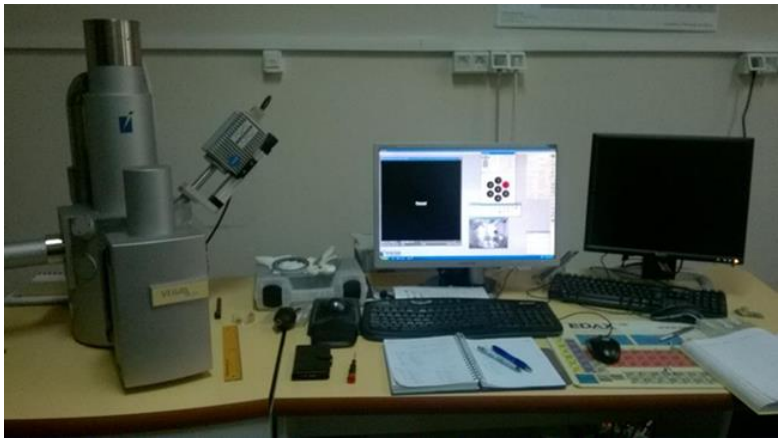
Volumen, cm^3	**Medij**
2,5	$FeCl_3$
10	HCl
48	CH_3OH

3.5. Mikrostrukturna analiza

Mikrostrukturna ispitivanja provedena su na skenirajućem elektronskom mikroskopu (SEM) TESCAN VEGA 5136 MM, s energijsko-disperzijskom spektroskopijom (EDS) (*Oxford Instruments X-act)*, pri 10 kV i na različitim povećanjima (500x – 3000 x) (slika 29).

Pažljivo pripremljeni uzorak postavlja se u komoru mikroskopa. Usko usmjereni snop elektrona pada na površinu uzorka pri čemu se reflektiraju elektroni visoke energije koji se prikazuje kao varijacija svjetline na katodnoj cijevi.

Kemijski sastavi ispitivanih legura Cu -Al -Mn i Cu-Al-Mn-Ag određeni su EDS analizom.

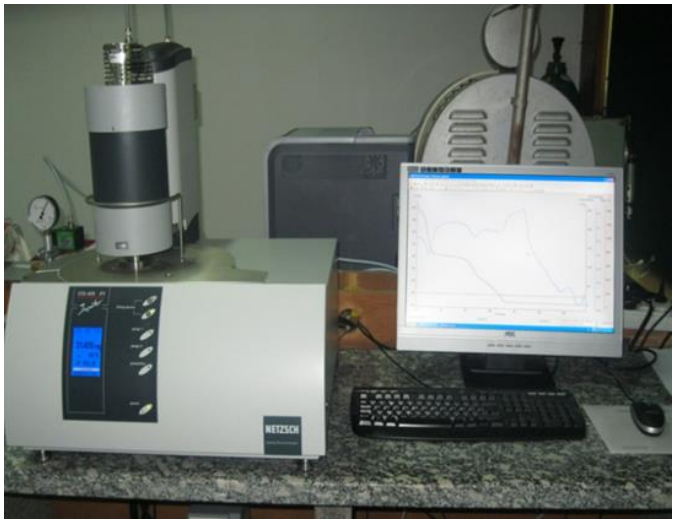


Slika 29. Skenirajući elektronski mikroskop TESCAN VEGA 5136 MM

3.6. Toplinska analiza Cu-SMA legura

3.6.1. Diferencijalna pretražna kalorimetrija (DSC)

Temperature transformacije ispitivanih legura određene su smultanom toplinskom analizom, koja kombinira dvije tehnike toplinske analize, diferencijalnu pretražnu kalorimetriju (DSC) i termogravimetriju (TG). Dinamička ispitivanja provedena su u temperaturnom području od 25 °C do 700 °C uz brzinu zagrijavanja 10 °C /min, u atmosferi argona na uređaju STA NETZSCH Jupter 449 (slika 30). Ispitivanja su također provedena pri nižim temperaturama, u području od -50 °C do 250 °C, uz istu brzinu zagrijavanja, u atmosferi dušika na uređaju DSC Mettler-Toledo 822e (slika 31).



Slika 30. Uređaj za simultanu toplinsku analizu, STA DSC/TG NETZSCH

Diferencijalna pretražna kalorimetrija (DSC) je tehnika pri kojoj se mjeri razlika toplinskog toka između ispitivanog i referentnog materijala. [31]. Razlika toplinskog toka nastaje kao posljedica promjene specifičnog toplinskog kapaciteta topline ili materijala tijekom transformacija kroz koje materijal prolazi tijekom zagrijavanja/hlađenja. Diferencijalnom pretražnom kalorimetrijom moguće je pratiti temperature faznih transformacija u materijalu, taljenje, isparavanje, temperature promjene kristalne strukture, mehanizam skrućivanja legura, oksidacijske i redukcijske procese, rekristalizaciju, čistoću materijala, odrediti eksperimentalne podatke koji su potrebni za konstruiranje faznih dijagrama stanja materijala [31].

Prednost diferencijalne pretražne kalorimetrije je u brzini analize te vrlo maloj količini uzorka potrebnog za analizu (20-150 mg).

Slika 31. Diferencijalni pretražni kalorimetar, MDSC Mettler-Toledo 822e

Izvedba nosača kod DSC analizatora (slika 32.) je puno osjetljivija nego kod drugih tehnika toplinske analize. Metoda je vrlo precizna pri određivanju entalpije faznih transformacija, specifičnog toplinskog kapaciteta, toplinske vodljivosti, energije aktivacije rasta zrna, precipitacije i dr. [31].

Slika 32. Nosač za DSC analizu [31]

3.7. Termodinamičko modeliranje

Termodinamičko modeliranje provedeno je programom Thermo-Calc 5, koristeći vlastitu bazu podataka, pripremljenu na bazi binarnih podsustava Cu-Al, Cu-Mn i Al-Mn te optimiziranih podataka za ternarni Cu-Al-Mn sustav prema Miettinenu [31].

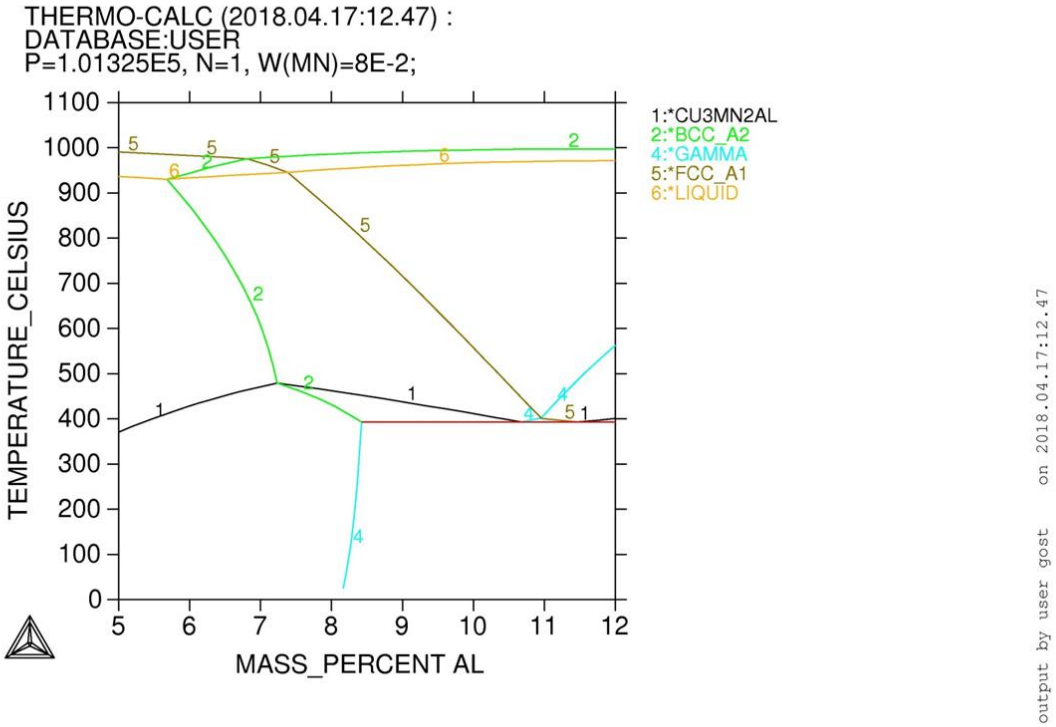
4. REZULTATI I RASPRAVA

Termodinamičko modeliranje provedeno je pripremljenom bazom podataka za Cu-Al-Mn sustav, koristeći parametre slobodnih Gibbsovih energija čistih sustava prema Dinsdale SGTE bazi [38].Faze uzete u obzir u proračunu su dane u tablici 4.

Tablica 4. Proračun za faze uzete u obzir pri termodinamičkom proračunu

Faza	**TD naziv baze podataka**	**Pearsonova oznaka**	**Prostorna grupa**
Liquid	L	-	-
FCC (Cu)	FCC_A1	cF4	Fm3m
β	BCC_ A2≠1	cI2	Im3m
γ	GAMMA	cF4	P43m
CBCC (αMn)	CBCC_A12	cI58	I43m
τ_3	Cu_3Mn_2Al	cF24	Fd3m

Na osnovi sastava ispitivanih legura provedeno je modeliranje te je dobiven uvid u stabilnost faza u pojedinim temperaturnim intervalima, pri atmosferskom tlaku za Cu-Al-Mn legure. U ravnotežnim uvjetima stabilnost faza dana je slikom 33.

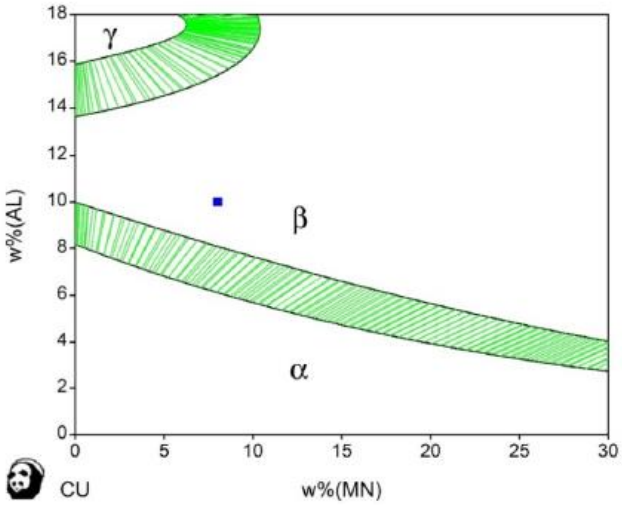


Slika 33. Vertikalna projekcija stabilnih faza za $CuMn_{0.8}$-Al

Fazni dijagram ternarne legure pokazuje područje velike stabilnosti β-faze pri visokim temperaturama u sastavima iznad 8 %mas. aluminija, te dvofazno područje α+β u sastavima od 6.5 %mas. do (8-11 %mas.) aluminija, ovisno o temperaturnom području. Tijekom ravnotežnog hlađenja, β faza podliježe eutektoidnoj transformaciji $\beta \leftrightarrow \alpha + \gamma + \tau_3$ (Cu_3Mn_2Al) pri temperaturi od 393 °C. Također se može primijetiti da je u ravnotežnim uvjetima τ_3 (Cu_3Mn_2Al) faza stabilna faza na sobnoj temperaturi u širokom intervalu sastava. τ_3 faza se izlučuje samostalno pri udjelu od 8.3%mas. Al pri temperaturi od 45 °C, a pri 10 %mas. pri 410 °C.

Postojećim komercijalnim bazama, primjerice SSOL 5, Cu-Al-Mn sustav je opisan isključivo na bazi binarnih podsustava te fazni dijagrami dobiveni temeljem termodinamičkog izračuna ne opisuju τ_3 fazu. Utoliko je veća važnost vlastite pripremljene baze podataka za Cu-Al-Mn sustav. Baza podataka korištena u radu pokazuje njenu stabilnost ispod cca 390 °C, što je eksperimentalno dokazano [39].

Izotermni proračun pri 850°C dan je na slici 34 te je vidljivo područje stabilnosti β-faze, austenita.

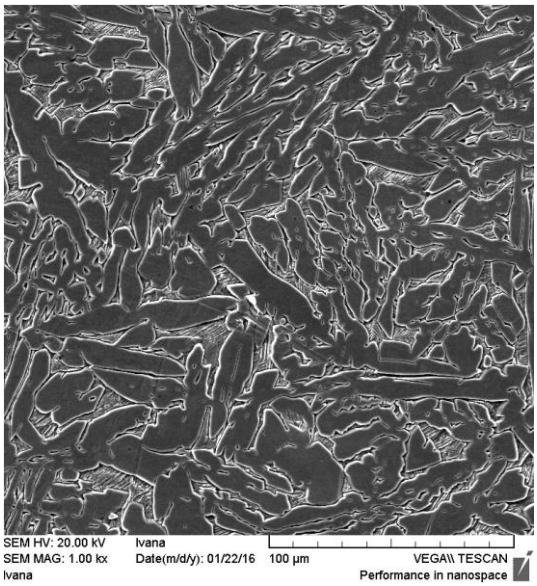


Slika 34. Izotermalna sekcija pri 850 °C za Cu-Al-Mn leguru

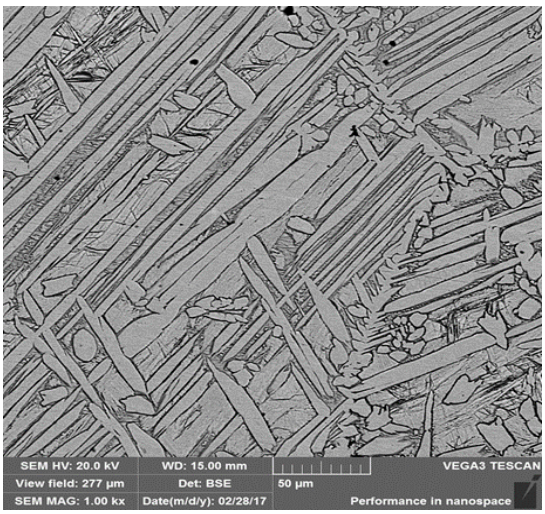
Naglim kaljenjem, odnosno hlađenjem u vodi, dolazi do suzbijanja eutektoidne dekompozicije β-faze te do formiranja metastabilne β-faze, martenzita. Utvrđene su temperature potrebne za betatizaciju legure toplinskom obradom.

4.1. Mikrostrukturna analiza CuAlMn legura

Na slici 36. dana je mikrostruktura ternarne legure Cu-Al-Mn u lijevanom stanju, nakon taljenja u elektrolučnoj peći (slika 35a.) te u indukcijskoj peći (slika 35b.). Obje mikrofotografije pokazuju dvofaznu mikrostrukturu, α+β. Iako su obje mikrostrukture dvofazne, mogu se vidjeti izduljeniji i usmjereni precipitati α-faze kod lijevane legure pripremljene u indukcijskoj peći.



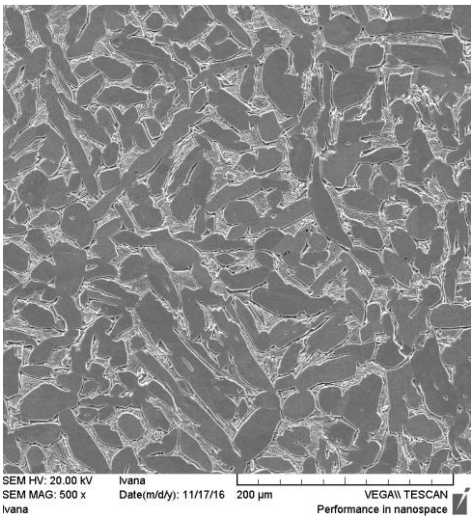
a)



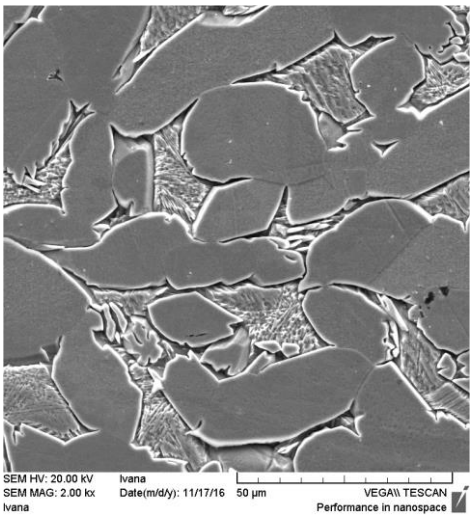
b)

Slika 35. Mikrofotografije CuAlMn legure u lijevanom stanju nakon pripreme u: a) elektrolučnoj peći, b) indukcijskoj peći (povećanje 1000x)

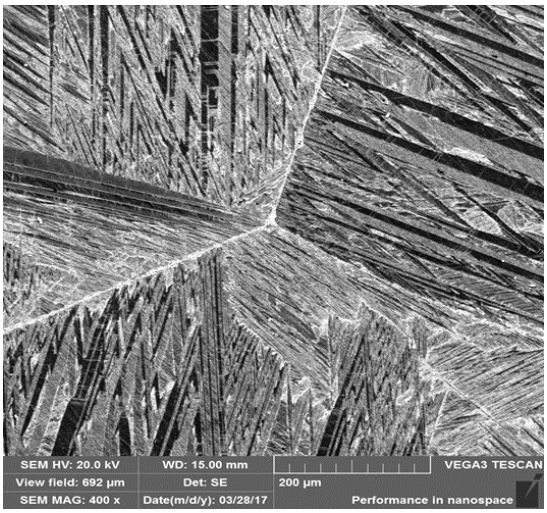
Nakon homogenizacije Cu-Al-Mn legure na 900 °C i kaljenja u vodi došlo je do promjene mikrostrukture, što se vidi na slici 36.



a)



b)

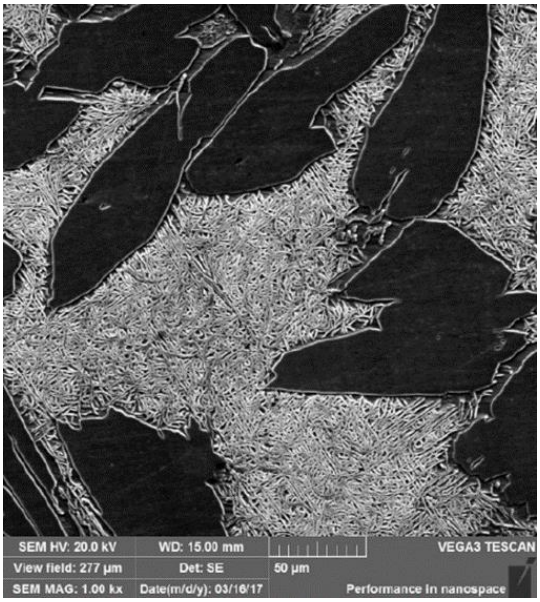


c)

Slika 36. SEM mikrofotografije Cu-Al-Mn legure nakon betatizacije i kaljenja u vodi pripremljene uelektrolučnoj peći pri povećanjima od 500x (a), 2000x(b) x), u indukcijskoj peći (povećanje 400x)

Može se vidjeti početak stvaranja martenzita između precipitata α-faze kod legure dobivene taljenjem u elektrolučnoj peći, dok legure dobivene taljenjem u indukcijskoj peći pokazuju potpunu martenzitnu strukturu nakon kaljenja (slika 36.).

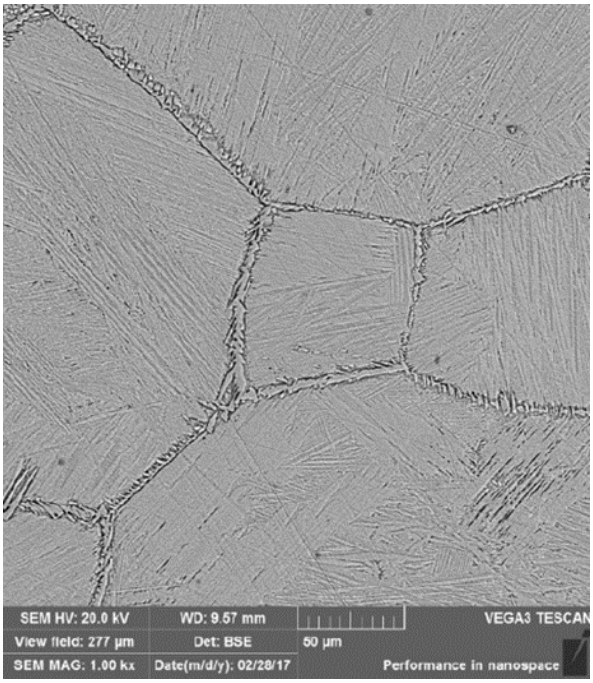
Slika 37 prikazuje mikrostrukturu legure dobivene taljenjem u indukcijskoj peći, nakon homogenizacije kroz 5 sati te sporog hlađenja na zraku. Vidljivo je da se sporim hlađenjem ne formira martenzit već se formiraju precipitati α-faze unutar β-matrice.



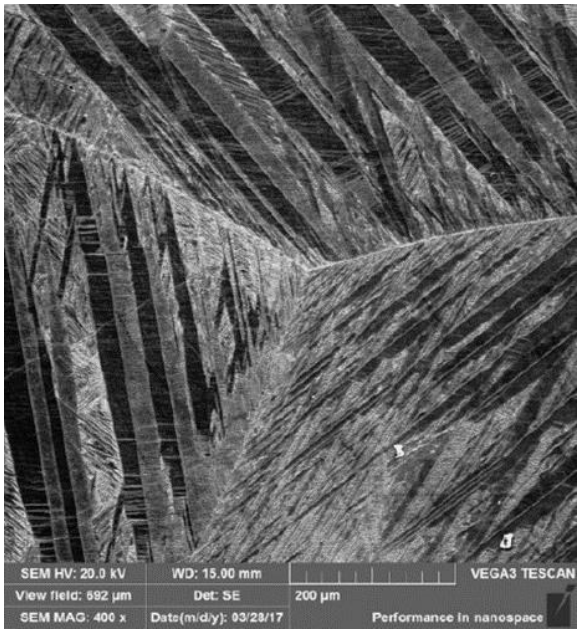
Slika 37. SEM mikrofotografija Cu-10Al-8Mn legure nakon homogenizacije i sporog hlađenja na zraku

4.2. Mikrostrukturna analiza Cu10Al8Mn4Ag legure

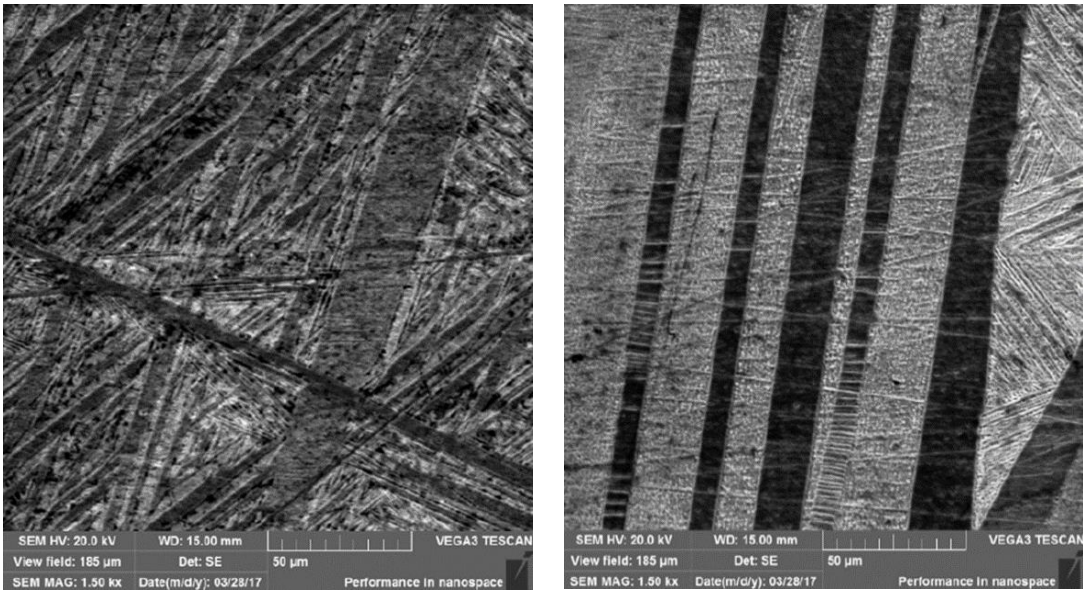
Legure mikrolegirane s 4 %mas. srebra pokazuju stvaranje martenzitne strukture već u lijevanoj strukturi (slika 38.). Još intenzivniji martenzit dobiven je nakon toplinske obrade i kaljenja u vodi (slika 39.). Može se vidjeti prisutan zig-zag martenzit, tipičan za β`-martenzitna struktura, monoklinske $18R_1$ strukture, no također i prisutnost $\gamma_1$`-martenzita, ortorombične 2H strukture. Ove rezultate SEM analize bilo bi dobro potvrditi i XRD analizom. Usporedba ternarne legure i mikrolegirane srebrom dana je na slici 40.



Slika 38. Mikrofotografija Cu10Al8Mn4Ag legure u lijevanom stanju



Slika 39. Mikrofotografija Cu10Al8Mn4Ag legure nakon betatizacije i kaljenja u vodi



a) b)

Slika 40. SEM mikrofotografije mikrostrukture nakon kaljenja za: a) Cu-10Al-8Mn leguru, b) Cu-10Al-8Mn-4Ag

Cu-Al-Mn-Ag legura nakon homogenizacije i sporog hlađenja pokazuje dvofaznu strukturu sa precipitatima α-faze (slika 41).

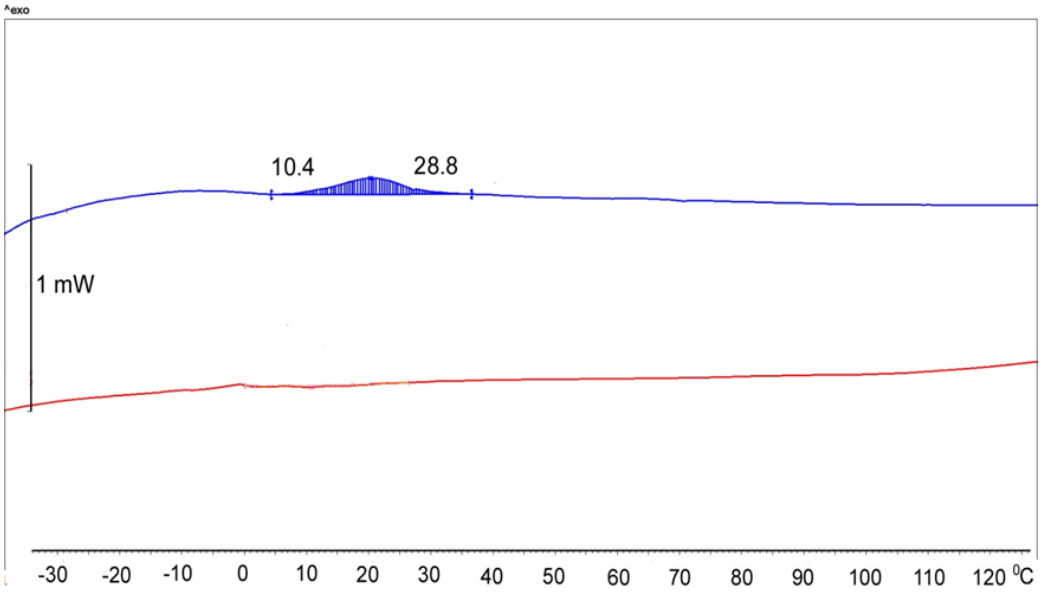
Slika 41. SEM mikrofotografija Cu10Al8Mn4Ag legure nakon homogenizacije i sporog hlađenja

Tablica 5. Kemijski sastavi određeni EDS analizom

Legura	Kemijski sastavi određeni EDS analizom	**Cu (mas %)**	**Al (mas %)**	**Mn (mas %)**	**Ag (mas %)**
Cu–10%Al–8%Mn	Tamna faza (α faza)	84.6	8.2	7.2	-
	Svijetla faza	82.5	9.7	7.8	-
Cu–10%Al–8%Mn-4%Ag	Tamna faza (α faza)	81.6	9.0	6.5	2.9
	Svijetla faza	78.2	10.0	7.6	4.2

4.3. DSC analiza Cu-SMA legura

Rezultati DSC analize prikazani su na slikama 42. i 43. i tablicama 6. i 7. Određene su temperature transformacije martenzita na krivulji hlađenja, M_s kao početna temperatura egzotermnog pika, i M_f kao konačna temperatura pika. Temperature austenitne transformacije očitavaju se iz krivulje zagrijavanja (tablica 7.).



Slika 42. DSC termogram za Cu-Al-Mn leguru pripremljenu u indukcijskoj peći

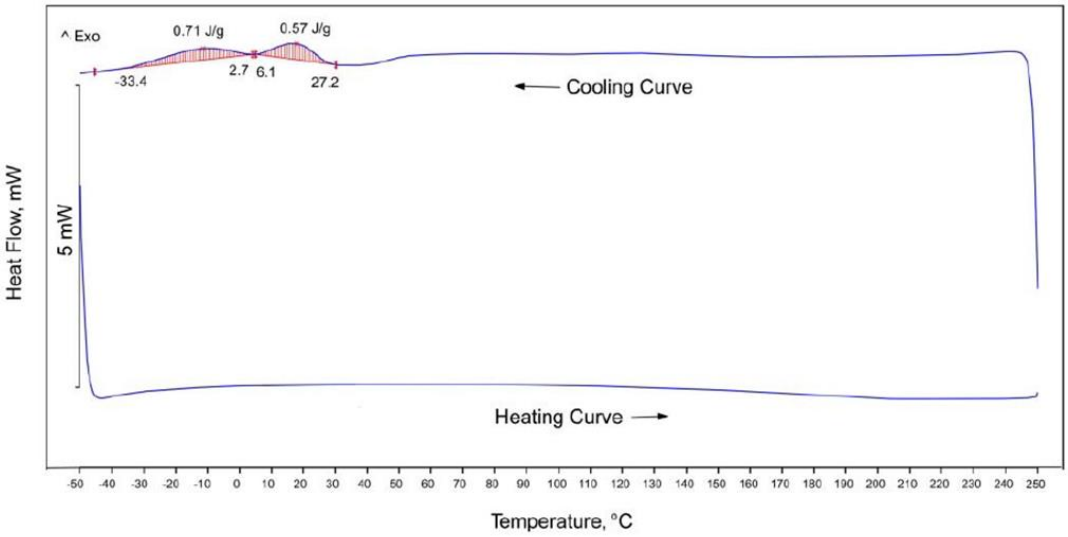
Tablica 6. Temperature faznih transformacija za Cu-Al-Mn legure

Cu-10Al-8Mn legura	Temperatura početka martenzita M_s [°C]	Temperatura završetka martenzita M_f [°C]	Ms-Mf [°C]
Elektrolučna peć	29.1	14.2	14.9
Indukcijska peć	28.8	10.4	18.4

Legure s dodanim srebrom pokazuju dva pika na krivulji hlađenja, što ukazuje na formiranje više martenzitnih struktura. Temperature transformacija određene su iz drugog ciklusa zagrijavanja/hlađenja.

Tablica 7. Temperature martenzitne transformacije za Cu-10Al-8Mn-4Ag leguru

Cu-10Al-8Mn-4Ag legura	Temperatura početka martenzita M_s [°C]	Temperatura završetka martenzita M_f [°C]	Ms-Mf [°C]
lijevana struktura	27.2	-33.4	60.6
nakon kaljenja	29.5	-48.8	78.3



Slika 43. DSC krivulja grijanja i hlađenja za kaljenu leguru Cu-10Al-8Mn-4Ag leguru

Dodatak srebra legurama značajno ne mijenja temperature transformacije martenzita. Naglo hlađenje legure u vodi rezultiralo je stabilizacijom dobivenog martenzita.

5. ZAKLJUČAK

Taljenjem Cu-10Al-8Mn legure i u elektrolučnoj peći i u indukcijskoj peći te lijevanjem u kalup, dobivena je dvofazna struktura α+β u lijevanom stanju. Nakon homogenizacije i kaljenja formiran je potpuni martenzit samo u leguri pripremljenoj u indukcijskoj peći, dok je u leguri pripremljenoj u elektrolučnoj peći formirana dvofazna α+β struktura. Nakon homogenizacije i sporog hlađenja na zraku Cu-10Al-8Mn legure dolazi do stvaranja precipitata α-faze u β-matrici.

Dodavanjem 4 %mas. srebra leguri Cu-10Al-8Mn leguri, već u lijevanoj strukturi legure dolazi do potpunog formiranja martenzita, koji se nakon kaljenja dodatno stabilizira i formiraju se dvije martenzitne strukture, vjerojatno β` i γ`, što bi trebalo potvrditi XRD analizom. Tijekom homogenizacije i uslijed sporog hlađenja na zraku CuAlMnAg legura dolazi do formiranja precipitata α-faze u matrici.

Temperature transformacije ternarne Cu-Al-Mn legure pripremljene u ELF i indukcijskoj peći približno su slične, nešto niže M_s i M_f su dobivene kod legure pripremljene u indukcijskoj peći, kao i veća histereza. Dodatkom srebra, došlo je do formiranja dva egzotermna pika na DSC krivulji hlađenja, što ukazuje na formiranje dvije martenzitne strukture. Temperature završetka martenzitne transformacije pomaknute su prema nižim vrijednostima u odnosu na ternarnu leguru.

6. LITERATURA

1. D. Manasijević, Lj. Balanović, T. Holjevac Grgurić, U. Stamenković, D. Minić, M. Premović, R. Todorović, N. Štrbac, M. Gorgievski, M. Gojić, E. Govorčin Bajsić, The effect of silver addition on shape-memory properties of the Cu–10% Al –8% Mn alloy, Metallurgical and Materials Engineering, 23, 3 (2017), 255-266.
2. D. Manasijević, T. Holjevac Grgurić, Lj. Balanović,U. Stamenković, M. Gorgievski, M. Gojić, Microstructural and thermal analysis of Cu–Al–Mn-Ag shape memory alloys, MME SEE 2019 Book of Abstracts Metallurgical & Materials Engineering Congress of South-East, Beograd, 2019, 55-55.
3. Y. Sutou, T. Omori, R. Kainuma and K. Ishida, Ductile Cu-Al-Mn based shape memory alloys: general properties and applications, Materials Science and Technology, 24 (8) (2008) 896-901.
4. C. Aksu Canbay, Z. Karagoz Genc, M. Sekerci, Thermal and structural characterization of Cu-Al-Mn-X (Ti, Ni) shape memory alloys, Applied Phyics. A, 115 (2014) 371–377.
5. C. Lexcellent, Shape-memory Alloys Handbook, John Wiley&Sons Inc., Hobogen, 2013.
6. I. Ivanić, M. Gojić, S. Kožuh, Legure s prisjetljivosti oblika (I. dio): najznačajnija svojstva, Kemija u industriji, 63, 9 – 10 (2014), 323 – 329.
7. 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.
8. 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, 19, 3 (2016),1582 – 1592.
9. D. C. Lagoudas, Shape Memory Alloys Modeling and Engineering Applications, Springer, Texas, USA, 2008.
10. Y.Q. Jiao, Y.H. Wen, N. Li, J.Q. He, J. Teng, 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.
11. C.A. Canbay Controlling of Transformation Temperatures of Cu-Al-Mn Shape Memory Alloys by Chemical Composition, Acta Phys. Pol. A. 125, 5 (2014), 1163-1166.
12. A. Radeljić, Utjecaj legirnih elemenata na koroziju bakra, Sveučilište u Splitu, Kemijsko-tehnološki fakultet, Diplomski rad, Split, 2018.
13. A. C. Kneissl, E. Unterweger, M. Bruncko, G. Lojen, K. Mehrabi, H. Scherngell, Microstructure and properties of NiTi and CuAlNi shape memory alloys, Metalurgija 14, 2 (2008), 89-100.
14. S. N. Saud, E. Hamzah, T. A. Abu Bakar, R. Hosseinian.S, A Review on Influence of Alloying Elements on the Microstructure and Mechanical Properties of Cu-Al-Ni Shape Memory Alloys, Jurnal Teknologi 64(1) (2013),51-56
15. T. Holjevac Grgurić et all, Thermodinamic Calculation of Phase Equilibria of the Cu-Al-Mn Alloys, Proceedings on Metalic and Non-metallic Materials, Zenica, (2016),83-90
16. 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.

17. Y. Sutou, T. Omori, R. Kainuma, K. Ishida, Ductile Cu-Al-Mn based shape memory alloys: General properties and applications, Materials Science and Technology, 24, 8 (2008) 896-9
18. U. S. Mallik, V. Sampath, Effect of composition and ageing on damping characteristics of Cu – Al – Mn shape memory alloys, Materials Science and Engineering 478, 1-2 (2008), 48 – 55.
19. K. Yamauchi, I. Ohkata, K. Tsuchiya, S. Miyazaki, Shape Memory and Superelastic alloys Technologies and applications, Woodhead Publishing, Cambridge, UK, 2011.

20. I. Škrinjarić, Utjecaj toplinske obrade na mehanička svojstva CuAlMn legure s prisjetljivosti oblika, Diplomski rad, Metalurški fakultet, Sisak, 2017.

21. Ž. Krtić, Utjecaj procesnih parametara na martenzitnu transformaciju CuAlMn legure, Sveučilište u Zagrebu, Metalurški fakultet, Završni rad, Sisak, 2018.

22. 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.

23. O. Kastner, First Principles Modelling of Shape Memory Alloys Molecular Dynamics Simulations, Springer, Bochum, Germany, 2012.

24. Budić, I., Posebni ljevački postupci II. dio, Strojarski fakultet u Slavonskom brodu, 2009.

25. M. Gojić, Metalurgija čelika, Denona d.o.o., Zagreb, 2005.

26. M. Selanec, Troska iz proizvodnje čelika elektropećnim postupkom kao mineralni agregat u cestogradnji, Sveučilište u Zagrebu, Metalurški fakultet, Završni rad, Sisak, 2015.

27. S. Golić, Zaštita prilikom taljenja na indukcijskim pećima, Veleučilište u Karlovcu, Specijalistički diplomski studij sigurnosti i zaštite, Završni rad, Karlovac, 2015.

28. Anto Tolić, Priprema i obrada taljevine aluminijevih legura, Fakultet strojarstva i brodogradnje, Završni rad, Zagreb, 2012.

29. M. Paleka, Upravljanje procesima toplinske obrade metala, Sveučilište u Zagrebu, Fakultet strojarstva i brodogradnje, Diplomski rad, Zagreb, 2009.

30. H. Donđivić, Modifikacija toplinskih svojstava TPU dodatkom biorazgradivog PCL, Sveučilište u Zagrebu, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Završni rad, Zagreb, 2016.

31. T. Holjevac Grgurić, Eksperimentalne tehnike u termodinamici materijala, Sveučilište u Zagrebu, Metalurški fakultet, 2011.

32. L. Šimeg, Primjena elektronske mikroskopije u karakterizaciji prirodnih materijala, Sveučilište u Zagrebu, Fakultet strojarstva i brodogradnje, Završni rad, Zagreb, 2014.

33. A.Vračan, Analiza prijelomnih površina CuAlNi legura s prisjetljivosti oblika, Sveučilište u Zagrebu, Metalurški fakultet, Diplomski rad, Sisak, 2017.

34. I. Ivanić, M.Gojić, S.Kožuh, B.Kosec, Microstructural analysis of CuAlNiMn shape-memory alloy before and after the tensile testing, Materials and technology 48, 5 (2014), 713-718.

35. G. Mršić, S. Žugaj, Analiza GSR čestica elektronskog mikroskopa (SEM/EDX), Policija i sigunost., 16, 3-4 (2007), 179-200.

36. M. Knežević, Termodinamičko modeliranje CuAlMn legura, Sveučilište u Zagrebu, Metalurški fakultet, Dilomski rad, Sisak, 2017.

37. http://www.indutherm.de/en/products/mini-casting-systems-mc/ (17.10.2020.)

38. SGTE Data for Pure Elements, A. T. Dinsdale, Teddington, Middlesex, UK, 1991.

39. T. Holjevac Grgurić, D. Manasijević, Lj. Balanović, D. Minić, S. Kožuh, I. Ivanić, M. Gojić, Microstructure and phase transformations of Cu-based shape memory alloys, Proceeding Book of Materials Science, Technical Faculty, Varna, 2018.

7. ŽIVOTOPIS

OSOBNI PODACI

Ime i prezime: Željka Krtić
Datum i mjesto rođenja: 27. rujan 1995., Zagreb, Hrvatska
Adresa: Unska 19, 44250 Petrinja
Telefon: 098/184-61-24
E-mail: zeljka.krtic@gmail.com

OBRAZOVANJE

2002.- 2010. – Osnovna škola „Mate Lovraka“ Petrinja.
2010.- 2014. – Srednja škola Petrinja, smjer Prehrambeni tehničar
2014.- 2018. – Metalurški fakultet Sisak, preddiplomski sveučilišni studij Metalurgija, smjer Industrijska ekologija
2017. - Stručna praksa- JANAF Terminal Sisak
2018.- 2020. Metalurški fakultet Sisak, diplomski sveučilišni studij Metalurgija, usmjerenje Industrijska ekologija

PROJEKTI

- sudjelovanje na sportskim natjecanjima na Tehnologijadi 2014.-2019.
- prezentacija znanstvenih radova na Tehnologijadi 2017. i 2018.
- sudjelovanje na manifestaciji Metalfest u Sisku 2017.
-sudjelovanje u organizaciji International Foundrymen Conference u Sisku 2019.
- sudjelovanje na Smotri Sveučilišta u Zagrebu 2019.

ČLANSTVA

-član Studentskog zbora Metalurškog fakulteta
-član župnog zbora mladih „Zbor mladih Svitanje“, Petrinja
-član ŽMNK Siscia, Sisak

RADNO ISKUSTVO

2013. Gavrilović, Petrinja, rad u pakirnici
2015.- 2017. MPG. d.o.o, promotorica
2015.-2016. Silver for you, prodaja
2016. Lidl, Petrinja, prodaja
2017.- 2019. Interspar, Sisak, prodaja
2017. – 2019. Dm drogeriemarkt, Petrinja, prodaja
2019.- 2020. Müller, Sisak, prodaja
2020. Interspar, Buzin**,** prodaja

ZNANJA I VJEŠTINE

- poznavanje rada na računalu u MS Office, AutoCAD, C++, SolidWorks, ProCAST
- Vozački ispit – B kategorija
- strani jezici: engleski i njemački
- komunikativna, pouzdana, odgovorna i ambiciozna
- marljiva i prilagodljiva novoj okolini
- spremna učiti i usavršavati znanja i vještine