

# **Utjecaj kovanja i toplinske obrade na mikrostrukturu i tvrdoću CuAlMn legure s prisjetljivosti obliku**

---

**Dumenčić, Daniela**

**Master's thesis / Diplomski rad**

**2022**

*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/um:nbn:hr:115:964824>

*Rights / Prava:* [In copyright/Zaštićeno autorskim pravom.](#)

*Download date / Datum preuzimanja:* **2024-05-02**



*Repository / Repozitorij:*

[Repository of Faculty of Metallurgy University of Zagreb - Repository of Faculty of Metallurgy University of Zagreb](#)



SVEUČILIŠTE U ZAGREBU  
METALURŠKI FAKULTET

Daniela Dumenčić

DIPLOMSKI RAD

Sisak, listopad 2022.

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU  
METALURŠKI FAKULTET

Daniela Dumenčić

UTJECAJ KOVANJA I TOPLINSKE OBRADE NA MIKROSTRUKTURU I  
TVRDOĆU CuAlMn LEGURE S PRISJETLJIVOSTI OBLIKA

DIPLOMSKI RAD

**Mentor:**  
doc.dr.sc. Ivana Ivanić

**Članovi Povjerenstva za ocjenu i obranu diplomskog rada:**  
prof. dr. sc. Stjepan Kožuh, Sveučilište u Zagrebu Metalurški fakultet – predsjednik  
doc. dr. sc. Ivana Ivanić, Sveučilište u Zagrebu Metalurški fakultet – član  
prof. dr. sc. Mirko Gojić, Sveučilište u Zagrebu Metalurški fakultet – član  
izv. prof. dr. sc. Ivan Jandrlić, Sveučilište u Zagrebu Metalurški fakultet – zamjenski član

Sisak, listopad 2022.



## ◆ FAKULTETSKO VIJEĆE ◆

KLASA: 602-04/22-04/14  
URBROJ: 2176-78/22-04-**/14/**

Sisak, 13. srpnja 2022.

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 13. redovitoj sjednici od 13. srpnja 2022. (t. 3), a na prijedlog Povjerenstva za nastavu, donosi

### O D L U K U o odobravanju teme, imenovanju mentora i stručnog voditelja i Povjerenstva za ocjenu i obranu diplomskog rada

#### I.

Studentici diplomskog sveučilišnog studija *Metalurgija DANIELI DUMENČIĆ (M-104/20)* za mentoricu diplomskog rada pod naslovom "Utjecaj kovanja i toplinske obrade na mikrostrukturu i tvđoću CuAlMn legure s prisjetljivosti oblika" ("Influence of forging and heat treatment on microstructure and hardness of CuAlMn shape memory alloy") imenuje se **doc.dr.sc. Ivana Ivanić**.

#### 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. doc.dr.sc. Ivana Ivanić, Sveučilište u Zagrebu Metalurški fakultet – članica,
3. prof.dr.sc. Mirko Gojić, Sveučilište u Zagrebu Metalurški fakultet – član.

Za zamjenskog člana imenuje se doc.dr.sc. Ivan Jandrić, Sveučilište u Zagrebu Metalurški fakultet.

#### 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.

#### Dostavljeno:

- 1 x Daniela Dumenčić
- 4 x mentorica, članovi Povjerenstva
- 1 x Studentska referada
- 1 x Tajništvo
- 1 x pismohrana Fakultetskog vijeća
- 1 x pismohrana



IME: Daniela

PREZIME: Dumenčić

MATIČNI BROJ: M-104/20

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:

Utjecaj kovanja i toplinske obrade na mikrostrukturu i tvrdoću CuAlMn legure s

prisjetljivosti oblika

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

Sisak, 13. 10. 2022.

Dumenčić Daniela

(vlastoručni potpis)

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

*Zahvaljujem se svojoj mentorici doc.dr.sc. Ivani Ivanić na uloženom vremenu, strpljenju, kvalitetnim i stručnim savjetima i prijedlozima prilikom izrade diplomskog rada, ali i tijekom cjelokupnog studiranja. Zahvaljujem se prof.dr.sc. Mirku Gojiću i prof.dr.sc. Stjepanu Kožuhu koji su svojim znanjem i savjetima pridonijeli izradi ovog rada. Želim se zahvaliti i svim nastavnicima Metalurškog fakulteta na trudu, suradnji i stečenim znanjima.*

*Zahvaljujem se profesorima na Strojarskom fakultetu Sveučilišta u Mariboru, Slovenija i profesorima na Metalurškom institutu Kemal Kapetanović, Zenica, BiH koji su svojim trudom i opremom pridonijeli kvalitetnoj izradi diplomskog rada.*

*Također, sve ovo bi bilo nemoguće ostvariti bez moje obitelji i bližnjih koji su mi pružili beskonačnu podršku i razumijevanje.*

## **SAŽETAK:**

### **UTJECAJ KOVANJA I TOPLINSKE OBRADE NA MIKROSTRUKTURU I TVRDOĆU CuAlMn LEGURE S PRISJETLJIVOSTI OBLIKA**

CuAlMn legure s prisjetljivosti oblika značajne su prvenstveno zbog primjene u elektroindustriji. U diplomskom radu istraživan je utjecaj kovanja i toplinske obrade na mikrostrukturu CuAlMn legure s prisjetljivosti oblika koja je dobivena postupkom lijevanja u grafitnu kokilu te kovanjem u šipke promjera 6,5 mm i 13 mm. Nakon kovanja, dobivene šipke toplinski su obrađene pri temperaturi od 850 °C, u trajanju od 30 minuta, a potom hlađene u vodi sobne temperature. Mikrostrukturna karakterizacija uzoraka prije i nakon toplinske obrade provedena je svjetlosnom mikroskopijom (LM) i pretražnom elektronskom mikroskopijom (SEM). Analizom mikrostrukture kod kovanih uzoraka primijećena je dvofazna ( $\alpha+\beta$ ) mikrostruktura, dok je na uzorcima koji su toplinski obrađeni vidljiva martenzitna mikrostruktura. Tvrdoća uzoraka se smanjuje kod toplinski obrađenih uzoraka u odnosu na kovane uzorke.

**Ključne riječi:** CuAlMn, legure s prisjetljivosti oblika, mikrostruktura, kovanje, tvrdoća

## **ABSTRACT:**

### **THE INFLUENCE OF FORGING AND HEAT TREATMENT ON MICROSTRUCTURE AND HARDNESS OF CuAlMn SHAPE MEMORY ALLOY**

CuAlMn shape memory alloys are significant primarily due to their application in the electrical industry. In this paper, the investigation of influence of forging and heat treatment on microstructure of CuAlMn shape memory alloy. The alloy was obtained by casting in a graphite mold, and then forged into bars with a diameter of 6.5 mm and 13 mm. After forging, the obtained bars were heat treated at 850 °C for 30 minutes and then cooled in room temperature water. Microstructural characterization of the samples before and after heat treatment was performed by light microscopy (LM) and scanning electronic microscopy (SEM). Analyzing the microstructure of the forged samples a two-phase ( $\alpha+\beta$ ) microstructure was revealed, while the heat-treated samples showed a martensitic microstructure. The hardness decreases in heat-treated samples in comparison to forged samples.

**Key words:** CuAlMn, shape memory alloys, microstructure, forging, hardness

## SADRŽAJ:

|   |    |
|---|----|
| 1. UVOD .....   | 1  |
| 2. TEORIJSKI DIO .....  | 2  |
| 2.1. Osnovne karakteristike bakra .....   | 2  |
| 2.2. Najznačajnije legure bakra .....   | 4  |
| 2.2.1. Legure CuZn (mjed).....  | 4  |
| 2.2.2. Legure CuSn (bronc)e.....  | 6  |
| 2.3. Binarne legure bakra.....  | 6  |
| 2.4. Legure s prisjetljivosti oblika .....  | 9  |
| 2.4.1. Martenzitna transformacija .....   | 10 |
| 2.4.2. Termomehaničko ponašanje SMA legura.....   | 10 |
| 2.5. Legure s prisjetljivosti oblika na bazi bakra .....  | 11 |
| 2.5.1. Trokomponentne legure s prisjetljivosti oblika na bazi bakra .....                       | 13 |
| 2.5.1.1. CuZnAl legure.....   | 13 |
| 2.5.1.2. CuAlNi legure .....  | 15 |
| 2.5.1.3. CuAlBe legure.....   | 16 |
| 2.5.1.4. CuAlMn legure.....   | 17 |
| 2.5.2. Četverokomponentne legure s prisjetljivosti oblika na bazi bakra .....                   | 18 |
| 2.5.2.1. CuZnAlTi legure .....  | 18 |
| 2.5.2.2. CuAlNiMn legure.....   | 18 |
| 2.5.2.3. CuAlNiTi legure.....   | 19 |
| 2.5.2.4. CuAlMnZr legure .....  | 19 |
| 3. Obrada metala kovanjem.....  | 20 |
| 3.1. Kovanje.....   | 20 |
| 4. EKSPERIMENTALNI DIO .....  | 22 |
| 4.1. Lijevanje CuAlMn legure s prisjetljivosti oblika .....                                     | 22 |
| 4.2. Kovanje CuAlMn legure s prisjetljivosti oblika .....                                       | 23 |
| 4.3. Toplinska obrada .....   | 24 |
| 4.4. Priprema uzoraka .....   | 25 |
| 4.5. Mikrostrukturalna analiza .....  | 28 |
| 4.5.1. Svjetlosna mikroskopija.....   | 28 |
| 4.5.2. Pretražna elektronska mikroskopija .....   | 29 |
| 4.5.3. Ispitivanje tvrdoće .....  | 30 |
| 5. REZULTATI I RASPRAVA .....   | 31 |
| 5.1. Mikrostrukturalna karakterizacija CuAlMn legure svjetlosnom mikroskopijom.....             | 31 |
| 5.2. Mikrostrukturalna karakterizacija CuAlMn legure pretražnom elektronskom mikroskopijom..... | 35 |
| 5.3. Analiza tvrdoće uzorka CuAlMn legure s prisjetljivosti oblika .....                        | 41 |
| 6. ZAKLJUČAK .....  | 44 |
| 7. LITERATURA .....   | 45 |
| ŽIVOTOPIS .....   | 47 |

## 1. UVOD

Razvojem tehnologije dolazi do specifičnih zahtjeva vezanih uz primjenu materijala poboljšanih svojstva što je inspiriralo inženjere za otkrivanje i razvoj novih „pametnih“ materijala koji posjeduju kombinaciju izuzetnih svojstava poput lakoće, prilagodbe okolini i sl.

Legure s prisjetljivosti oblika (eng. *shape memory alloys*, SMA) pripadaju skupini pametnih materijala koje je otkrio znanstvenik Arne Ölander 1932. godine. No, njihova važnost nije bila prepoznata sve dok William Buehler i Frederick Wang nisu otkrili efekt prisjetljivosti oblika u leguri NiTi (nazvana nitinol) 1962. godine. Od tada, raste potražnja i potreba za SMA legurama i to u brojnim složenim sustavima poput automobilske industrije, zrakoplovstva, biomedicine, elektroindustrije, te čak i u modi. Općenito, SMA legure na bazi bakra i željeza poput CuZnAl i FeMnSi su jeftinije i pristupačnije na tržištu, no zbog slabijih termomehaničkih svojstva, SMA legure na bazi NiTi su poželjnije za primjenu [1].

Glavno i karakteristično svojstvo legura s prisjetljivosti oblika je vraćanje u prvobitni oblik promjenom temperature, tj. zagrijavanjem. Do efekta prisjetljivosti oblika dolazi zbog martenzitne transformacije austenita u martenzit. Ove legure posjeduju svojstva poput pseudoelastičnosti, biokompatibilnosti, visokog kapaciteta prigušenja vibracija, dobre otpornosti na koroziju i sl. Duktilne su i mogu provoditi toplinu i struju te njihova svojstva uvelike ovise o promjeni temperature [2].

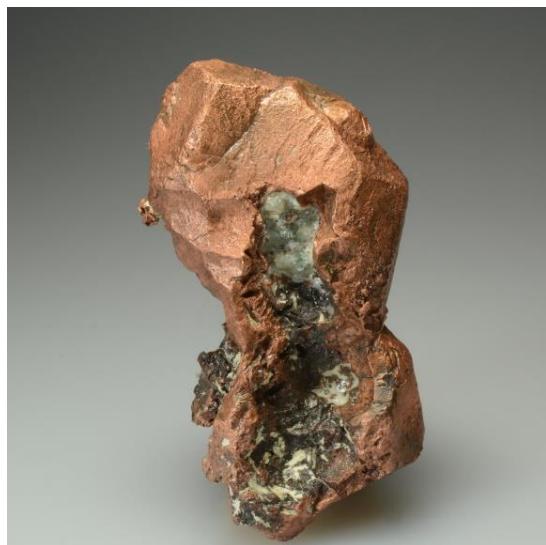
Legure s prisjetljivosti oblika na bazi bakra su široku primjenu zaslužile zbog jednostavnije proizvodnje i jeftinije cijene te boljih svojstva od legura s prisjetljivosti oblika na bazi željeza. Međutim, lošija su svojstva u odnosu na nitinol leguru. Ove legure posjeduju široko temperaturno područje fazne transformacije, visok superelastični efekt te manju histerezu s velikim koeficijentom prigušenja vibracija. Glavne legure na bazi bakra su binarni sustavi CuZn i CuAl s dodatkom trećeg legirajućeg elementa koji se dodaje radi poboljšanja svojstva i mikrostrukture [3].

U sklopu ovog diplomskog rada istraživan je utjecaj kovanja i toplinske obrade na mikrostrukturu i tvrdoću CuAlMn legure s prisjetljivosti oblika.

## 2. TEORIJSKI DIO

### 2.1. Osnovne karakteristike bakra

Bakar je obojeni sjajni metal, simbola Cu, atomskog rednog broja 29 i atomske mase 63,55. Ime bakra potječe od latinske riječi *cuprum*, što je povezano s asirskim nazivom za otok Cipar na kojem je i pronađen (slika 1). Pronađen je u Chileu, Indoneziji i Sjedinjenim Američkim Državama, ali može ga se naći u manjim količinama i u Loei i Khonkhanu [4, 5].



Slika 1. Samorodni bakar [6]

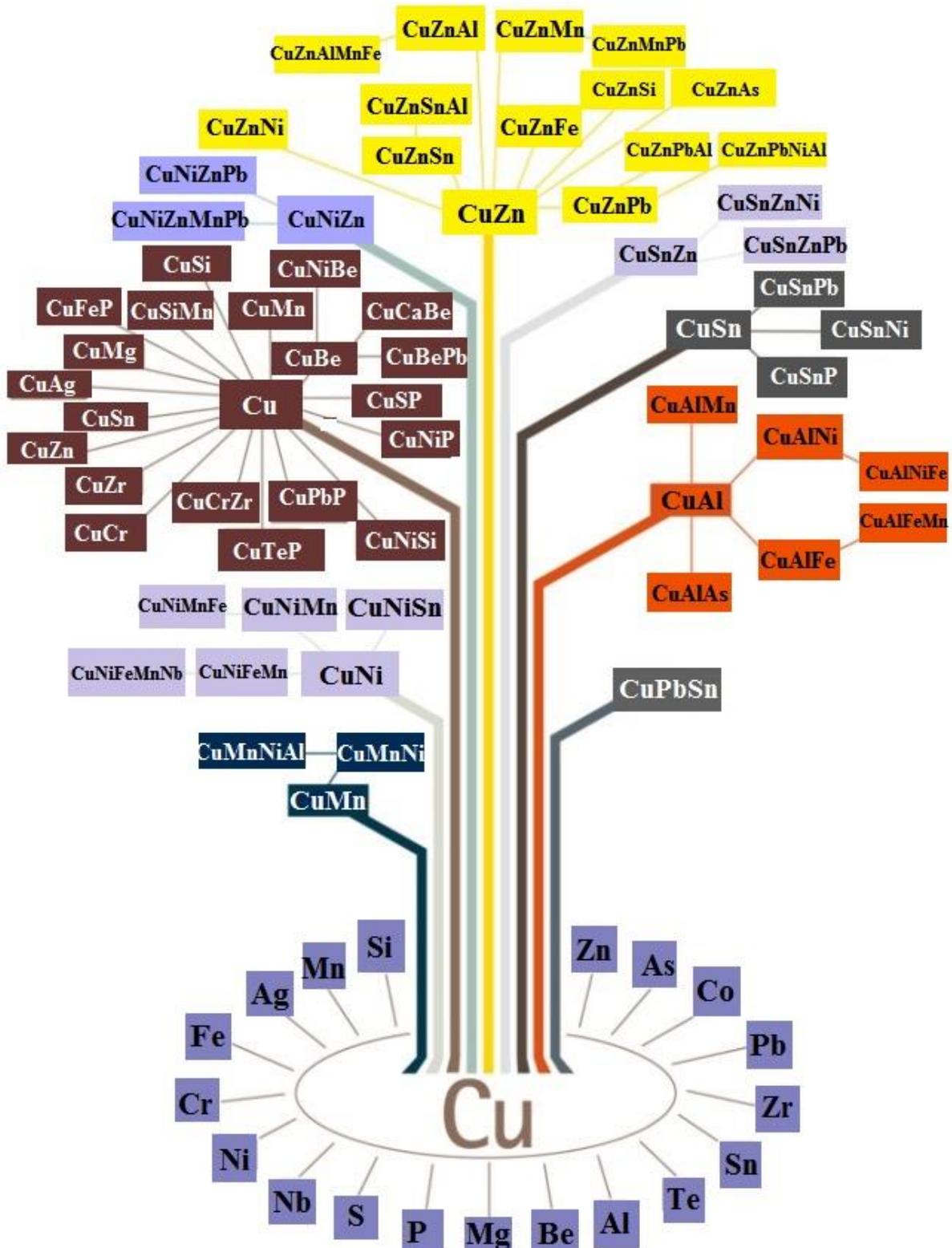
Bakar se smatra jednim od najsvestranijih i najkorisnijih metala čija primjena seže unatrag 6000 godina, najdulje od svih metala, osim zlata. Može ga se pronaći u čistom obliku ili kao legura bakra, posebice kositra i cinka. Također predstavlja industrijski metal koji se široko koristi u nelegiranim i legiranim uvjetima, drugi poslije željeza i aluminija [5].

Bakar je metal sjajno crvenkaste-smeđe boje, dobre električne i toplinske vodljivosti, korozijske postojanosti, žilavosti, duktilnosti, mogućnosti legiranja (mesing i bronca) i recikliranja. Bakar i bakrene legure mogu se lijevati, obrađivati u hladnom i topлом stanju, a produkti su: limovi, trake, cijevi, šipke, žice i razni odljevci određenih svojstva. Nemagnetičan je i nema alotropskih modifikacija. Talište bakra iznosi  $1084,62\text{ }^{\circ}\text{C}$ , vrelište  $2562\text{ }^{\circ}\text{C}$ , a gustoća  $8,96 \cdot 10^3\text{ kg/m}^3$  [4]. Također, važno svojstvo bakra je što djeluje kao katalizator pri čemu može ubrzati kemijsku reakciju i poboljšati učinkovitost, a primjer toga je ubrzavanje reakcije između cinka i razrijeđene sumporne kiseline [7].

#### *Podjela bakrenih legura*

Prema kemijskom sastavu, bakar može biti: tehnički bakar, bakar s manjim dodacima, legure CuZn (mqed), legure bakra bez cinka (bronca), aluminijске bronce, silicijske bronce, berilijske bronce te legure CuMn.

Danas postoji preko 400 legura na bazi bakra, koje su karakteristične po svojim fizikalnim i kemijskim svojstvima te se koriste u mnogim industrijskim granama [5]. Na slici 2 prikazana je mnogobrojna raspodjela legura na bazi bakra.



Slika 2. Podjela legura na bazi bakra [8]

Legure na bazi bakra se prema klasifikaciji mogu podijeliti na: legure za gnječenje i legure za lijevanje.

Klasifikacija legura za gnječenje je sljedeća [5]:

C1xx – Cu s minimalno 99,3 % ili više te Cu sa sadržajem 96 - 99,3 % Cu,

C2xx – legure CuZn (mjjed),

C3xx – legure CuZnPb,

C4xx – legure CuZnSn (kositar mesinzi),

C5xx – legure CuSn (fosforna bronca),

C6xx – legure CuAl, legure CuSi i razne legure CuZn i

C7xx – legure CuNi i legure CuNiZn.

Klasifikacija legura za lijevanje je sljedeća [5]:

C8xx – lijevani Cu, lijevani Cu visoke čistoće, lijevani mesinzi različitih vrsta, legure magnezij-bronca, legure CuZnSi i

C9xx – legure CuSn, legure CuSnPb, legure CuSnNi, legure CuAlFe, legure CuNiFe i legure CuNiZn.

## 2.2. Najznačajnije legure bakra

### 2.2.1. Legure CuZn (mjjed)

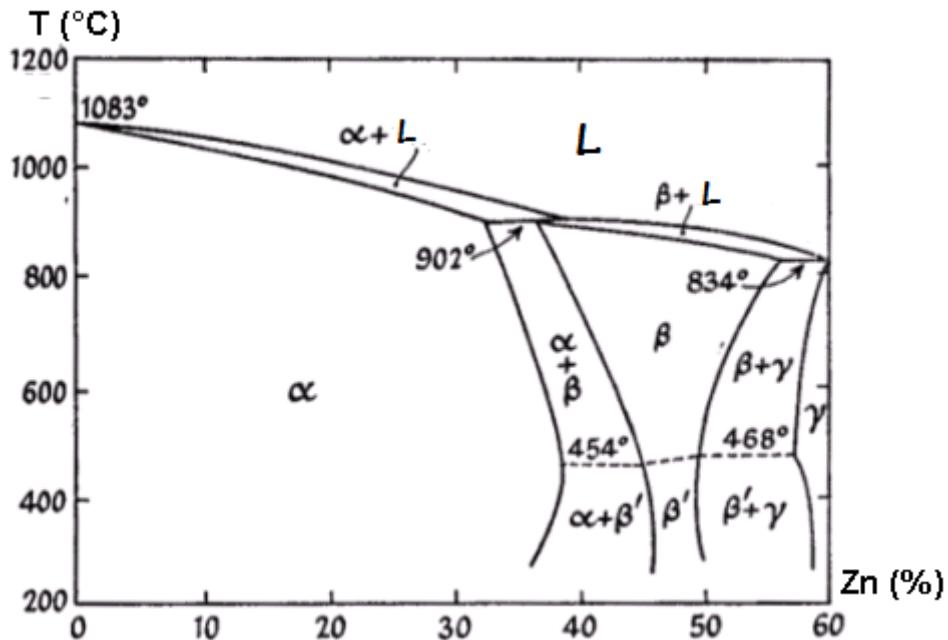
Legura CuZn (mjjed) predstavlja industrijski materijal zbog odličnih svojstva poput visoke korozijske postojanosti, mogućnosti kovanja, nemagnetičnosti, duktilnosti, dobre deformabilnosti i sl. Mjjed se sastoji od Cu i Zn, čiji omjeri mogu varirati ovisno koja se svojstva i karakteristike od legure očekuju pri čemu se atomi oba metala mogu međusobno zamijeniti unutar iste kristalne strukture [9].

Za razliku od bronce, legura CuZn ima bolju deformabilnost, te može sadržavati male količine i drugih elemenata poput arsena, aluminija, fosfora, mangana i silicija. Legura CuZn ima nisko talište, od 900 °C do 940 °C, ovisno o sastavu, s gustoćom približno 8,4 g/cm<sup>3</sup> [9].

Komercijalni mjjed se može podijeliti u dvije skupine, a to su [10]:

- α-mjjed (hipoperitektički) s α-strukturom koja sadrži do 35 % cinka i
- α + β mjjed (hiperperitektički) s dvije fazne strukture (α+β) s omjerom 60 % Cu i 40 % Zn.

Općenito, bakrene legure imaju širok raspon svojstva uz odgovarajući kemijski sastav. Uz to dobro se toplinski i mehanički obrađuju i upravo se zbog toga smatraju najvažnijim legurama za inženjere. Na slici 3 prikazan je fazni dijagram binarne CuZn legure, do 60 mas. % Zn [10].



Slika 3. Fazni dijagram binarne legure CuZn [10]

Na temelju dijagrama, te u tablici 1 vidljive su faze pri određenom postotku cinka. Promjene ispod 400 °C uočavaju se tek nakon postupka produljenog vremena žarenja.

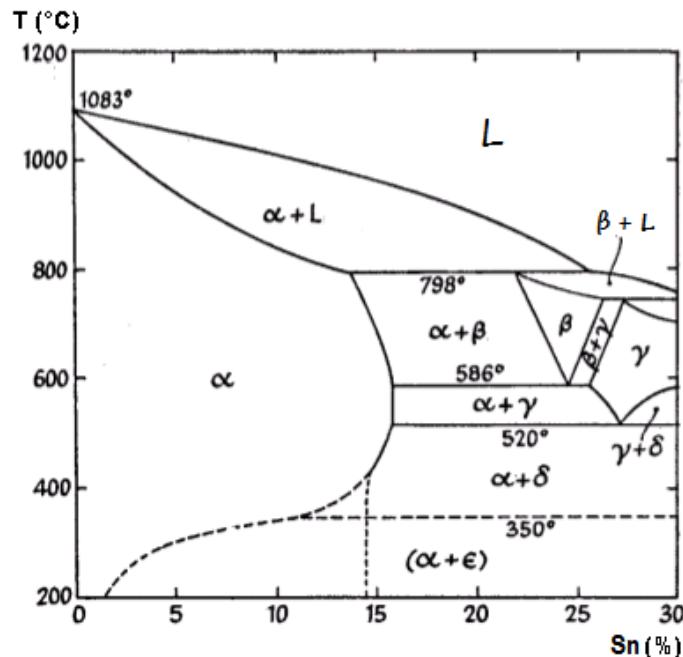
Tablica 1. Prikaz faza pri određenom udjelu cinka u binarnoj CuZn leguri [10]

| Sastav pojedinog elementa (%) |           | Faza ispod točke hlađenja | Faza nakon sporog hlađenja pri 400 °C |
|-------------------------------|-----------|---------------------------|---------------------------------------|
| Bakar                         | Cink      |                           |                                       |
| 100 - 67,5                    | 0 - 32,5  | α                         | α                                     |
| 67,5 - 63                     | 32,5 - 37 | α + β                     | α                                     |
| 63 - 61                       | 37 - 39   | β                         | α                                     |
| 61 - 55,5                     | 39 - 45,5 | β                         | α + β'                                |
| 55,5 - 50                     | 45,5 - 50 | β                         | β'                                    |
| 50 - 43,5                     | 50 - 56,5 | β                         | β' + γ                                |
| 43,5 - 41                     | 56,5 - 59 | β + γ                     | β' + γ                                |

Iz literature [10] je poznato da vlačna čvrstoća raste povećanjem sadržaja cinka u leguri, te naglo raste s pojavom β-faze, a svoju najveću vrijednost doseže pri sastavu u kojem su prisutne α i β faza. Pri nastanku γ-faze, vlačna čvrstoća se smanjuje. Tvrdoća je optimalna pri sastavu u kojem je prisutna β-faza, a uvelike se povećava pojавom γ-faze. U sastavu u kojem je prisutna γ-faza, produljenje je minimalno. Općenito, α-faza rezultira najvećom otpornosti na udar. Pojavom β-faze dolazi do smanjenja otpornosti na udar pri čemu legura postaje vrlo krhka i kao takva nije pogodna za mehaničku obradu [10].

## 2.2.2. Legure CuSn (bronc)

Legure CuSn su važne legure bakra koje u određenim udjelima sadrže kositar. Dodavanje kositra rezultira stvaranjem čvrstih otopina različitih svojstva, ovisno o udjelu pojedinog elementa. Fazni dijagram ovih legura je vrlo složen, ali dio koji je od industrijskog značaja prikazan je na slici 4 [11].



Slika 4. Fazni dijagram binarne legure CuSn, do 30 mas. % kositra [11]

Na faznom dijagramu vidljive su prisutne faze pri različitom sastavu, do 30 mas. % kositra. Promjene ispod 400 °C pa sve do sobne temperature odvijaju se pri vrlo sporom hlađenju i javljaju se u uvjetima koji nisu dio stvarne prakse [11].

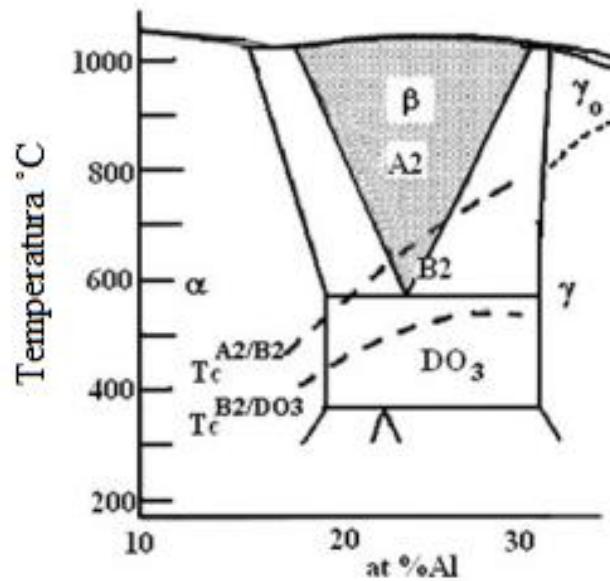
## 2.3. Binarne legure bakra

### Legure CuAl

Legure CuAl čine binarni sustav legura kao osnova svih tehničkih legura s prisjetljivosti oblika na bazi bakra. Legura CuAl posjeduje odličnu duktilnost i otpornost na interkristalni lom, a dodavanjem trećeg elementa postižu se bolja kemijska i fizikalna svojstva.

Leguri CuAl najčešće se kao treći element dodaju nikal, berilij i mangan čime se poboljšavaju mehanička svojstva i mogućnost oblikovanja. Legiranjem i dodatkom trećeg elementa proširuje se  $\beta$ -faza pri povišenim temperaturama što rezultira povećanom toplinskom stabilnosti legure [3].

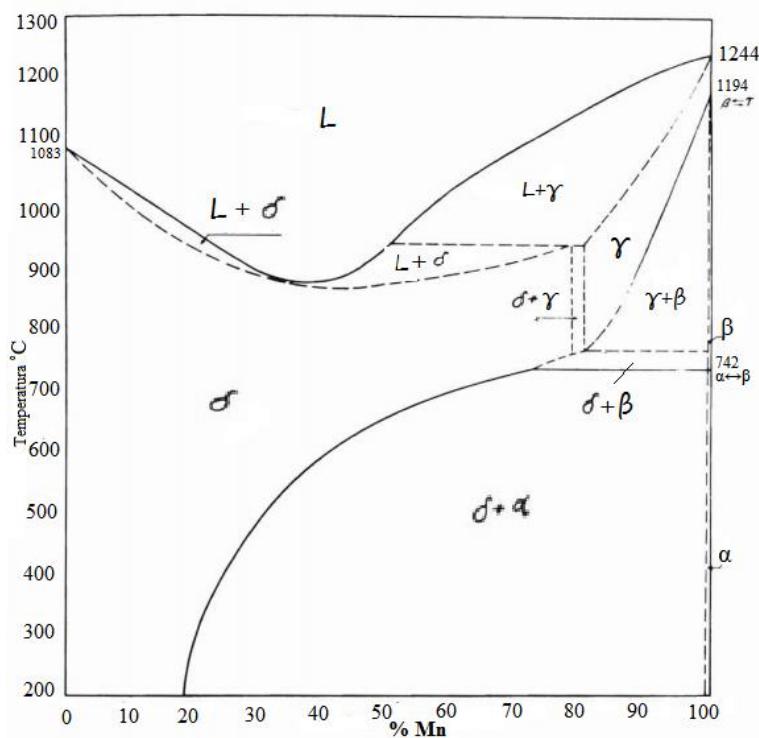
Na slici 5 prikazan je fazni dijagram binarne CuAl legure, pri čemu  $\beta$ -faza s BCC (A2) strukturu prolazi dvostupanjski prijelaz: A2 → B2 (CuAl) → DO3 ( $\text{Cu}_3\text{Al}$ ).



**Slika 5.** Fazni dijagram binarne legure CuAl, do 30 at. % Al [12]

### Legure CuMn

Istraživanje legure CuMn započelo je još davne 1870. godine, no E.A. Lewis je bio prvi koji je pokušao utvrditi sastav te legure. Mangan se javlja u četiri alotropske modifikacije od kojih je tetragonalna faza stabilna pri temperaturi od 1100 °C do 1136 °C. Faze  $\alpha$  i  $\beta$  imaju složenu kubičnu strukturu i veoma su krhke. Utvrđeno je da bakar stvara čvrstu otopinu u  $\gamma$ -manganu pri visokim temperaturama (slika 6) [13].

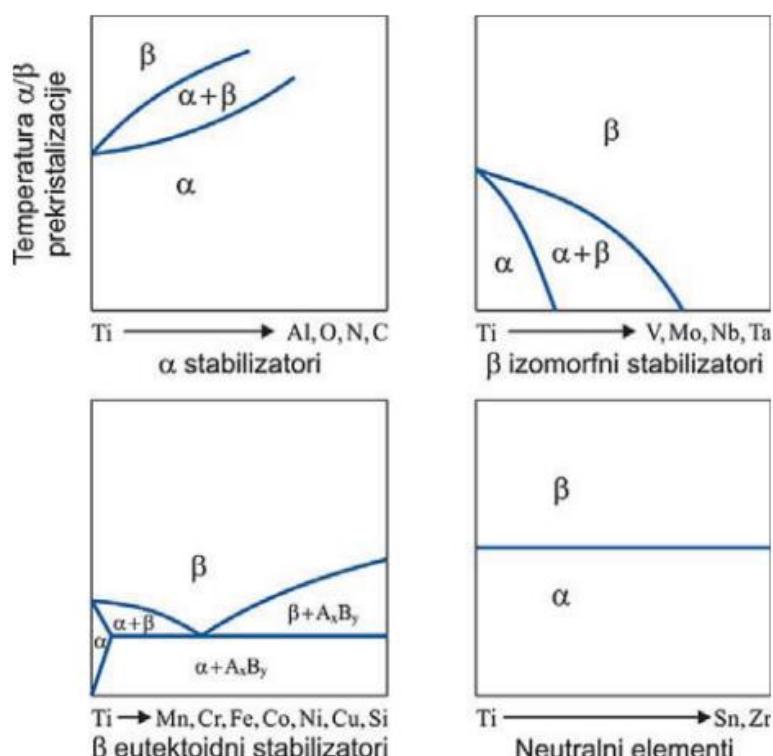


**Slika 6.** Binarni dijagram legure CuMn [13]

## Legure CuTi

Glavne prednosti zbog kojih se titan i njegove legure koriste su svakako visoka čvrstoća s obzirom na masu, ali i dobar omjer čvrstoće i gustoće, zatim visoka otpornost pri različitim agresivnim uvjetima poput morske vode i klorovodične kiseline te izvrsna biokompatibilnost.

Općenito, legure titana dijele se prema sadržaju  $\alpha$  i  $\beta$  faze u strukturi. Ovisno o dodatku pojedinog elementa, dolazi do promjene temperature ali i udjela pojedine faze u leguri (slika 7). Elementi koji su zaslužni za povećanje temperature  $\alpha/\beta$  prekristalizacije, pri čemu se  $\alpha$ -faza stabilizira nazivaju se  $\alpha$  stabilizatorima, prije svega aluminij, kisik, dušik i ugljik. Do smanjenja temperature prekristalizacije i stabilizacije  $\beta$ -faze dolazi zbog mangana, vanadija, kroma, željeza, nikla, bakra, kobalta i drugih, nazvani  $\beta$  stabilizatori [14].



Slika 7. Fazni dijagram binarnih legura titana [14]

## Legure CuZr

Legure CuZr imaju široku primjenu u elektroindustriji i industriji zavarivanja zbog visoke čvrstoće i toplinske i električne vodljivosti. Imaju sposobnost nanostrukture s visokim sadržajem otopljene tvari koja se može dobiti postupkom mehaničkog legiranja. Budući da smanjenjem temperature dolazi do smanjenja topljivosti cirkonija u bakru, ove legure očvršćuju starenjem. Maksimalna topljivost cirkonija je između 0,05 % i 0,3 %. Zbog prihvatljive cijene i dobre otpornosti na trošenje i koroziju, legure CuZr se najčešće primjenjuju u tehnikama zavarivanja [15].

## 2.4. Legure s prisjetljivosti oblika

Legure s prisjetljivosti oblika (eng. *shape memory alloys*, SMA) pripadaju skupini metalnih materijala čija je sposobnost pri određenoj toplinskoj obradi, vratiti se u prethodno definirani oblik ili stanje. Ovi materijali se pri niskim temperaturama, plastično deformiraju, a potom pri višim temperaturama vraćaju u prvobitni oblik koji su imali prije same deformacije. Do promjene oblika i stanja legure dolazi zbog austenitno-martenzitne transformacije koja se događa u strukturi, a tu transformaciju karakteriziraju sljedeće temperature [16]:

- $A_s$  - temperatura početka austenitne transformacije, °C,
- $A_f$  - temperatura završetka austenitne transformacije, °C,
- $M_s$  - temperatura početka martenzitne transformacije, °C i
- $M_f$  - temperatura završetka martenzitne transformacije, °C.

Postoji širok raspon legura s prisjetljivosti oblika, gdje se svaka odlikuje i primjenjuje ovisno o svojim svojstvima i karakteristikama, a mogu se podijeliti na [17]:

- legure na bazi Ni: NiTi, NiMnGa,
- legure na bazi Cu: CuAlX, X = Ni, Be, Zn, Mn; CuZnX, X = Al, Si, Sn, Ga, Mn; CuZnAlX, X = Mn ili Ni,
- legure na bazi Fe: FePt, FeMn, FeMnSi, FeCoNiTi,
- legure na bazi plemenitih metala: AuAg, AuCd, PtAl, PtGa i
- ostale legure.

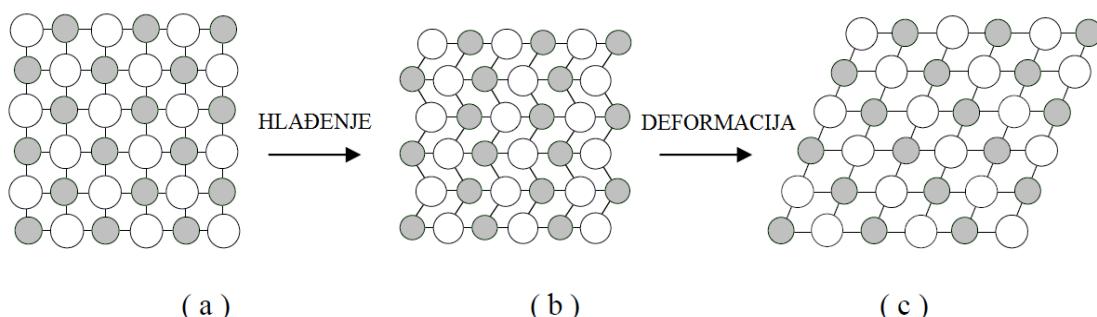
Među prvim, ali svakako najpoznatijim legurama s prisjetljivosti oblika je nitinol (NiTi) koja je otkrivena šezdesetih godina 20. stoljeća u laboratoriju Naval Ordnance Laboratory prema kojem je i dobila ime. Naglasak je na leguru sa sastavom 50 % nikla i 50 % titana gdje temperature faznih transformacija ovise ponajviše o sadržaju nikla u leguri, te iznose najčešće od -40 °C do +100 °C. Zbog odličnih termomehaničkih i termoelektričnih svojstva, biokompatibilnosti i mehaničkih svojstva ova legura je primjenu pronašla u biomedicini za izradu implantata, ali i u mnogim drugim područjima strojarske i aeronautičke industrije [18]. Glavni nedostatak nitinol legure je vrlo visoka cijena i otežana obrada. Iz tog razloga, ove se legure zamjenjuju SMA legurama na bazi bakra čija su svojstva poboljšana poput dobre toplinske i električne provodljivosti i mogućnosti obrade. Stoga, danas se najčešće u mnogim područjima upravo koriste legure na bazi bakra, no njihova primjena je ograničena zbog sklonosti pucanju i krhkosti koja se događa pri hladnoj deformaciji [19].

Legure s prisjetljivosti oblika imaju široku primjenu u području strojarstva gdje se koriste za hidraulične spojeve, za osiguravanje temperaturne promjene u mehaničkim kontrolnim sustavima, kao i za motore i opruge. Zatim, koriste se u elektroindustriji, u medicini za proteze, izradu žica radi filtriranja krvnih ugrušaka i sl. [20].

#### 2.4.1. Martenzitna transformacija

Ponašanje legura s prisjetljivosti oblika ovisi o martenzitnoj transformaciji koja predstavlja povratni kristalografski reorientacijski proces između dviju stabilnih faza (austenita i martenzita). Do martenzitne transformacije dolazi kada Gibbsova energija martenzita postaje manja od Gibbsove energije austenita pri temperaturi ispod kritične temperature, tj. temperature pri kojoj su Gibbsove energije austenita i martenzita jednake. Austenit je faza koja je stabilna na višim temperaturama, dok je martenzit faza stabilna pri nižim temperaturama, no obje faze različite su zbog svojih kristalnih struktura i svojstava [16].

Martenzitna transformacija (slika 8) postoji u različitim varijantama gdje promjenom temperature, tj. hlađenjem visokotemperaturna uređena faza prelazi u samoprilagođavajući martenzit koji tijekom deformacije prelazi u naprezanjem inducirani martenzit [8].



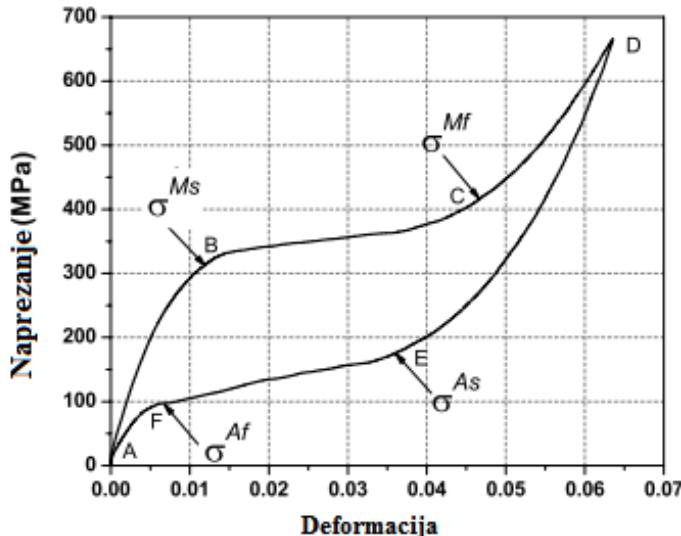
**Slika 8.** Shematski prikaz efekta prisjetljivosti oblika: (a) struktura austenitne faze, (b) samoprilagođavajući martenzit inducirani promjenom temperature, (c) martenzit inducirani naprezanjem [8]

#### 2.4.2. Termomehaničko ponašanje SMA legura

Zahvaljujući martenzitnoj transformaciji kod legura s prisjetljivosti oblika dolazi do karakterističnih pojava koje čine ove legure jedinstvenima.

##### *Pseudoelastičnost*

Pseudoelastično ponašanje legura s prisjetljivosti oblika dovodi do naprezanja tijekom opterećenja i naknadnog oporavka pri temperaturi iznad temperature završetka austenitne transformacije. Pseudoelastičnost započinje pri dovoljno visokoj temperaturi u stabilnoj austenitnoj fazi, a zatim se razvija do stanja u kojem je martenzit stabilan te se u konačnici vraća u austenitnu fazu. Transformacija izazvana naprezanjem iz austenita u martenzit popraćena je stvaranjem neelastičnih deformacija (slika 9), koja nastaju zbog rasterećenja, tj. martenzitno-austenitne transformacije [19].



**Slika 9.** Dijagram pseudoelastičnosti SMA legura [19]

### *Efekt prisjetljivosti oblika*

Karakteristično termomehaničko ponašanje legura s prisjetljivosti oblika je i efekt prisjetljivosti oblika. Postoje dvije vrste efekta prisjetljivosti oblika, a to su:

- jednosmjerni efekt prisjetljivosti oblika i
- dvosmjerni efekt prisjetljivosti oblika.

Razlika je u tome što kod jednosmjernog efekta, legura „pamti“ samo oblik austenitne faze, dok kod dvosmjernog efekta legura mijenja svoj oblik (ovisno o zagrijavanju ili hlađenju) između visokotemperaturnog i niskotemperaturnog oblika. U slučaju dvosmjernog efekta, kako bi legura „zapamtila“ oba oblika, treba provesti “trening“ legure. Najčešća metoda koja se koristi je deformacija legure na povišenoj temperaturi te se legura hlađi na određenu temperaturu uz konstantno naprezanje [17].

Razvojem legura s prisjetljivosti oblika, razvio se i višestruki efekt kod kojeg legura nakon programiranja, ima jedan ili više međuoblika. Istraživanjem različitih materijala, utvrđeno je da se ovaj efekt koristi kod svih polimera s prisjetljivosti oblika [16].

## **2.5. Legure s prisjetljivosti oblika na bazi bakra**

Iako legure s prisjetljivosti oblika na bazi nikla posjeduju odličnu pseudoelastičnost i biokompatibilnost, zbog svoje visoke cijene, zamjenjuju se legurama na bazi bakra koje odlikuju dobra toplinska i električna provodljivost i zbog toga su odlična alternativa umjesto NiTi legura. Općenito, ove legure pokazuju manju histerezu od nitinol legure, a temperature faznih transformacija uvelike ovise o sastavu SMA legura. Legure CuAl i CuZn su baza osnovnih legura s prisjetljivosti oblika na bazi bakra [19].

SMA legure na bazi bakra imaju visokotemperaturnu stabilnu  $\beta$ -fazu, pri čemu su temperature martenzitne transformacije iznad 100 °C. Porastom aluminija u leguri, dolazi do povećanja temperature početka martenzitne transformacije. Ovisno o dodatku drugih elemenata u leguri, može doći do poboljšanih svojstva, a samim time i povećane primjene u različitim područjima. Posebice, vrlo malim dodatkom srebra u CuAl leguri, poveća se tvrdoća i otpornost na naponsku koroziju. Također, dodatkom berilija stabilizira se  $\beta$ -faza i smanjuje temperaturu početka martenzitne transformacije [16].

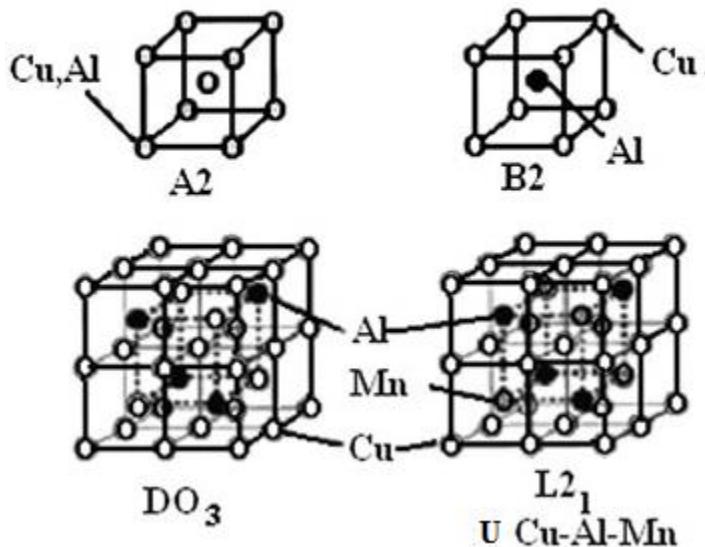
Najčešće komercijalno korištene legure na bazi bakra su CuZnAl i CuAlNi te njihove četverokomponentne varijante [16]. Elementi koji se dodaju ovim legurama su prvenstveno titan, mangan, bor, željezo i dr. Željezo i titan se dodaju zbog usitnjavanja zrna, odnosno radi modifikacije mikrostrukture. CuZnAl legura je puno jeftinija i jednostavnija za proizvodnju, za razliku od nitinola, te ima bolju toplinsku i električnu provodljivost i duktilnost, ali su joj svojstva prisjetljivosti oblika lošija. Legure CuAlNi se koriste zbog niske cijene i primjene pri višim temperaturama, do 200 °C.

Binarne legure CuAl i CuZn posjeduju visoku duktilnost i otpornost na interkristalni lom, no dodatkom trećeg elementa (ternarne legure) dolazi do poboljšanja kemijskih i fizikalnih svojstva. Glavni razlozi stvaranja ternarnih legura su [17]:

- $\beta$ -CuZn SMA legure posjeduju martenzitnu transformaciju samo pri niskim i vrlo niskim temperaturama koje su otprilike od -273,15 °C do 3,15 °C,
- $\beta$ -CuAl SMA legure posjeduju veoma visoke temperature faznih transformacija, oko 226,85 °C do 476 °C i
- dodatkom trećeg elementa utječe se na pomak temperature početka martenzitne transformacije i proizvodi se SMA legura koja može imati specifičnu primjenu.

Kako bi se poboljšalo oblikovanje, ali i svojstva CuAl legure, najčešće se dodaju elementi poput nikla, berilija i mangana, što u konačnici rezultira širenjem  $\beta$ -faznog područja na vrlo visoke temperature, čime se povećava toplinska stabilnost. Za razliku od NiTi legure, ove legure imaju primjenu u širim temperaturnim intervalima [17].

Kristalne strukture SMA legura na bazi bakra prikazane su na slici 10. S obzirom na to da posjeduju različite kristalne strukture pri različitom kemijskom sastavu, može se zaključiti da posjeduju i raznolika svojstva, koja zadovoljavaju široko područje primjene.



**Slika 10.** Kristalne strukture SMA legura na bazi bakra [8]

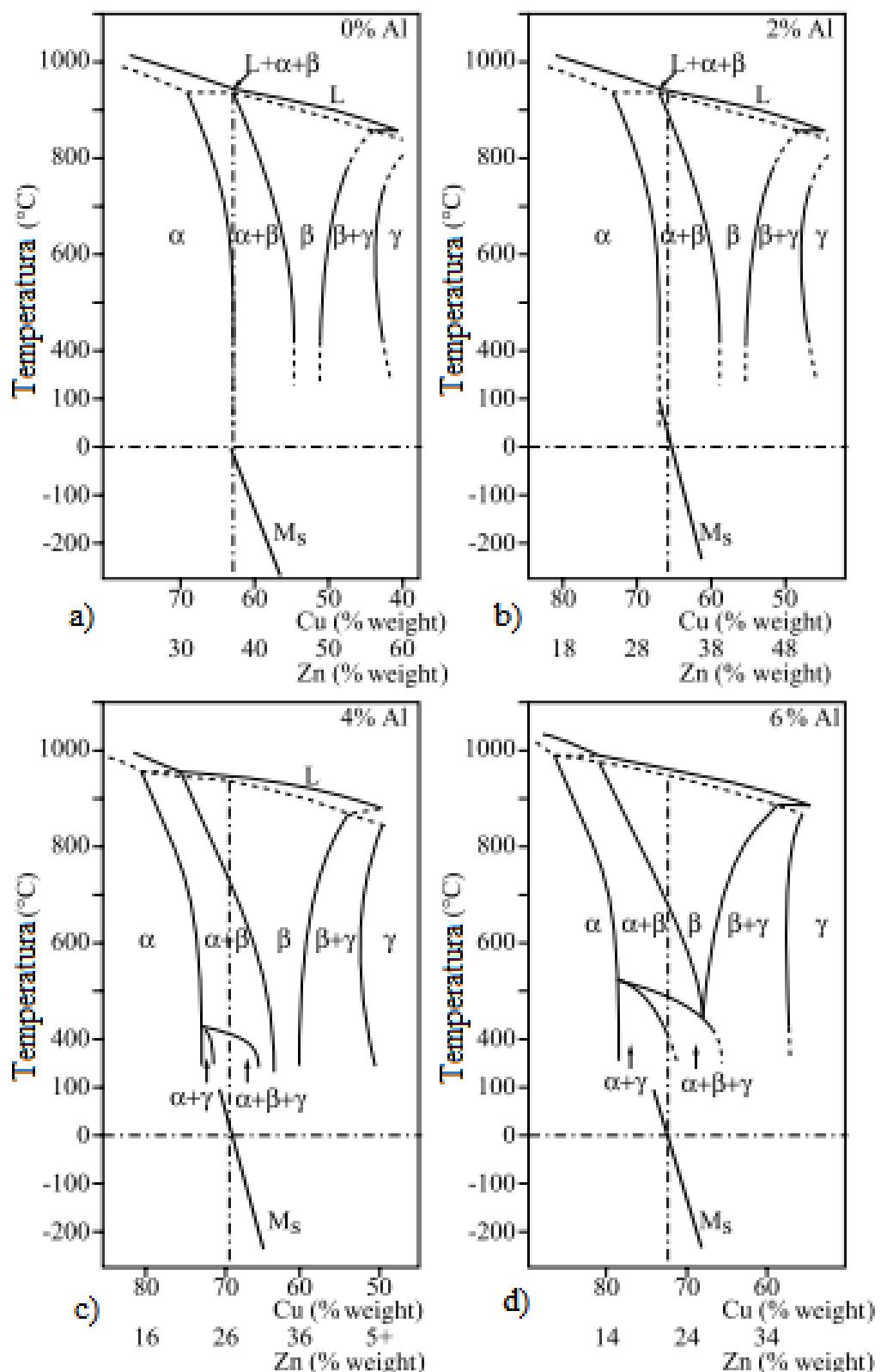
### 2.5.1. Trokomponentne legure s prisjetljivosti oblika na bazi bakra

#### 2.5.1.1. CuZnAl legure

Legura CuZnAl s prisjetljivosti oblika se najčešće komercijalno primjenjuje, odmah iza NiTi legure. U odnosu na NiTi leguru, ova legura je puno jednostavnija i jeftinija za proizvodnju, posjeduje veću duktilnost, ali i bolju toplinsku i električnu provodljivost [18]. Općeniti sastav legure je oko 15-30 mas. % Zn, 3-7 mas. % Al i ostatak čini bakar. Cink se dodaje zbog svoje niske cijene i dostupnosti na tržištu [21].

Legura CuZnAl pokazuje odlična svojstva prisjetljivosti oblika i pseudoelastičnost, relativno lako se oblikuje te je širok raspon temperatura fazne transformacije, od 0 °C do preko 150 °C. Međutim, glavni nedostatak ovih legura je što nisu primjenjive na temperaturama iznad 130 °C, jer iznad te temperature  $\beta$ -faza nije u termodinamičkoj ravnoteži i ima tendenciju raspadanja, što prije svega dovodi do smanjenja temperatura faznih transformacija, ali i nestanka svojstva prisjetljivosti oblika. Iz tog razloga, CuZnAl legure mogu se koristiti samo u uvjetima primjene gdje temperatura neće prelaziti 130 °C [22].

Slika 11 prikazuje fazne dijagrame legure CuZnAl pri vertikalnom presjeku 0 %, 2 %, 4 % i 6 % (mas. %) gdje je temperatura martenzitne transformacije funkcija sastava legure [22].



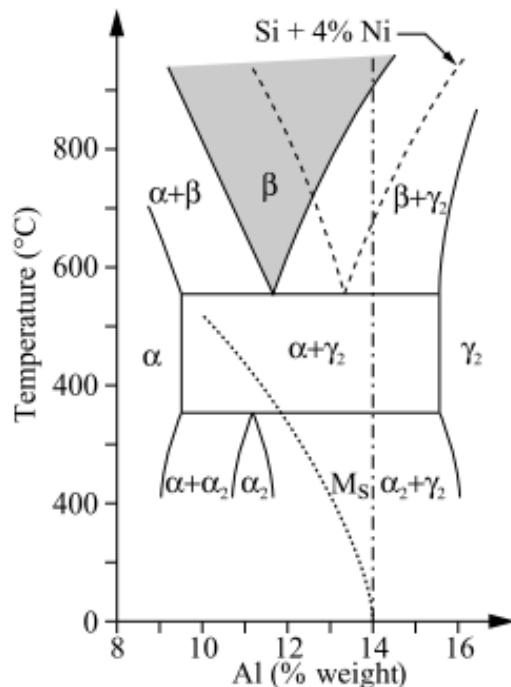
**Slika 11.** Ternarni dijagram CuZnAl legure pri  $w(\text{Al}) = 0$  mas. % (a), 2 mas. % (b), 4 mas. % (c) i 6 mas. % (d) [22]

Na dijagramu je vidljivo da pri 0 mas. % Al u binarnoj leguri CuZn, najveća moguća temperatura martenzitne transformacije (oko 0 °C) odgovara koncentraciji cinka od 38,5 % pri kojoj je  $\beta$ -faza stabilna na 900 °C. Ostala tri dijagrama pokazuju da porastom udjela aluminija u leguri, dolazi do pomaka stabilnosti  $\beta$ -faze. Sa 6 mas. % Al pri sobnoj temperaturi, legura ima koncentraciju cinka približno 22 %. Pri toj koncentraciji,  $\beta$ -faza je stabilna na temperaturama između 690 °C i 950 °C. Međutim,  $\beta$ -faza nije dovoljno deformabilna i može se oblikovati samo pri visokim temperaturama, između 600 °C i 700 °C. Stoga, u CuZnAl leguru dodaje se 4 % Al i 28 % Zn, pri čemu je  $\beta$ -faza stabilna između 720 °C i 950 °C. Pri temperaturi od 550 °C,  $\beta$ -faza će se raspasti prema reakciji:  $\beta \rightarrow \alpha + \beta$  [22].

### 2.5.1.2. CuAlNi legure

Uz CuZnAl legure, važnu primjenu imaju i CuAlNi legure s prisjetljivosti oblika zbog svoje niske cijene i jednostavnije proizvodnje. Odlikuje ih jednostavna proizvodnja u vakuumskim induksijskim pećima, ali mogu se dobiti i metalurgijom praha te tehnologijom brzog skrućivanja koja služi za dobivanje legura sa sitnozrnatom mikrostrukturom [8].

Zbog dobre toplinske i električne provodljivosti, visokih temperatura faznih transformacija i brzog oporavka nakon djelovanja sile, ove legure imaju široku primjenu. Legure CuAlNi su jedinstvene zbog otpornosti na visokotemperaturne oscilacije pri čemu se primjenjuju u područjima velikih promjena u temperaturi. Leguri CuAlNi dodaje se oko 4 % nikla, u slučaju većeg sadržaja nikla, legura će postati lomljiva i doći će do smanjenja temperatura fazne transformacije. Dodavanjem drugih elemenata ovoj leguri, poput titana i bora, poboljšavaju se mehanička svojstva i duktilnost legure [23]. Na slici 12 prikazan je fazni dijagram legure CuAlNi s udjelom nikla od 4 mas. % [22].



Slika 12. Fazni dijagram CuAlNi legure s 4 % Ni [22]

Na dijagramu je vidljivo da je moguće postići temperaturu početka martenzitne transformacije na sobnoj temperaturi i pri udjelu aluminija od 14 mas. %. No, legure s navedenim sadržajem aluminija su vrlo krhke. Stoga se u praksi koriste legure s manjim udjelom aluminija i temperaturom početka martenzitne transformacije od oko 200 °C. Pri udjelu nikla od 4 mas. % i aluminija od 13,2 mas. %, legura posjeduje najstabilniju  $\beta$ -fazu s temperaturom početka martenzitne transformacije od oko 150 °C. Za primjenu legure CuAlNi, temperatura početka martenzitne transformacije ne smije biti manja od 50 °C [22].

Budući da je poznato da CuAlNi legure s prisjetljivosti oblika imaju krupnozrnatu mikrostrukturu, da bi se smanjila veličina zrna, dodaju se legirajući elementi poput titana, bora i cirkonija. Najčešći legirajući element za CuAlNi leguru je upravo titan koji potiče stvaranje precipitata  $\chi$ -faze ((Cu, Ni)<sub>2</sub>TiAl), u svrhu smanjenja veličine zrna i sprječavanja daljnog porasta jer veliko zrno negativno utječe na svojstva legure i njenu primjenu. Duktilnost legure povećava se dodatkom mangana, a samim time poboljšavaju se termomehanička svojstva SMA legura. Također, nikal usporava difuziju aluminija u CuAlNi leguri. Veći sadržaj nikla u leguri, povećava krhkost, ali i pomiče eutektoidnu točku prema većem sadržaju aluminija. Aluminij utječe na povećanje stabilnosti martenzita što dovodi i do smanjenja temperatura faznih transformacija. Brojna istraživanja ovih legura upućuju kako je idealan sastav CuAlNi legure s masenim udjelom aluminija od 11 do 14 % i masenim udjelom nikla od 3 do 4,5 % [18].

### 2.5.1.3. CuAlBe legure

Praktičnu primjenu legura s prisjetljivosti oblika, našle su i CuAlBe legure s prisjetljivosti oblika, prvenstveno zbog mogućnosti šireg raspona temperatura faznih transformacija, do 200 °C. Glavni nedostatak ovih legura je prisutnost berilija, obzirom da su berilijevi oksidi opasni po zdravlje ljudi [22]. Legura CuAlBe pri udjelu od 11,2 % aluminija i 0,5 do 0,6 % berilija pokazuje vrlo dobra svojstva i visoku superelastičnost [8].

U tablici 2 dane su neke od razlika legura s prisjetljivosti oblika na bazi bakra iz koje su vidljiva pojedina svojstva i značajke navedenih legura.

Tablica 2. Razlike između SMA legura na bazi bakra [24]

| Grupa                    | Br. | Sastav legure | Temperatura transformacije (°C) | Histereza (°C) | Vlačno naprezanje (%) | Značajke  |
|--------------------------|-----|---------------|---------------------------------|----------------|-----------------------|---|
| SMA legure na bazi bakra | 1.  | CuAlNi        | 100-400                         | 21,5           | 3-5                   | niska cijena, krhkost, dobra pseudoelastičnost                      |
|                          | 2.  | CuZnAl        | 120                             | 15-25          | 4                     | niska cijena, krhkost, odlična toplinska i električna provodljivost |
|                          | 3.  | CuAlBe        | 150-200                         | 20-25          | 3-5                   | visoka temperurna fazna transformacija, dobra otpornost na koroziju |

|  |    |          |         |       |       |   |
|--|----|----------|---------|-------|-------|---|
|  | 4. | CuAlNiMn | 230-280 | 15-20 | 3-4   | srednji troškovi proizvodnje, dobra otpornost na koroziju, visoka temperaturna transformacija |
|  | 5. | CuAlNiTi | 120-260 | 12-20 | 2,5-4 | visoka otpornost na koroziju, visok SE efekt  |

#### 2.5.1.4. CuAlMn legure

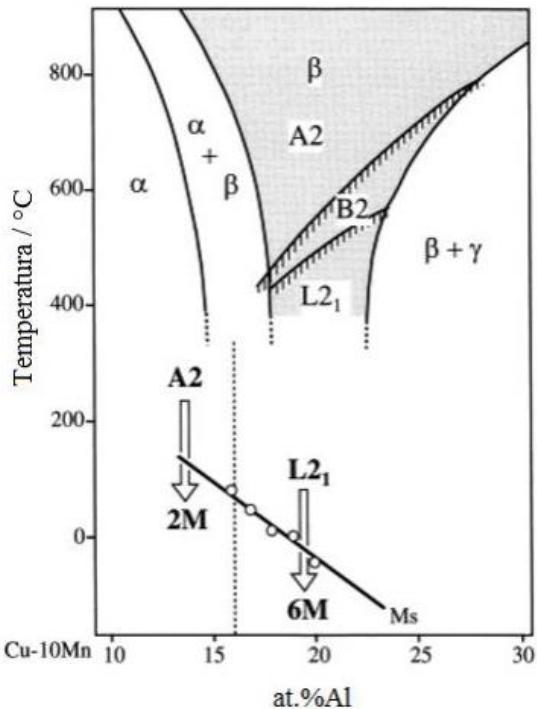
Legure CuAlMn s efektom prisjetljivosti oblika su jeftinije i sve traženije legure visoke čvrstoće. Imaju odličnu sposobnost prigušenja unutar austenitno-martenzitne transformacije u usporedbi s legurama poput NiTi, CuZnAl i CuMn. Nedostatak ovih legura je povećana sklonost stvaranju šupljina i pukotina tijekom brzog hlađenja [25].

Ove legure pokazuju bolju duktilnost i mogućnost oblikovanja u slučaju kada je udio aluminija manje od 18 at. %. Pri niskoj koncentraciji aluminija u leguri, oporavak oblika je poboljšan jer faza austenita ima manji stupanj uređenosti što je pogodno za martenzitnu transformaciju. Faza austenita u duktilnoj CuAlMn leguri se nalazi u CuAl binarnom području, koje se proširuje dodatkom 8 at. % mangana i 17 at. % aluminija što se očituje kombinacijom veličine zrna i sastave legure. Također, ove legure posjeduju odličnu superelastičnu deformaciju koja je usporediva s NiTi legurama [3].

Dodatkom nikla u CuAlMn leguru dolazi do poboljšanja sitnozrnate mikrostrukture i superelastičnosti pri određenom temperaturnom intervalu. Dodatkom legirajućih elemenata poboljšava se prisjetljivost oblika CuAlMn legure, no dolazi do smanjenja temperature faznih transformacija. Do povećanja temperaturne transformacije zaslužna je orientacija zrna [3].

S većim sadržajem mangana ( $> 8$  at. %) i manjim udjelom aluminija ( $< 18$  at. %) u CuAlMn leguri, poboljšava se hladna obradivost bez smanjenja efekta prisjetljivosti oblika. Temperaturu stvaranja martenzita povećavaju elementi poput cinka, silicija i zlata, dok na smanjenje temperature utječe dodatak titana, željeza, nikla, srebra i dr. Srebro je zaslužno za povećanje korozijske postojanosti i tvrdoće [8].

Slika 13 prikazuje fazni dijagram CuAlMn legure s prisjetljivosti oblika pri 10 at. % mangana.



**Slika 13.** Vertikalni presjek na faznom dijagramu CuAlMn legure (10 at. % Mn) [26]

## 2.5.2. Četverokomponentne legure s prisjetljivosti oblika na bazi bakra

### 2.5.2.1. CuZnAlTi legure

Za razliku od legure NiTi, legure s prisjetljivosti oblika na bazi bakra posjeduju slabija mehanička svojstva zbog veličine zrna i elastične anzitropije. Međutim, svojstva im se poboljšavaju dodatkom legirajućih elemenata poput cirkonija, vanadija, titana, bora i drugih.

Dodatak titana u CuZnAl leguru s prisjetljivosti oblika rezultira značajnim smanjenjem temperature austenitne transformacije ( $A_s$  i  $A_f$ ) i temperaturu oporavka [27].

### 2.5.2.2. CuAlNiMn legure

Legure CuAlNi primjenjuju se prvenstveno zbog šireg raspona temperturna faznih transformacija i male histereze te su jedine legure s prisjetljivosti oblika koje se mogu primjenjivati na temperaturama do 200 °C. Za razliku od CuZnAl i TiNi legura s prisjetljivosti oblika čije su najveće temperature faznih transformacija oko 100 °C. Međutim, praktična primjena ovih legura je ograničena zbog slabije obradivosti i osjetljivosti na međuzrnate pukotine. Zbog visoke elastične anziotropije i većeg zrna posjeduju lošija mehanička svojstva. Dodatkom legirajućih elemenata poput mangana, titana, cirkonija i bora, poboljšava se duktilnost legure. Kako bi se poboljšala termoelastična svojstva i pseudoelastičnost, CuAlNi leguri dodaje se mangan.

U leguri CuAlNi,  $\beta$ -faza ima neuređenu strukturu A2 tipa pri visokoj temperaturi i tijekom kaljenja prolazi kroz uređenu strukturu B2, DO3 i L<sub>21</sub> te se ove uređene strukture transformiraju u martenzitne strukture (6R, 18R) s dalnjim hlađenjem [28].

### 2.5.2.3. CuAlNiTi legure

Legure CuAlNi s prisjetljivosti oblika imaju široku primjenu u industriji, posebice za hidraulične spojke i protupožarne ventile. Ove legure su se pokazale kao odlična alternativa umjesto NiTi legure zbog niže cijene proizvodnje i šireg raspona temperaturne faznih transformacija. Dodatkom četvrtog pa čak i petog legirajućeg elementa u leguru, mogu se poboljšati mehanička svojstva, veličina zrna, otpornost na koroziju i svojstva pamčenja oblika [29].

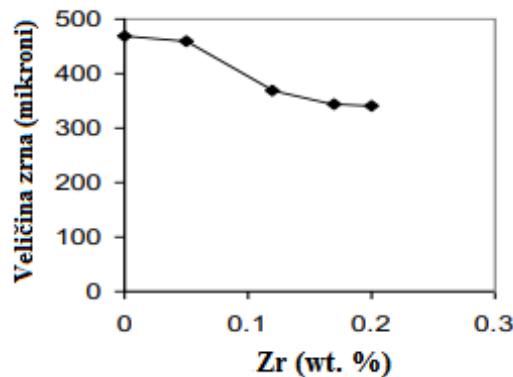
Istraživanjem je uočeno kako dodatak cirkonija i titana CuAlNi leguri s prisjetljivosti oblika ima značajan utjecaj za ograničenje rasta zrna. Temperatura martenzitne transformacije se mijenja ovisno o sadržaju legirajućeg elementa pri čemu se smanjuje dodatkom većeg sadržaja titana, a povećava dodatkom cirkonija u leguri [30].

### 2.5.2.4. CuAlMnZr legure

Istraživanjem je dokazano da CuAlMn legure s prisjetljivosti oblika s većim sadržajem mangana pokazuju izvrsnu duktilnost. U CuAlMn leguri,  $\beta$ -faza je stabilna pri visokim temperaturama i postupkom kaljenja prelazi u martenzit pri temperaturi austenitizacije. Pritom legura prolazi kroz sljedeće faze: B(A2)  $\rightarrow$   $\beta_2$ (B2)  $\rightarrow$   $\beta_1$ (L<sub>21</sub>).

Tijekom transformacije nastaju tri različite vrste martenzita (3R, 18R i 2H), ovisno o sadržaju aluminija i mangana u leguri. Dodatkom cirkonija poboljšava se veličina zrna što povoljno utječe na utjecaj prisjetljivosti oblika. Povećanjem sadržaja cirkonija smanjuje se veličina zrna i postiže finije zrno koje je poželjno za martenzitnu strukturu legure [31].

Na slici 14 prikazan je utjecaj cirkonija na veličinu zrna CuAlMn legure s prisjetljivosti oblika gdje je vidljivo smanjenje zrna od 460  $\mu\text{m}$  do 340  $\mu\text{m}$ , što je smanjenje od 25 %.

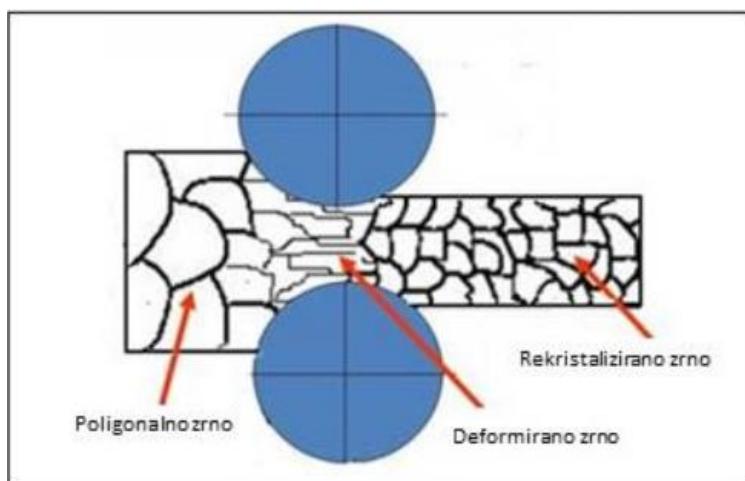


**Slika 14.** Utjecaj dodatka Zr na veličinu zrna u CuAlMn leguri s prisjetljivosti oblika [31]

### 3. Obrada metala kovanjem

Općenito, oblikovanje metala i njihovih legura deformiranjem provodi se radi postizanja ciljanog oblika i dimenzija, pri postupcima hladne ili tople deformacije. Topla deformacija podrazumijeva deformiranje metala i njihovih legura na temperaturi iznad temperature rekristalizacije, dok se hladna deformacija provodi na temperaturi nižoj od temperature rekristalizacije pri čemu ne nastaju nova zrna već se postojeće zrno izdužuje. Također, prilikom hladne deformacije mijenjaju se mehanička svojstva metala [32].

Na slici 15 prikazane su promjene mikrostrukture tijekom tople deformacije pri čemu je vidljivo kako se toplom deformacijom iz većeg zrna dobiva sitnije rekristalizirano zrno.



Slika 15. Prikaz promjene mikrostrukture tijekom tople deformacije [32]

Prednosti hladne deformacije naspram tople deformacije su [33]:

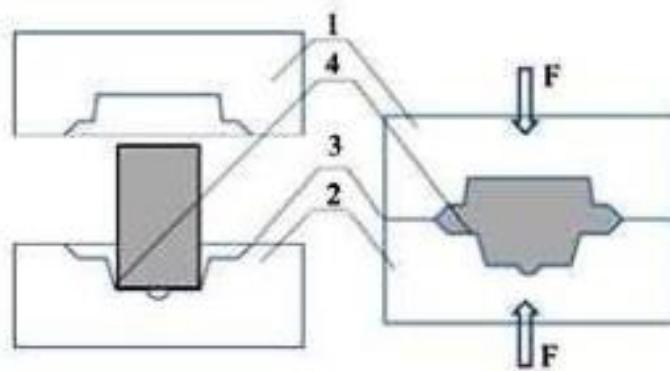
- kvalitetnija površina materijala,
- nema potrebe za naknadnom obradom,
- veća čvrstoća i tvrdoća,
- manje korištenje energije i
- nema potrebe za zagrijavanjem.

Prednosti tople deformacije naspram hladne su [33]:

- bolja duktilnost i
- nema očvršćenja zrna i zaostalih naprezanja.

#### 3.1. Kovanje

U glavne industrijske postupke kojima se plastičnom deformacijom oblikuju metali i njihove legure spada i postupak kovanja koji se dijeli na slobodno kovanje i kovanje u kalupima. Razlika je u tome što se slobodno kovanje odvija između dvije paralelne plohe na čekićima i prešama u toplom stanju gdje se uzastopnim udarcima udara po zagrijanom metalu, dok se kovanje u kalupima (slika 16) odvija utiskivanjem zagrijanog metala u kalupnu šupljinu pri čemu u konačnici metal poprima oblik kalupa [32].

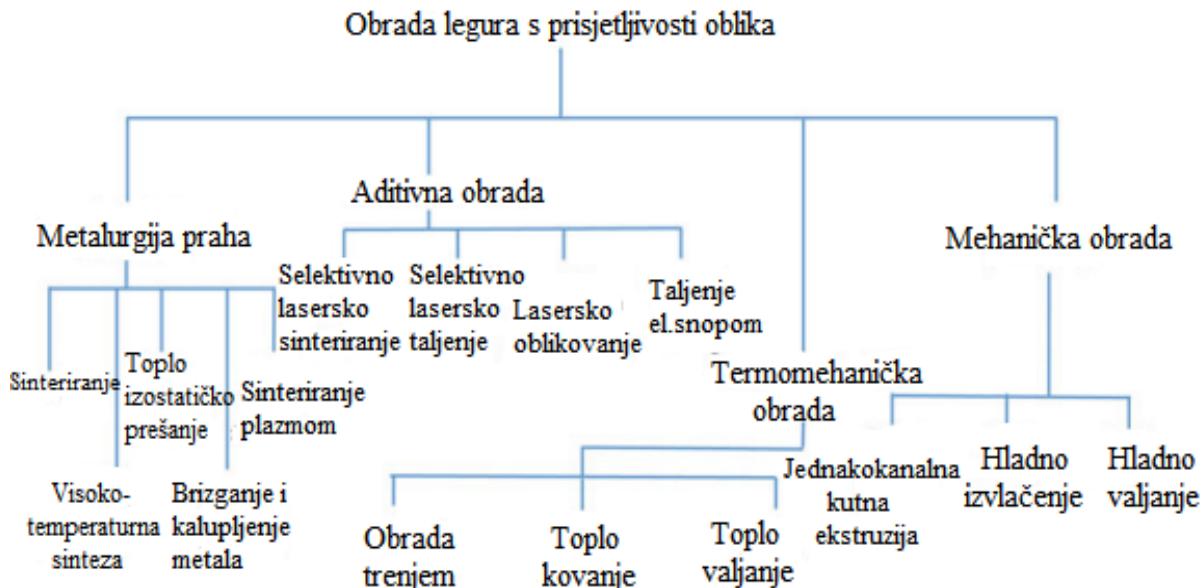


**Slika 16.** Shematski prikaz kovanja u kalupu (1-gornji kalup, 2-donji kalup, 3-vijenac, 4-gravura) [32]

Kovanjem u kalupima dobivaju se otkivci složenih oblika i to u velikim serijama, dok se slobodnim kovanjem dobivaju otkivci jednostavnijih oblika i mase do 400 t.

Postoje mnoge obrade legura s prisjetljivosti oblika na bazi bakra. Efekt prisjetljivosti oblika, mikrostrukturne promjene i stvaranje intermetalnih spojeva povezani su s obradom i plastičnom deformacijom legura jer toplinski i mehanički postupci utječu na kemijske reakcije i faznu transformaciju legura s prisjetljivosti oblika.

Na slici 17 prikazana je podjela različitih obrada legura s prisjetljivosti oblika pri kojima se iz sirovina i poluproizvoda dolazi do gotovih proizvoda [34].



**Slika 17.** Klasifikacija obrade legura s prisjetljivosti oblika [34]

## 4. EKSPERIMENTALNI DIO

### 4.1. Lijevanje CuAlMn legure s prisjetljivosti oblika

Lijevanje je postupak oblikovanja u kojem se rastaljeni metal ulijeva u kalupnu šupljinu, hlađi i skrućuje te u konačnici poprima oblik same šupljine. Lijevanje u kokilu predstavlja metodu lijevanja u stalne kalupe tj. metalne kalupe u koje se može lijevati više komada, a da se pritom kalup ne mijenja. Alati za lijevanje metala omogućuju lijevanje velikog broja odljevaka u jednom kalupu s visokom točnošću i odličnom kvalitetom materijala i površine. Kokile se sastoje od dvije kalupne ploče i jezgre koja je napravljena od legiranog čelika kako bi mogla izdržati toplinska i mehanička opterećenja. Metalni kalupi se najčešće koriste za lijevanje legura aluminija, bakra, magnezija, olova i sl. Ujedno, moguće je koristiti i grafitne kokile.

Prije postupka lijevanja, kokilu je potrebno pripremiti kako ne bi došlo do pogrešaka u odljevku. Priprema se sastoji od zagrijavanja kako bi se izbjegao temperaturni šok te zaštite premazima kako se rastaljeni metal ne bi zalijepio za stijenkama kokile.

Prednosti lijevanja u kokile su visoka kvaliteta površine, dobivanje sitnozrnate mikrostrukture i čvrstih odljevaka, dok su nedostaci nemogućnost dobivanja odljevaka složenog oblika te nije isplativo za manju serijsku proizvodnju zbog visoke cijene [35].

Ispitivana legura CuAlMn dobivena je taljenjem tehnički čistih elemenata bakra (99,99 %), aluminija (99,99 %) i mangana (99,8 %) u vakuum induksijskoj peći. Lijevanje je provedeno na Strojarskom fakultetu Sveučilišta u Mariboru, Slovenija. Kemijski sastav legure iznosio je Cu - 8,56 Al - 10,35 Mn (mas. %). Legura je lijevana u ingot mase približno 15 kg klasičnim lijevanjem u grafitnu kokilu. Slika 18 prikazuje dobiveni ingot ispitivane CuAlMn legure s prisjetljivosti oblika.



**Slika 18.** Lijevani ingot CuAlMn legure s prisjetljivosti oblika

## 4.2. Kovanje CuAlMn legure s prisjetljivosti oblikom

Kovanje CuAlMn legure je provedeno na Metalurškom institutu Kemal Kapetanović u Zenici, Bosna i Hercegovina. U prvom koraku je bilo potrebno zagrijati komad za postupak kovanja gdje se ingot ubacio u peć zagrijanu na  $400\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Nakon 20-tak minuta peć je namještena na  $600\text{ }^{\circ}\text{C}$  pri čemu se ingot grijava zajedno sa peći. Nakon 25 minuta, ingot je premješten u drugu peć koja je bila zagrijana na  $900\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Postupak kovanja započeo je nakon sveukupno 75 minuta zagrijavanja ingota i držanja u peći na  $900\text{ }^{\circ}\text{C}$ . U drugom koraku, započelo je kovanje ingota (slika 19) koje je trajalo 1-2 minute, da bi nakon toga uslijedilo dogrijavanje komada na temperaturu  $900\text{ }^{\circ}\text{C}$  u trajanju od 10 minuta.



Slika 19. Kovanje CuAlMn legure s prisjetljivosti oblikom

Dobivena šipka promjera 13 mm ubacila se u peć zagrijanu na  $750\text{ }^{\circ}\text{C}$  u trajanju od 15 minuta. Nakon zagrijavanja, šipka je kovana na hidrauličnoj preši na dimenziju  $9,0 \times 11,0\text{ mm}$ . Zatim se šipka dogrijavala na temperaturu od  $750\text{ }^{\circ}\text{C}$  u trajanju od 5 minuta, nakon čega je kovana na dimenzije  $6,5 \times 10,5\text{ mm}$ . U konačnici nakon kovanja, šipka se hladila na zraku do sobne temperature.

U tablici 3 prikazane su dimenzije dobivene šipke i redukcija presjeka CuAlMn legure s prisjetljivosti oblikom.

Tablica 3. Prikaz dimenzija i vrijednosti kovane šipke

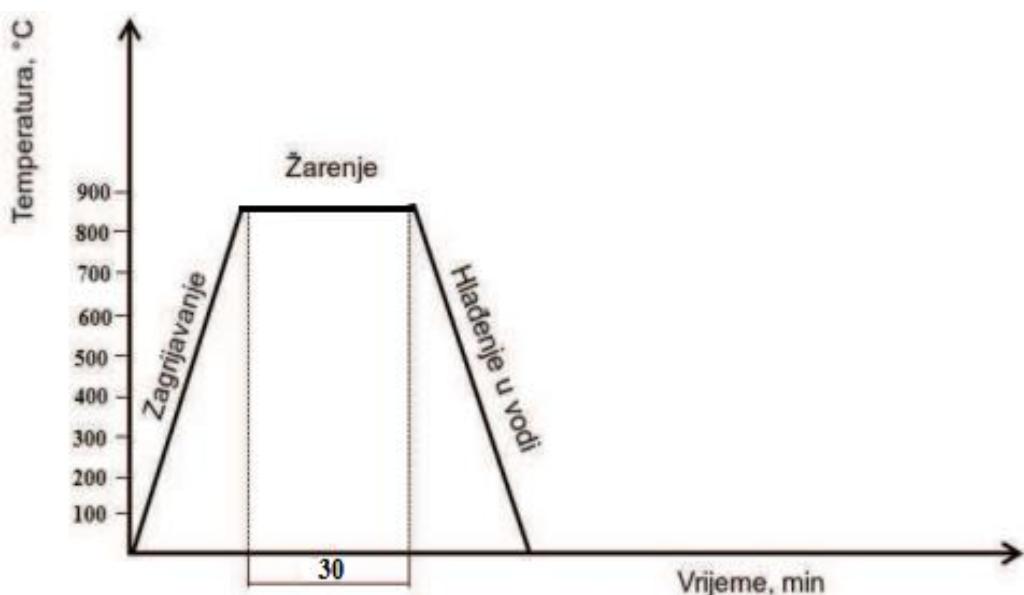
| Širina<br>b<br>(mm) | Visina<br>h (mm) | Promjer<br>d (mm) | Površina poprečnog<br>presjeka<br>A ( $\text{mm}^2$ ) | Redukcija presjeka<br>$\varepsilon_A$ (%) |                      |
|---------------------|------------------|-------------------|---|---|----------------------|
|                     |                  |                   |   | Pojedinačne<br>vrijednosti                | Ukupna<br>vrijednost |
| -                   | -                | 13,0              | 132,67  | -   | -                    |
| 9,0                 | 11,0             | -                 | 99,0  | 25,4                                      | -                    |
| 6,5                 | 10,5             | -                 | 68,25   | 31,06                                     | 48,6                 |

#### 4.3. Toplinska obrada

Toplinska obrada uzorka provedena je u elektrootpornoj peći na Metalurškom fakultetu Sveučilišta u Zagrebu (slika 20) pri temperaturi od  $850\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Vrijeme žarenja bilo je 30 minuta i nakon toga je uslijedilo hlađenje u vodi sobne temperature. Na slici 21 dan je shematski prikaz toplinske obrade CuAlMn legure s prisjetljivosti oblika.



Slika 20. Prikaz elektrootporne peći i temperature žarenja uzorka CuAlMn legure



Slika 21. Shematski prikaz toplinske obrade CuAlMn legure s prisjetljivosti oblika

Nakon žarenja i hlađenja u vodi, dobiveni uzorci prikazani su na slici 22.



**Slika 22.** Uzorci CuAlMn legure nakon toplinske obrade

#### 4.4. Priprema uzorka

Prije metalografske pripreme i ispitivanja, leguru CuAlMn u obliku šipke potrebno je izrezati na dužinu od 10 mm što je provedeno pomoću JET rezalice (slika 23).



**Slika 23.** Prikaz JET rezalice uzoraka CuAlMn legure

Oznake uzoraka CuAlMn legure s prisjetljivosti oblika koji se koriste u ovom radu za daljnju karakterizaciju prikazane su u tablici 4.

Tablica 4. Oznake ispitivanih uzoraka CuAlMn legure s prisjetljivosti oblika

| Oznaka uzorka | Materijal uzorka | Opis uzorka   |
|---------------|------------------|---|
| P6,5          | Legura CuAlMn    | Početno stanje, šipka promjera 6,5 mm                     |
| TO6,5         | Legura CuAlMn    | Toplinski obrađeno, 850 °C/30'/voda, šipka promjera 6,5mm |
| P13           | Legura CuAlMn    | Početno stanje, šipka promjera 13mm                       |
| TO13          | Legura CuAlMn    | Toplinski obrađeno, 850 °C/30'/voda šipka promjera 13mm   |

Uzorci se stavljamaju u uređaj za vruće prešanje te ulaze u provodljivu masu na bazi ugljika (Conductomet). Uzorci se u prvom koraku predgrijavaju, zatim zagrijavaju na temperaturi od 180 °C i prešaju pri tlaku od 250 bara u trajanju od 2:30 minute.

Uređaj Buehler SimpliMet 1000 za vruće prešanje uzoraka prikazan je na slici 24.



Slika 24. Prikaz uređaja Buehler SimpliMet 1000 za vruće prešanje uzoraka

Nakon vrućeg prešanja slijedi faza brušenja i poliranja na uređaju za brušenje i poliranje uzoraka (slika 25). Brušenje se provodilo pomoću brusnih papira različitih granulacija, počevši od najgrublje 120, pa 240, 400, 600, 800, 1000 i završava se s najfinijom granulacijom od 1200. Brušenje je provedeno pri opterećenju, odnosno sili od 20 N. Tijekom brušenja uzorci su konstantno ispirani mlazom vode kako ne bi došlo do zagrijavanja, a ujedno je voda odnosila čestice i nečistoće koje bi negativno utjecale na daljnju pripremu uzoraka. Nakon brušenja, uzorci su bili podvrgnuti postupku poliranja u trajanju od 5 minuta, koje se provodilo na istom uređaju te se koristila posebna tkanina (filec) i vodena otopina Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Nakon poliranja, uzorke je bilo potrebno isprati vodom i alkoholom te osušiti u struji vrućeg zraka.

Posljednji korak pripreme je nagrizanje uzorka koje se provodi pomoću otopine  $2,5\text{ g FeCl}_3 + 48\text{ ml metanola} + 10\text{ ml HCl}$  u trajanju od 3 sekunde. Također, bilo je važno nakon postupka nagrizanja, isprati uzorak alkoholom i osušiti ga kako bi dobili pripremljenu površinu za daljnje ispitivanje na svjetlosnom mikroskopu.

Na slici 26 prikazani su uzorci nakon postupaka brušenja, poliranja i nagrizanja.



**Slika 25.** Prikaz uređaja za brušenje i poliranje uzorka



**Slika 26.** Prikaz uzorka TO6,5 i TO13 nakon brušenja, poliranja i nagrizanja

## 4.5. Mikrostrukturna analiza

Općenito, mikrostrukturna analiza određuje veličinu i oblik kristalnih zrna u legurama s prisjetljivosti oblika, ali i njihovu raspodjelu unutar strukture. Za učinkovito i pravilno ispitivanje mikrostrukture, važno je pripremiti površinu ispitivanog uzorka koja se sastoji od brušenja, poliranja i nagrizanja. Upravo tim postupcima uklanjamo moguće nepravilnosti i nečistoće koje negativno utječu na analizu. Postupkom nagrizanja ističemo granice zrna koje se uočavaju na svjetlosnom mikroskopu. Mikrostrukturna analiza provedena je svjetlosnom mikroskopijom (LM) i pretražnom elektronском mikroskopijom (SEM) [8].

### 4.5.1. Svjetlosna mikroskopija

Svjetlosni ili optički mikroskop je instrument koji koristi vidljivo svjetlo za dobivanje uvećane slike uzorka koja se projicira na mrežnicu oka ili na uređaj za obradu slike. Dvije su komponente optičkog mikroskopa od ključne važnosti za dobivanje uvećane slike, a to su leća objektiva koja prikuplja svjetlost i stvara uvećanu sliku u ravnini između okulara i oka te kondenzatorska leća koja fokusira svjetlost na površinu uzorka. Tijekom ispitivanja sa svjetlosnim mikroskopom mogu se proučavati granice faza, greške u mikrostrukturi, moguće nečistoće, nastale faze tijekom procesa skrućivanja i dr. [36].

Ispitivanje uzorka CuAlMn legure s prisjetljivosti oblika provedeno je na svjetlosnom mikroskopu Olympus GX 51 (slika 27). Ispitivani uzorci snimljeni su na dvije različite pozicije, na sredini i na rubu uzorka, pri povećanjima od 50x, 100x, 200x, 500x i 1000x.



**Slika 27.** Svjetlosni mikroskop Olympus GX51

#### **4.5.2. Pretražna elektronska mikroskopija**

Ispitivanje mikrostrukture uzorka moguće je provesti pomoću pretražnog elektronskog mikroskopa (*eng. scanning electron microscopy, SEM*) koji se provodi skeniranjem površine ispitivanog uzorka pomoću fokusiranog snopa elektrona. Katoda smještena u emisijskoj komori predstavlja izvor elektrona, a ispitivani uzorak se nalazi na nosaču komore SEM-a. Elektroni udaraju na površinu uzorka, prilikom čega dolazi do efekata koji su zaslužni za dobivanje mikroskopske slike i tražene analize [8].

Pretražni elektronski mikroskop se sastoji od tri glavna detektora, a to su [8]:

- SE - detektor sekundarnih elektrona,
- BSE - detektor povratnog raspršenja i
- EDS - energijsko disperzivni spektrometar.

Na pretražnom elektronskom mikroskopu FEG-SEM Thermofisher Quattro S (slika 28) na Sveučilištu u Ljubljani Prirodoslovno-tehničkom fakultetu napravljena je SEM/EDS analiza uzorka nakon kovanja, promjera 13 mm. Mikrostruktura uzorka pretražnom elektronskom mikroskopijom snimljena je na ne nagriženom i nagriženom uzorku pri povećanjima od 500x, 1000x, 2500x, 5000x i 8000x. EDS analiza uzorka provedena je određivanjem kemijskog sastava na pojedinim mjestima na površini uzorka, analizom sastava na liniji i analizom raspodjele pojedinih elemenata po površini uzorka (mapping).

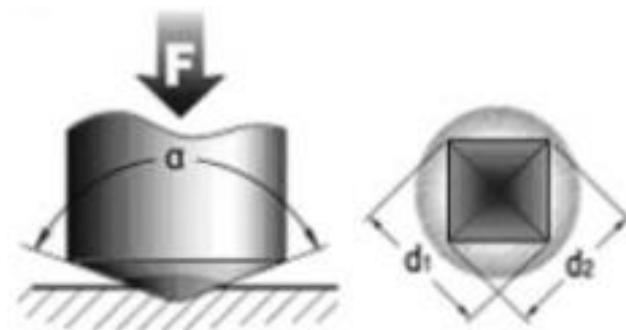


**Slika 28.** Pretražni elektronski mikroskop FEG-SEM Thermofisher Quattro S

#### 4.5.3. Ispitivanje tvrdoće

Ispitivanje tvrdoće CuAlMn legure s prisjetljivosti oblika provedeno je metodom po Vickersu (HV), prikladna za mjerjenje većine metala i legura. Ova metoda koristi piramidalni dijamantni utiskivač pod kutom od  $136^\circ$  što stvara četvrtastu udubinu na površini ispitivanog uzorka. Na temelju srednje vrijednosti dviju diagonalnih ( $d_1$  i  $d_2$ ), računa se tvrdoća ili se isčitava iz odgovarajuće tablice. Razvojem tehnologije, tvrdoća uzorka se najčešće prikazuje na ekranu uređaja [37].

Na slici 29 shematski je prikazana metoda mjerjenja tvrdoće po Vickersu.



Slika 29. Shematski prikaz mjerjenja tvrdoće po Vickersu [37]

Za mjerjenje tvrdoće CuAlMn legure s prisjetljivosti oblika korišten je uređaj za mjerjenje tvrdoće (slika 30) Vickersovom metodom na Metalurškom fakultetu Sveučilišta u Zagrebu. Vrijeme utiskivanja indentora pri opterećenju od 100 N iznosilo je 10 sekundi. Prije mjerjenja tvrdoće uzorka, bilo je potrebno provesti kalibraciju mjernim etalonom kako bi se dobile što preciznije vrijednosti izmjerениh tvrdoća.



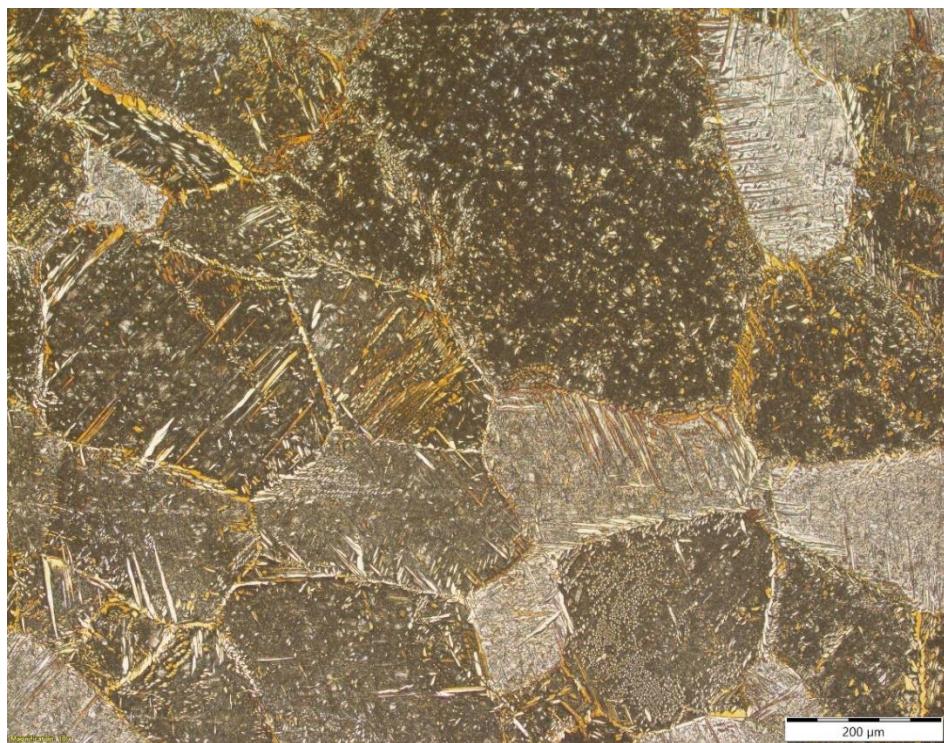
Slika 30. Prikaz uređaja za mjerjenje tvrdoće

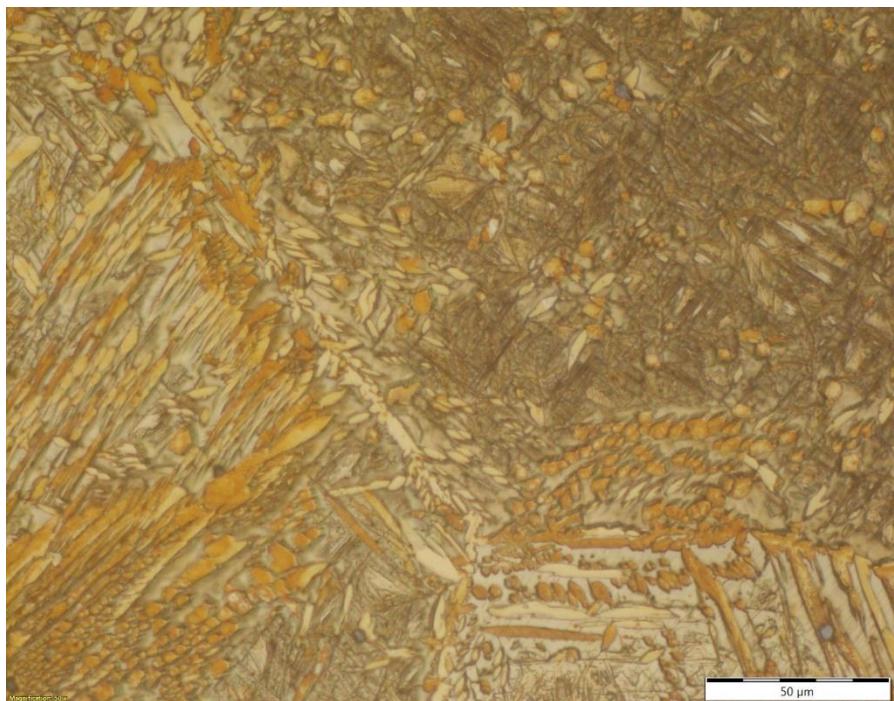
## 5. REZULTATI I RASPRAVA

### 5.1. Mikrostrukturna karakterizacija CuAlMn legure svjetlosnom mikroskopijom

Na slikama 31-34 prikazana je mikrostruktura CuAlMn legure s prisjetljivosti oblika snimljena svjetlosnim mikroskopom nakon kovanja i toplinske obrade. Može se primijetiti da se kod uzorka nakon kovanja (slika 31-32) javlja dvofazna mikrostruktura koja se sastoji od  $\alpha + \beta$ -faze, što je posljedica sporijeg hlađenja tijekom kovanja. Dodatkom mangana, povećava se  $\beta$ -faza pri čemu dolazi do dvofazne mikrostrukture. Ispitivanjem CuAlMn legure primijećeno je kako ova legura ima pogodnu mikrostrukturu za dobivanje legure s prisjetljivosti oblika [38].

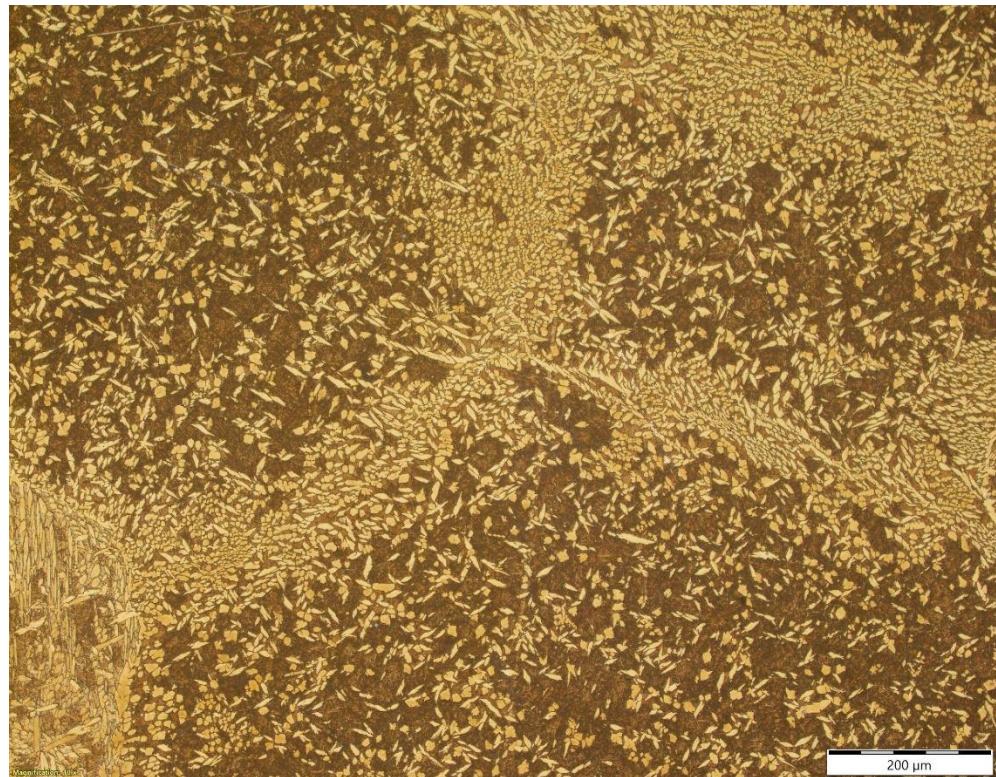
Nakon toplinske obrade CuAlMn legure s prisjetljivosti oblika iz područja stabilne  $\beta$ -faze nastaje martenzitna mikrostruktura kao posljedica brzog hlađenja u vodi. Na slikama se jasno uočavaju granice zrna i iglice martenzita.



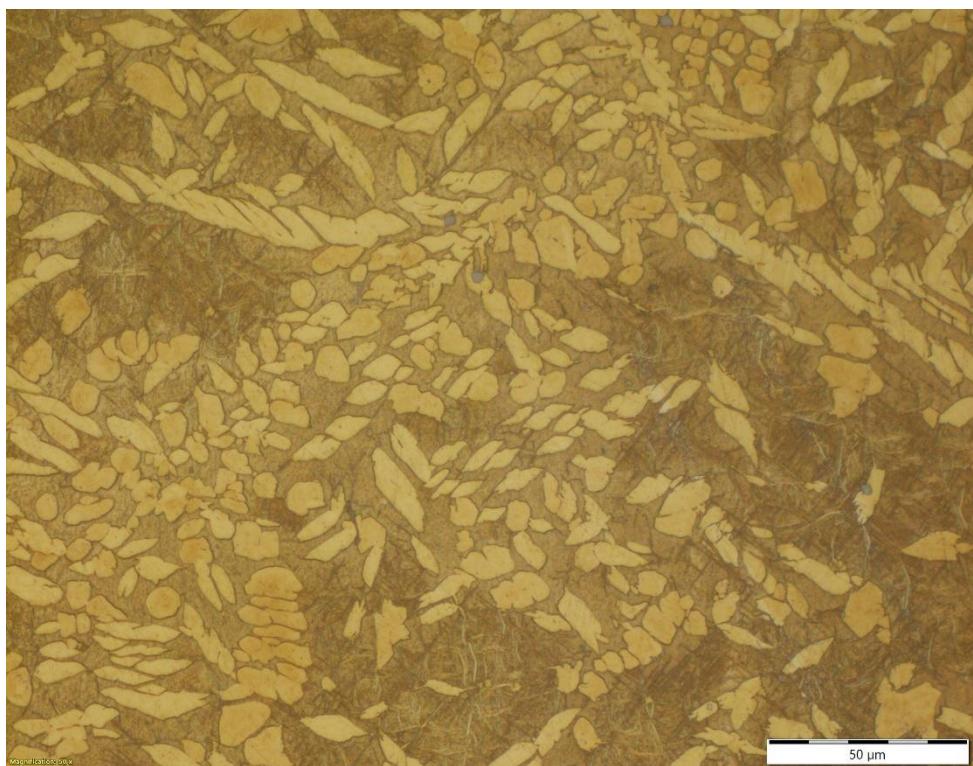


b)

**Slika 31.** Svjetlosna mikrografija CuAlMn legure s prisjetljivosti oblika nakon kovanja, uzorak promjera 6,5x10mm, povećanje 100x (a) i 500x (b)

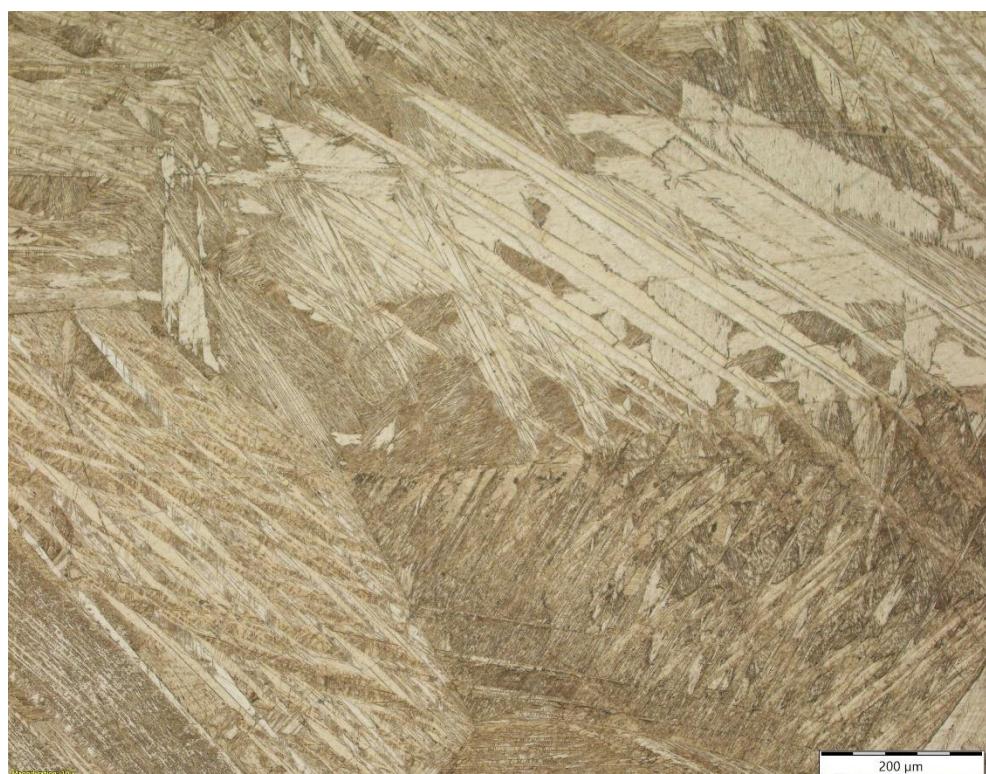


a)

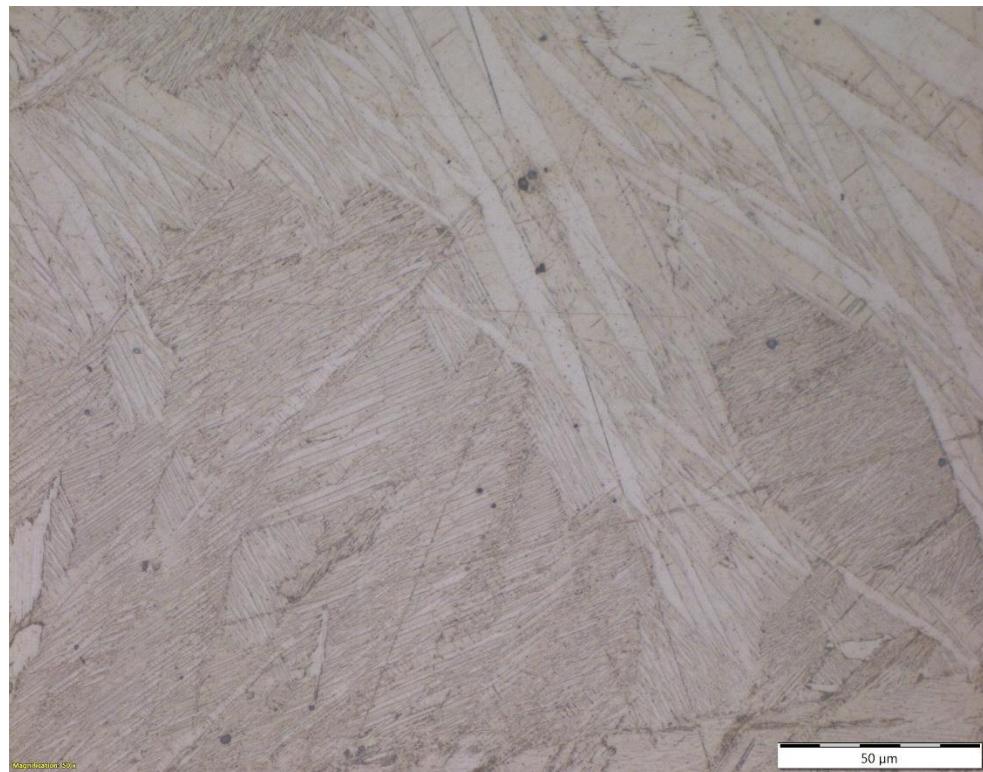


b)

**Slika 32.** Svjetlosna mikrografija CuAlMn legure s prisjetljivosti oblika nakon kovanja, uzorak promjera 13mm, povećanje 100x (a) i 500x (b)



a)



b)

**Slika 33.** Svjetlosna mikrografija CuAlMn legure s prisjetljivosti oblika nakon toplinske obrade, uzorak promjera 6,5x10mm, povećanje 100x (a) i 500x (b)



a)



b)

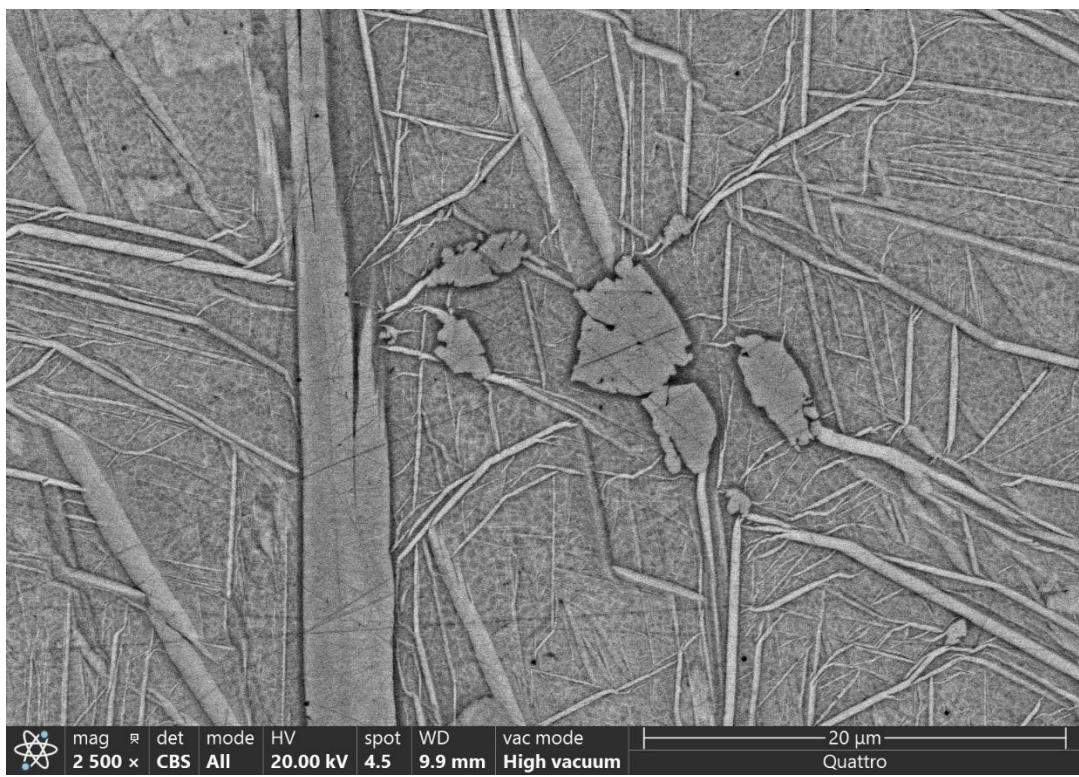
**Slika 34.** Svjetlosna mikrografija CuAlMn legure s prisjetljivosti oblika nakon toplinske obrade, uzorak promjera 13mm, povećanje 100x (a) i 500x (b)

## 5.2. Mikrostrukturna karakterizacija CuAlMn legure pretražnom elektronskom mikroskopijom

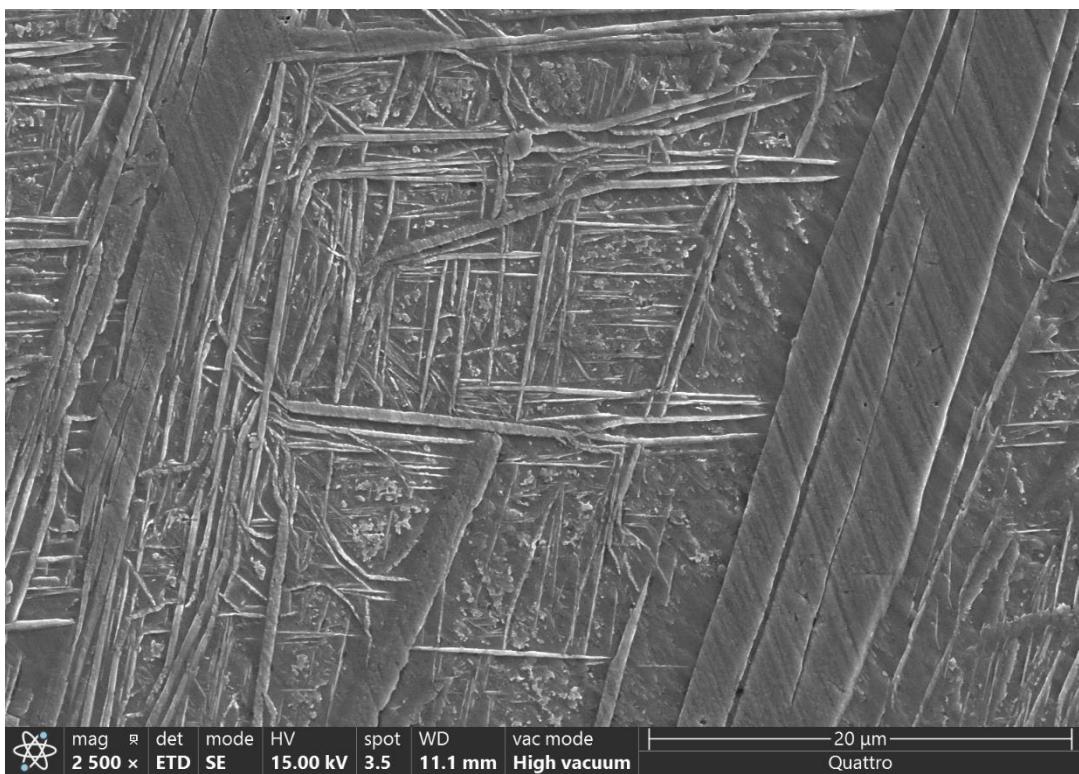
Pretražnom elektronskom mikroskopijom utvrđeno je da u mikrostrukturi uz prisutnost  $\alpha$  i  $\beta$ -faze na uzorku CuAlMn legure s prisjetljivosti oblika nakon kovanja promjera 13mm, dolazi do sporadične pojave martenzita. Može se pretpostaviti da je nastali martenzit naprezanjem inducirani zbog primjenjenog postupka plastične deformacije. Ujedno napravljena je i EDS analiza koja prikazuje razlike u kemijskom sastavu pojedinih faza.

Nakon kovanja se u mikrostrukturi zamjećuju mjestimično iglice naprezanjem induciranih martenzita što vjerojatno može biti posljedica primjenjenog postupka plastične deformacije.

Na slici 35 prikazana je SEM analiza nenagriženog i nagriženog uzorka CuAlMn legure s prisjetljivosti oblika nakon kovanja, promjera 13 mm, povećanje 2500x



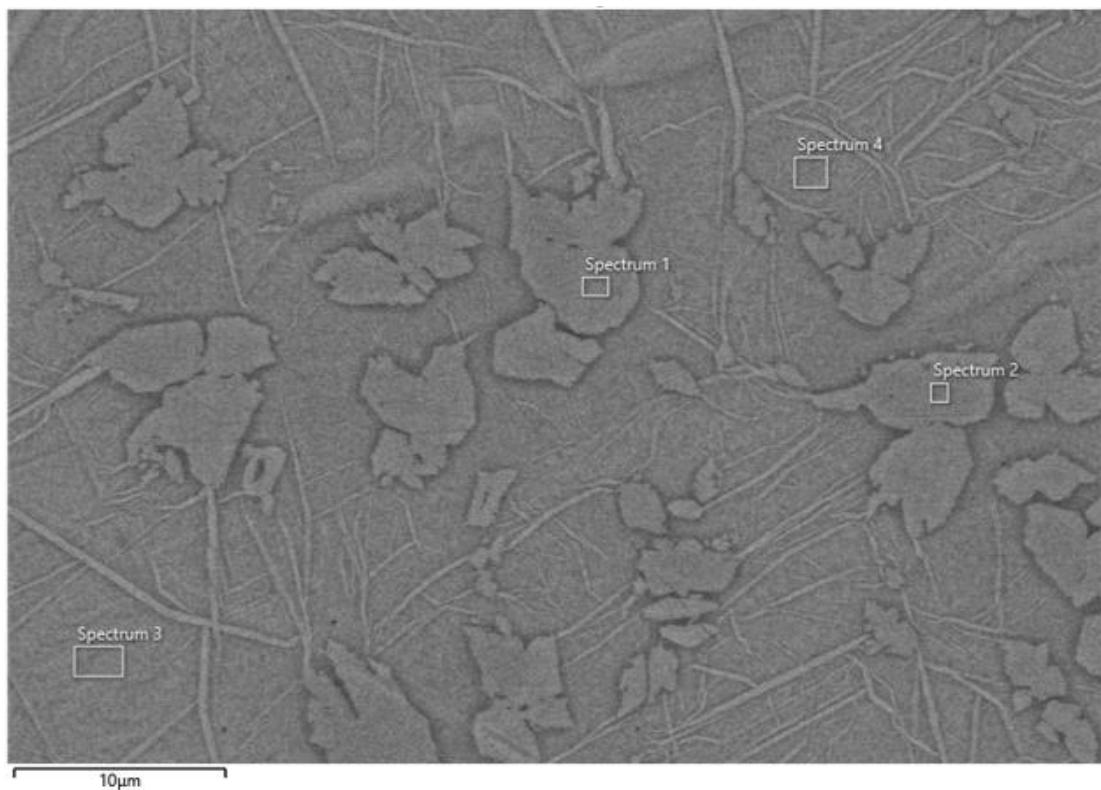
a)



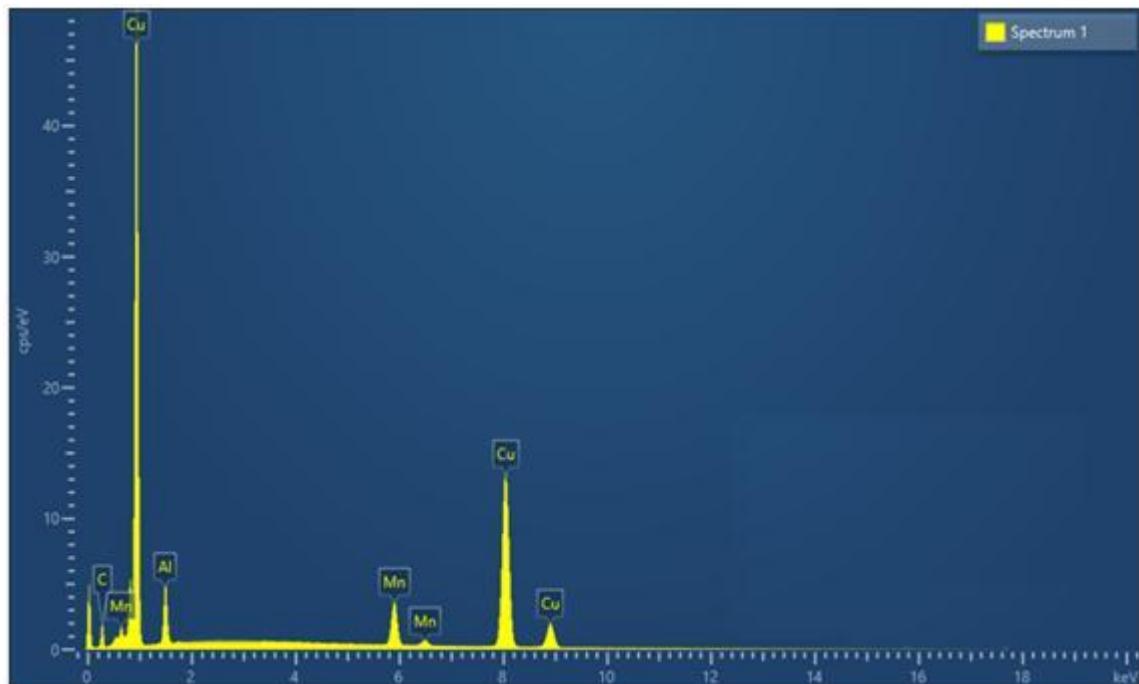
b)

**Slika 35.** SEM mikrografija CuAlMn legure s prisjetljivosti oblika nakon kovanja ( $\varnothing$  13mm), povećanje 2500x na nenagriženom (a) i nagriženom uzorku (b)

Na slici 36a označene su pozicije (1-4) ispitivanja kemijskog sastava pojedinih mikrostrukturnih konstituenata. Vidljiva je razlika u udjelima bakra, aluminija i mangana između pozicije 1 i 2 te 3 i 4. Pozicije 1 i 2 označavaju  $\alpha$ -fazu koja sadrži nešto veći udio bakra (83,97 % i 83,92 %) te niži udio mangana (8,75 % i 8,86 %) i aluminija (7,23 % i 7,21 %) u odnosu na pozicije 3 i 4. Pozicije 3 i 4 označavaju  $\beta$ -fazu te je vidljivo da sadrže nešto manji udio bakra (81,32 % i 81,35 %) te veći udio mangana (9,78 % i 9,75 %) i aluminija (8,86 % i 8,82 %) u odnosu na pozicije 1 i 2.



a)



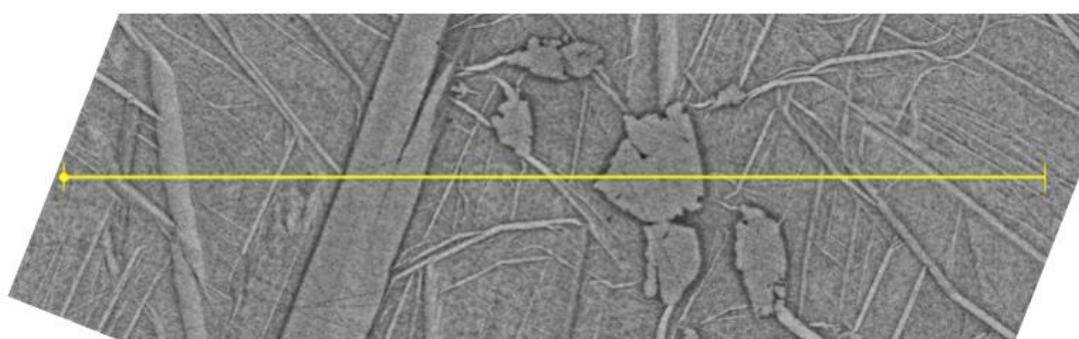
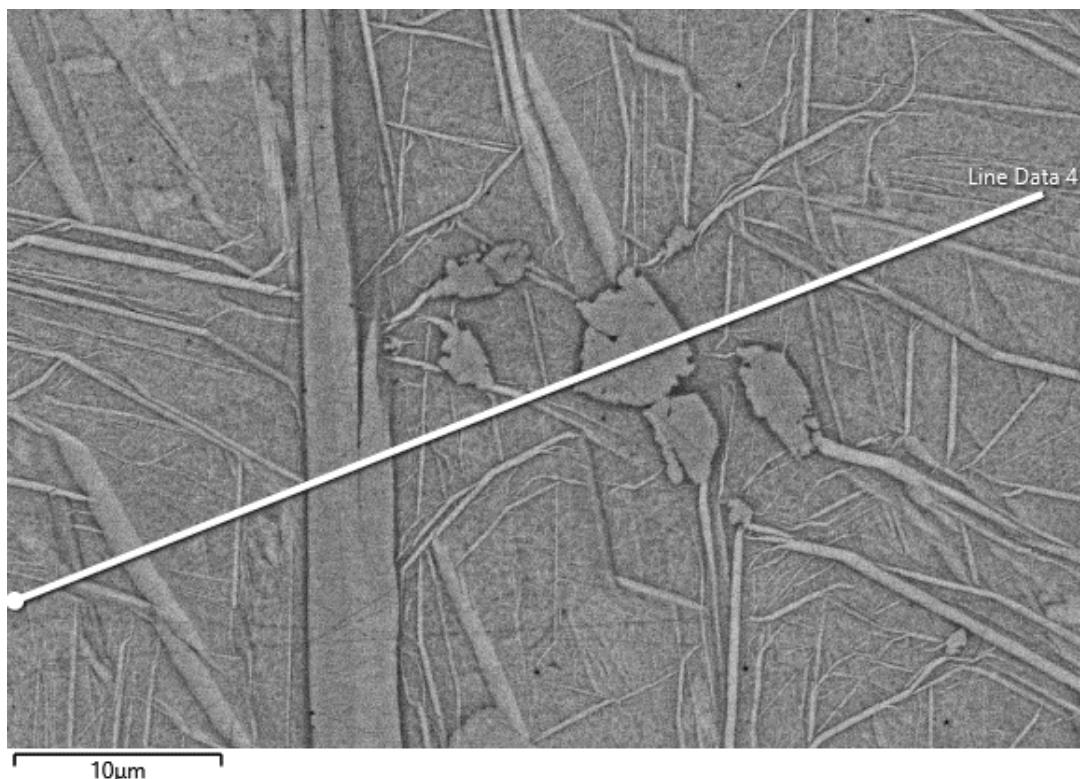
b)

**Slika 36.** SEM mikrografija CuAlMn legure s prisjetljivosti oblika nakon kovanja ( $\varnothing$  13 mm)  
 (a) i pripadajući EDS spektar pozicije 1 označene na slici 36a (b)

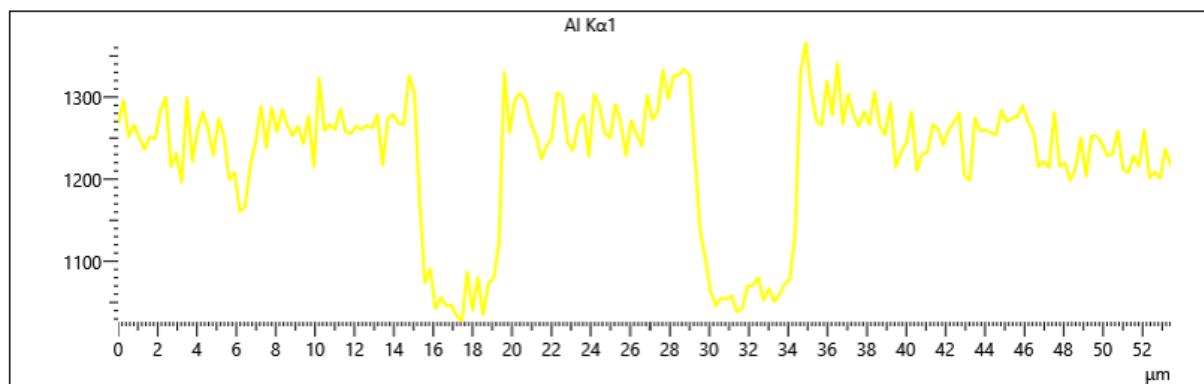
Tablica 5. Kemijski sastav CuAlMn legure, pozicije označene na slici 36a.

| Oznaka spektra | Spektar 1 | Spektar 2 | Spektar 3 | Spektar 4 |
|----------------|-----------|-----------|-----------|-----------|
| Al             | 7,23      | 7,21      | 8,86      | 8,82      |
| Mn             | 8,75      | 8,86      | 9,78      | 9,75      |
| Cu             | 83,97     | 83,92     | 81,32     | 81,35     |

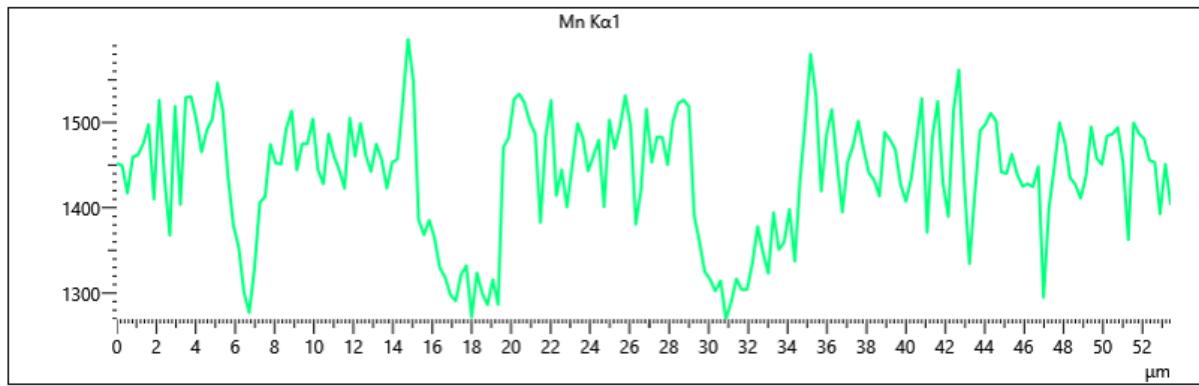
Slika 37 prikazuje linijsku analizu kemijskog sastava CuAlMn legure s prisjetljivosti oblika nakon kovanja ( $\varnothing$  13 mm). Može se zamijetiti pad udjela aluminija i mangana na pozicijama karakterističnih za  $\alpha$ -fazu, dok je na istim mjestima udio bakra u porastu.



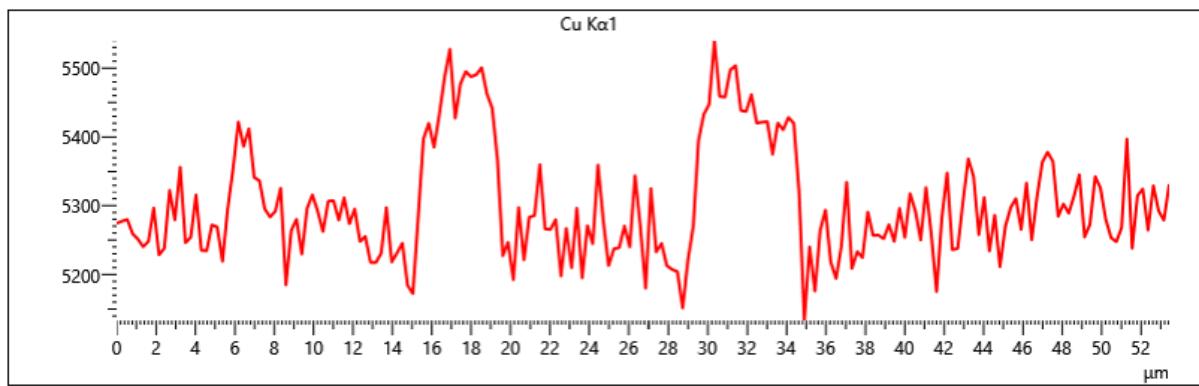
a)



b)



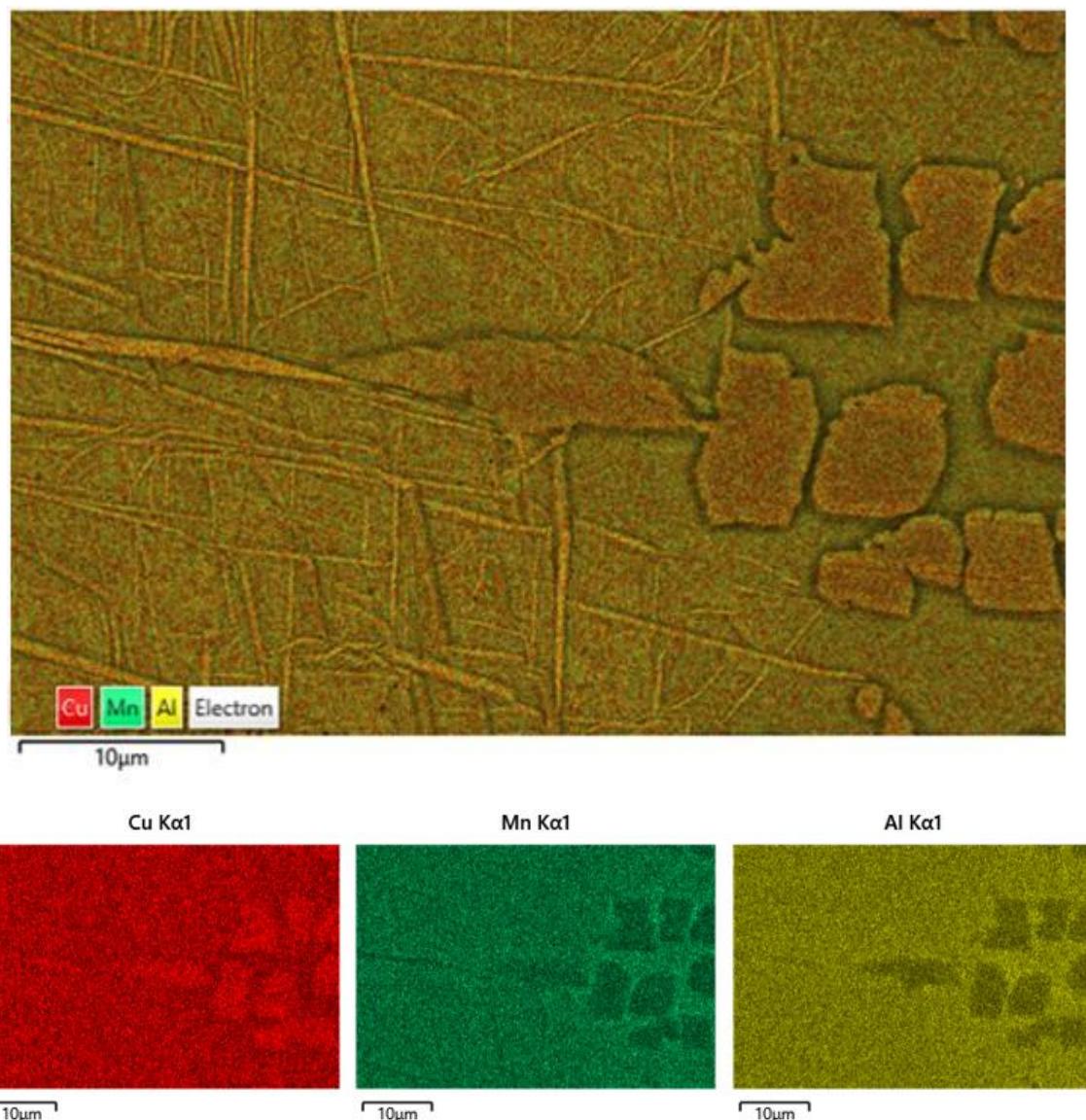
c)



d)

**Slika 37.** SEM mikrografija (a) i EDS linijska analiza CuAlMn legure s prisjetljivosti oblika nakon kovanja ( $\varnothing$  13 mm) s udjelom aluminija (b), mangana (c) i bakra (d)

Mapping analiza potvrđuje do sada dobivene rezultate EDS analize kemijskog sastava na pojedinim mjestima na površini uzorka te rezultate dobivene linijskom analizom. Vidljiva je distribucija pojedinih elemenata na ispitivanoj površini. Također, može se zaključiti da dolazi do razlike u kemijskom sastavu pojedinih faza, gdje je  $\alpha$ -faza bogatija bakrom, a siromašnija aluminijem i manganom u odnosu na  $\beta$ -fazu.



**Slika 38.** EDS mapping analiza CuAlMn legure s prisjetljivosti oblika nakon kovanja ( $\varnothing$  13 mm)

### 5.3. Analiza tvrdoće uzorka CuAlMn legure s prisjetljivosti oblika

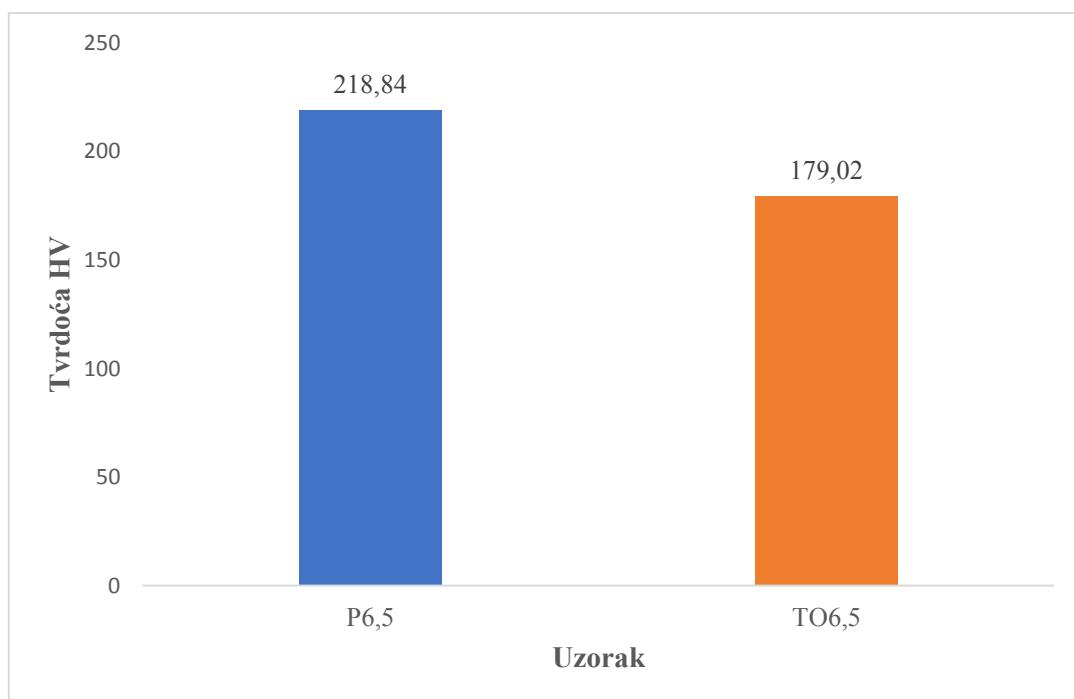
U tablici 6 prikazane su vrijednosti tvrdoće CuAlMn legure s prisjetljivosti oblika nakon kovanja i toplinske obrade. Mjerenje je provedeno na pet različitih mesta na površini uzorka radi veće preciznosti i točnosti. Srednja vrijednost izmjerene tvrdoće za uzorak dimenzije 6,5x10 mm prije i nakon toplinske obrade prikazane su na slici 39, dok su na slici 40 prikazane vrijednosti za uzorak dimenzije promjera 13 mm. Srednje vrijednosti tvrdoće za uzorce prije toplinske obrade iznosile su 218,84 HV10 (6,5x10 mm) i 212,14 HV10 ( $\varnothing$  13mm).

Vidljivo je smanjenje tvrdoće uzorka nakon toplinske obrade te su vrijednosti iznosile 179,02 HV10 (6,5x10 mm) i 186,24 HV10 ( $\varnothing$  13 mm). Do smanjenja tvrdoće dolazi zbog

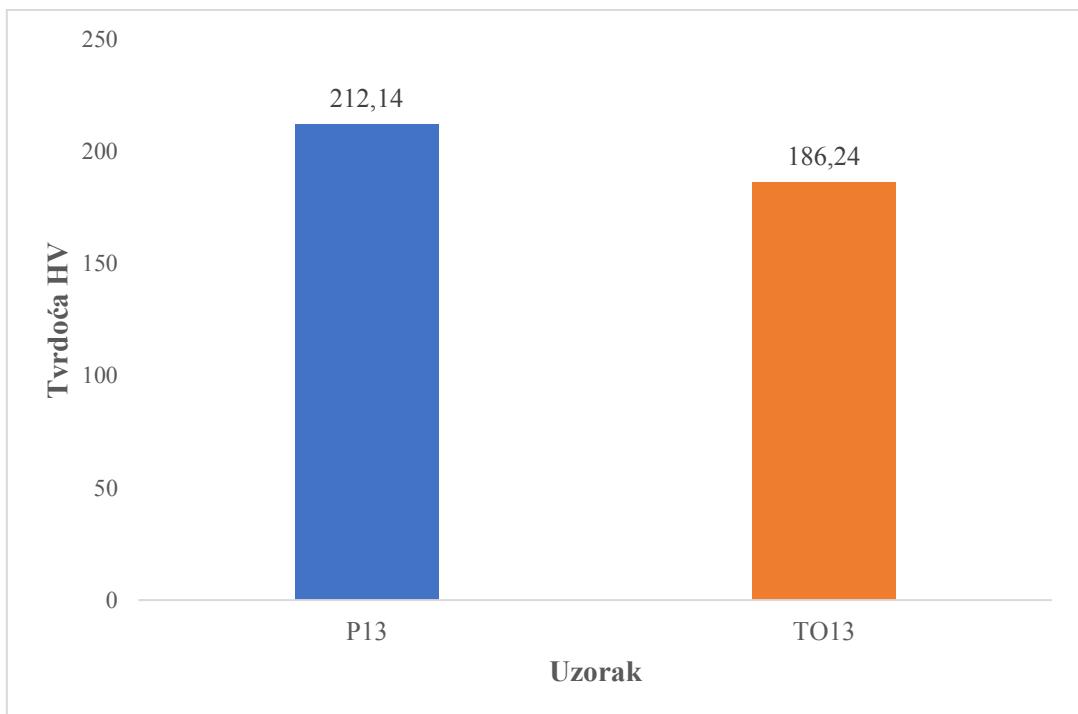
pojave promjena u mikrostrukturi. Naime, poznato je iz literature [39] da je kod legura s prisjetljivosti oblika, martenzitna faza mekša u odnosu na početnu  $\beta$ -fazu.

Tablica 6. Utjecaj kovanja i toplinske obrade na tvrdoću CuAlMn legure s prisjetljivosti oblika

| <b>Uzorak</b> | <b>Izmjerene vrijednosti HV</b> | <b>Srednja vrijednost HV</b> |
|---------------|---------------------------------|------------------------------|
| P6,5          | 222,2                           | 218,84                       |
|               | 216,7                           |                              |
|               | 217,1                           |                              |
|               | 219,8                           |                              |
|               | 218,4                           |                              |
| TO6,5         | 182,9                           | 179,02                       |
|               | 175,5                           |                              |
|               | 179,5                           |                              |
|               | 179,6                           |                              |
|               | 177,6                           |                              |
| P13           | 221,3                           | 212,14                       |
|               | 206,1                           |                              |
|               | 212,6                           |                              |
|               | 211,1                           |                              |
|               | 209,6                           |                              |
| TO13          | 188,2                           | 186,24                       |
|               | 186,9                           |                              |
|               | 188,8                           |                              |
|               | 181,0                           |                              |
|               | 186,3                           |                              |



Slika 39. Dijagramski prikaz vrijednosti tvrdoće CuAlMn legure s prisjetljivosti oblika



**Slika 40.** Dijagramski prikaz vrijednosti tvrdoće CuAlMn legure s prisjetljivosti oblika

## **6. ZAKLJUČAK**

Lijevanjem u grafitnu kokilu dobivena je Cu - 8,56 Al - 10,35 Mn (mas. %) legura s prisjetljivosti oblika. Dobiveni ingot podvrgnut je postupku plastične deformacije kovanjem te su dobivene šipke dimenzija promjera 13 mm i 6,5x10 mm. Šipke su zatim toplinski obradene na 850 °C/60'/voda. Ispitivanjem utjecaja kovanja i toplinske obrade na mikrostrukturu i tvrdoću CuAlMn legure s prisjetljivosti oblika, može se zaključiti sljedeće:

1. Svjetlosnom mikroskopijom je utvrđeno da legura CuAlMn s prisjetljivosti oblika nakon kovanja posjeduje dvofaznu mikrostrukturu ( $\alpha+\beta$ ). Nakon toplinske obrade u CuAlMn leguri utvrđena je promjena u mikrostrukturi, uočavanjem igličaste strukture (martenzita).
2. Pretražnom elektronskom mikroskopijom su potvrđeni rezultati dobiveni svjetlosnom mikroskopijom te se može utvrditi postojanje potpuno martenzitne mikrostrukture u toplinski obrađenim uzorcima.
3. Provedenom EDS analizom ispitivanjem kemijskog sastava u točki, linijskom i mapping analizom zamijećena je razlika u prisutnim ( $\alpha+\beta$ ) fazama pri čemu je utvrđeno da  $\alpha$ -faza sadrži nešto veći udio bakra i manji udio mangana i aluminija u odnosu na  $\beta$ -fazu.
4. Tvrdoća nakon kovanja iznosila je 218,84 % (P6,5) i 212,14 % (P13), dok je nakon toplinske obrade došlo do smanjenja tvrdoće uslijed promjene u mikrostrukturi.

## 7. LITERATURA

- [1] J. Mohd Jani, M. Leary, A. Subic, M.A. Gibson, A review of shape memory alloys research, applications and opportunities, *Materials and Design* **56** (2014), 1078-1113.
- [2] O. Kastner, *First Principles Modelling of Shape Memory Alloys Molecular Dynamics Simulations*, Springer, Bochum, Germany, 2012.
- [3] 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.
- [4] Z. Lenhard, *Metalurgija obojenih metala I*, Sveučilište u Zagrebu, Metalurški fakultet, Sisak, 2008.
- [5] [http://users.fs.cvut.cz/libor.benes/vyuka/matscienceii/lectures2017/04\\_Copper%20and%20copper%20alloys.pdf](http://users.fs.cvut.cz/libor.benes/vyuka/matscienceii/lectures2017/04_Copper%20and%20copper%20alloys.pdf) (15.02.2022.)
- [6] <https://kristalle.com/product/native-copper-3/> (15.02.2022.)
- [7] J. R. Davis, *Copper and Copper Alloys*, ASM Specialty Handbook, ASM International, United States of America, 2001.
- [8] D. Dumenčić, Praćenje faznih transformacija u metalnim legurama na bazi bakra, Sveučilište u Zagrebu, Metalurški fakultet, Završni rad, Sisak, 2020.
- [9] Igelegbai E.E., Alo O.A., Adeodu A.O., Daniyan I.A., Evaluation of Mechanical and Microstructural Properties of  $\alpha$ -Brass Alloy Produced from Scrap Copper and Zinc Metal through Sand Casting Process, *Journal of Minerals and Materials Characterization and Engineering* 5, Department of Mechanical and Mechatronics Engineering, Afe Babalola University, Ado-Ekiti, Nigeria, 2017.
- [10] <https://www.totalmateria.com/page.aspx?ID=CheckArticle&site=ktn&NM=69> (17.02.2022.)
- [11] <https://www.totalmateria.com/page.aspx?ID=CheckArticle&site=ktn&NM=70> (18.02.2022.)
- [12] M. Sasmaz, Y. Aydogdu, A. Bayri, The Magnetic Behavior and Physical Characterization of Cu-Mn-Al Ferromagnetic Shape Memory Alloy, *Journal of Superconductivity and Novel Magnetism*, Springer, 2011.
- [13] A. K. Lahiri, K.P. Mukherjee, T. Banerjee, Studies on the properties of some copper-manganese alloys, 1966.
- [14] D. Čorić, Svojstva i primjena titana i njegovih legura, I. dio, *Zavarivanje* **59**, 125-131.
- [15] M. Azimi, G.H. Akbari, Development of nano-structure Cu-Zr alloys by the mechanical alloying process, *Journal of Alloys and Compounds* **509** (2011), 27-32.
- [16] I. Ivanić, M. Gojić, S. Kožuh, Legure s prisjetljivosti oblika (I. dio): najznačajnija svojstva, *Kemija u industriji* **63** (2014) 9 – 10, 323 – 330.
- [17] M. Knežević, Termodinamičko modeliranje Cu-Al-Mn legura, Sveučilište u Zagrebu, Metalurški fakultet, Diplomski rad, Sisak, 2017.
- [18] 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.
- [19] D. C. Lagoudas, *Shape Memory Alloys Modeling and Engineering Applications*, Springer, Texas, USA, 2008.
- [20] M. Gojić, Legure s efektom memorije oblika, *Metalurgija* **31** (1992), 77-82.
- [21] A. Pinter, Svojstva CuAlMnNi legure nakon kontinuiranog lijevanja i kaljenja, Sveučilište u Zagrebu, Metalurški fakultet, Diplomski rad, Sisak, 2018.
- [22] C. Lexcellent, *Shape-memory Alloys Handbook*, ISTE Ltd and John Wiley & Sons, Inc, 14-16, 2013.

- [23] 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, 5153-5160.
- [24] S. N. S. Al-Humairi, Cu-Based Shape Memory Alloys: Modified Structures and Their Related Properties, Faculty of Information Sciences and Engineering, Recent Advances in Engineering Materials and Metallurgy, 2019.
- [25] U. Arlic, H. Zak, B. Weidenfeller, W. Riehmann, Impact of Alloy Composition and Thermal Stabilization on Martensitic Phase Transformation Structures in CuAlMn shape memory alloys, Institute of Materials Science and Engineering, Clausthal University of Technology, Germany, 2018.
- [26] Y. Sutou, R. Kainuma, K. Ishida, Effect of alloying elements on the shape memory properties of ductile Cu-Al-Mn alloys, *Materials Science Engineering A* **237-275** (1999), 375-379.
- [27] A.K. Bhuniya, P.P. Chattopadhyay, S. Datta, M.K. Banerjee, On the degradation of shape memory effect in trace Ti-added Cu-Zn-Al alloy, *Materials Science and Engineering A* **393** (2005), 125-132.
- [28] U. Sari, T. Kirindi, F. Ozcan, M. Dikici, Effects of aging on the microstructure of a Cu-Al-Ni-Mn shape memory alloy, *International Journal of Minerals, Metallurgy and Materials*, Springer, **18** (2011), 430
- [29] N. M. Dawood, A. R.K. AbidAli, Influence of Titanium Additions on the Corrosion Behavior of Cu-Al-Ni Shape Memory Alloys, *Materials Science Forum* **1021** (2021), 55-67.
- [30] S.N. Saud, E. Hamzah, T. Abubakar, R. Hosseinian, 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.
- [31] V. Sampath, U.S. Mallik, Influence of minor additions of boron and zirconium on shape memory properties and grain refinement of a Cu-Al-Mn shape memory alloy, *ESOMAT 2009*.
- [32] S. Rešković, Osnove teorija oblikovanja deformiranjem, Sveučilište u Zagrebu, Metalurški fakultet, Sisak, 2020., 77-88.
- [33] M. Bratić, Pogreške u postupcima oblikovanja deformiranjem Završni rad, Sveučilište u Zagrebu, Fakultet strojarstva i brodogradnje, Završni rad, Zagreb, 2021.
- [34] K. Mehta, K. Gupta, Fabrication and Proccesing of Shape Memory Alloys, SpringerBriefs in Applied Sciences and Tecnology, Springer, 2019.
- [35] N. Ivetić, Izrada odljevaka od sivog lijeva, Sveučilište u Zagrebu, Fakultet strojarstva i brodogradnje, Zagreb, 2010.
- [36] D. B. Murphy, Fundamentals of Light Microscopy and Electronic Imaging, John Wiley & Sons, Inc., Canada, 2001.
- [37] P. Moore, G. Booth, Mechanical testing of welds, The Welding Engineers Guide to Fracture and Fatigue, 2015.
- [38] T. Omori, N. Koeda, Y. Sutou, R. Kainuma, K. Ishida, Superplasticity of Cu-Al-Mn-Ni Shape Memory Alloys, *Materials Transactions*, **48** (2007), 2914-2918.
- [39] I. Ivanić, Utjecaj toplinske obrade na mikrostrukturu i svojstva CuAlNi slitine s prisjetljivošću oblika, Sveučilište u Zagrebu, Metalurški fakultet, Doktorski rad, Sisak, 2017.

## **ŽIVOTOPIS**

### **Osobni podaci:**

Ime i prezime: Daniela Dumenčić

Datum i mjesto rođenja: 30.04.1995., Zagreb

Adresa: Ivana Bakrana 1, 44000 Sisak

Telefon: 0989943064

E-mail: [daniela.basketball95@gmail.com](mailto:daniela.basketball95@gmail.com)

### **Obrazovanje:**

2002.-2010. - Osnovna škola Braće Ribar

2010.-2014. - Ekonomski fakultet Sisak

2017.-2020. - Sveučilište u Zagrebu Metalurški fakultet, preddiplomski sveučilišni studij Metalurgije, smjer Industrijska ekologija

2020.-2022. - Sveučilište u Zagrebu Metalurški fakultet, diplomski sveučilišni studij Metalurgija, smjer Industrijska ekologija

### **Radno iskustvo:**

2015.-2016. - Ministarstvo rada, mirovinskog sustava, obitelji i socijalne politike (stručno osposobljavanje bez zasnivanja radnog odnosa)

2017.-2022. - Studio Moderna d.o.o. (studenski rad)

2021.-2022. - Pepco d.o.o. (studenski rad)

### **Osobne vještine:**

Materinski jezik: hrvatski

Ostali jezici: engleski

Računalne vještine: MS Office, SolidWorks

B vozačka dozvola

### **Aktivnosti na fakultetu:**

- 2018./2019. - 2019./2020. - Tehnologijada
- 2018.-2022. - član Povjerenstva za nastavu Metalurškog fakulteta Sveučilišta u Zagrebu
- 2018-2021. - član Fakultetskog vijeća Metalurškog fakulteta Sveučilišta u Zagrebu
- 2019-2022. - član Studenskog zbora Metalurškog fakulteta Sveučilišta u Zagrebu
- 2020./2021. - 2021./2022. - tutorski rad