

# Razvoj legura s prisjetljivošću oblika na bazi bakra u okviru znanstveno-istraživačkih projekata na Metalurškom fakultetu Sveučilišta u Zagrebu

---

Gojić, Mirko; Kožuh, Stjepan; Ivanić, Ivana; Pezer, Robert; Vrsalović, Ladislav; Holjevac Grgurić, Tamara

Source / Izvornik: **Kemija u industriji : Časopis kemičara i kemijskih inženjera Hrvatske, 2023, 72, 487 - 503**

Journal article, Published version

Rad u časopisu, Objavljena verzija rada (izdavačev PDF)

<https://doi.org/10.15255/KUI.2023.003>

Permanent link / Trajna poveznica: <https://um.nsk.hr/um:nbn:hr:115:916963>

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

Download date / Datum preuzimanja: **2024-12-24**



SVEUČILIŠTE U ZAGREBU  
METALURŠKI FAKULTET  
UNIVERSITY OF ZAGREB  
FACULTY OF METALLURGY

Repository / Repozitorij:

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



DIGITALNI AKADEMSKI ARHIVI I REPOZITORIJI

# Razvoj legura s prisjetljivošću oblika na bazi bakra u okviru znanstveno-istraživačkih projekata na Metalurškom fakultetu Sveučilišta u Zagrebu

M. Gojić,<sup>a,b\*</sup> S. Kožuh,<sup>a</sup> I. Ivanić,<sup>a</sup> R. Pezer,<sup>a</sup>

L. Vrsalović<sup>c</sup> i T. Holjevac Grgurić<sup>d</sup>

Ovo djelo je dano na korištenje pod  
Creative Commons Attribution 4.0  
International License



<sup>a</sup> Sveučilište u Zagrebu, Metalurški fakultet, Aleja narodnih heroja 3, 44 000 Sisak

<sup>b</sup> Sveučilište Sjever, Trg dr. Žarka Dolinara 1, 48 000 Koprivnica

<sup>c</sup> Sveučilište u Splitu, Kemijsko-tehnološki fakultet, Ruđera Boškovića 35, 21 000 Split

<sup>d</sup> Hrvatsko katoličko sveučilište, Medicinski fakultet, Ilica 242, 10 000 Zagreb

## Sažetak

U ovom pregledu prikazan je dio znanstvenih istraživanja pri razvoju legura s prisjetljivošću oblika (engl. *Shape Memory Alloy*, SMA) na bazi bakra na Metalurškom fakultetu Sveučilišta u Zagrebu u razdoblju od 2006. do 2022. godine u suradnji s brojnim visokoškolskim i znanstvenim institucijama u regiji. Istraživane su sljedeće legure SMA: CuAlNi, CuAlMn, itd. Provedeno je fizikalno modeliranje uključujući numeričku simulaciju razvoja mikrostrukture i toplinsku analizu tih legura. Legure SMA rađene su u lučnoj, visokofrekventnoj i indukcijskim pećima pomoću tri različite tehnologije lijevanja: brzo skrućivanje, lijevanje u metalne i/ili grafitne kokile te kontinuirano lijevanje u šipke. Nakon toga odabrane legure su toplo i hladno valjane. Provedena je toplinska obrada (austenitizacija uz naknadno gašenje u vodi i žarenje) i karakterizacija funkcionalnih svojstava legura SMA u različitim stanjima. Za karakterizaciju, osim ispitivanja mehaničkih svojstava, primijenjene su brojne visokosofisticirane metode: optička mikroskopija (OM), pretražna (SEM) i transmisivna elektronska mikroskopija (TEM), energetsko disperzijska spektroskopija (EDS), pretražna diferencijalna kalorimetrija (DSC), dinamičko-mehanička analiza (DMA), rendgenska difrakcija (XRD), elektrokemijska impedancijska spektroskopija (EIS) itd. Već pri lijevanju kod pojedinih legura SMA, a posebice nakon toplinske obrade austenitizacijom uz naknadno gašenje u vodi, utvrđena je martenzitna mikrostruktura koja je osnovni preduvjet za svojstvo prisjetljivosti oblika. Na temelju provedenih istraživanja po većini parametara (plastičnost, korozivna otpornost itd.) može se zaključiti da su se najbolje pokazale legure CuAlMn.

Kao rezultat provedenih istraživanja na legurama SMA, prema podacima iz baze CROSB (na dan 23. prosinca 2022.), istraživački tim objavio je 33 rada u časopisima (od kojih su 23 rada u časopisima indeksiranim u bazi podataka *Web of Science*), 74 rada u zbornicima međunarodnih konferencija, 18 sažetaka u zbornicima konferencija te pet ostalih radova. Također, obranjen je jedna doktorska disertacija te je izrađeno i obranjeno 12 završnih i 25 diplomskih radova u području tehničkih znanosti iz znanstvenih polja metalurgije i kemijskog inženjerstva.

## Ključne riječi

Legure s prisjetljivošću oblika, modeliranje i simulacija, toplinska analiza, lijevanje, austenitizacija uz naknadno gašenje, martenzit, mehanička svojstva, korozija

## 1. Uvod

Legure s efektom prisjetljivosti oblika (engl. *Shape Memory Alloys*, legure SMA) vrsta su "pametnih materijala" koje se pri odgovarajućem postupku obrade vraćaju u prethodno stanje uključujući i oblik. Promjena oblika tih legura posljedica je faznih transformacija koje se postižu mehaničkom (opterećenjem) i/ili toplinskom obradom (zagrijavanjem i hlađenjem). Efekt prisjetljivosti oblika tih legura posljedica je reverzibilne martenzitne fazne transformacije austenita u martenzit. Martenzitna transformacija je bezdifuzijska fazna transformacija u čvrstom stanju, a odvija se u temperaturnom području od  $M_s$  (temperatura početka nastanka martenzita tijekom hlađenja) do  $M_f$  (temperatura završetka nastanka martenzita tijekom hlađenja). Zagrijavanjem legura od  $A_s$  (temperatura početka austenitne transformacije) do  $A_f$  (temperatura završetka austenitne transformacije) dolazi do oporavljanja njihova polaznog oblika.

Iako je taj efekt primijećen 1932. godine na leguri Au-47,5 at.% Cd, pri čemu je zapaženo da martenzitna faza može poprimiti oblik koji se mijenja s promjenom temperature, značajniji interesi za te legure počinju tek kad je isti efekt uočen na leguri Ni-Ti, poznatoj kao nitinol.<sup>1</sup> Ta legura sadrži oko 50 mas.% Ni i Ti i prvi put je dobivena 1962. godine u američkom laboratoriju *Naval Ordnance Laboratory*. Stoga i naziv nitinol potječe od inicijala kemijskih elemenata (Ni, Ti) i imena laboratorija. Pri istraživanju legura s prisjetljivošću oblika dominiraju istraživanja na tri grupe legura: nitinol, legure na bazi bakra i legure na bazi željeza.<sup>1-7</sup> Najviše istraživana i najčešće upotrebljavana je legura nitinol sa širokim područjem primjene, uključujući i biomedicinu.<sup>7</sup> Među legurama SMA važno mjesto zauzimaju i legure na bazi bakra (jeftinije su i imaju šire temperaturno područje primjene), kao što su npr.: Cu-Al-X (X = Ni, Be, Zn, Mn), Cu-Zn-X (X = Al, Si, Sn, Ga, Mn), Cu-Zn-Al-X (X = Ni, Mn) itd. Te legure imaju veliku primjenu, npr. u elektroničkoj (kao senzori) i strojarскоj industriji (kao pokretači), za izradu mikrouređaja, u skladištenju energije, robotici itd.<sup>8,9</sup>

\* Autor za dopisivanje: prof. dr. sc. Mirko Gojić  
e-pošta: [gojic@simet.unizg.hr](mailto:gojic@simet.unizg.hr)

Legure SMA karakteriziraju jednosmjerni i dvosmjerni efekt prisjetljivosti oblika te svojstva pseudoelastičnosti i superplastičnosti. Tehnologije izrade legura s prisjetljivošću oblika uključuju brzo skrućivanje (tzv. "melt-spinning" tehnika), lijevanje u kokile (metalne kalupe), kontinuirano lijevanje, metalurgiju praha, lasersko taljenje itd.<sup>10-19</sup> Ovisno o kemijskom sastavu legura, toplinskoj obradi nakon austenitizacije s hlađenjem u vodi može se dobiti martenzitna mikrostruktura koja je preduvjet za efekt prisjetljivosti oblika.

U ovom radu prikazan je dio rezultata proizašlih iz znanstveno-istraživačkih i razvojnih projekata, potpora Sveučilišta u Zagrebu (2013. – 2018.) i institucijskih projekata (2019. – 2022.) na Metalurškom fakultetu Sveučilišta u Zagrebu u razdoblju od 2006. do 2022. godine.

## 2. Istraživački projekti u okviru Metalurškog fakulteta vezani s legurama SMA

U razdoblju od 2006. do 2022. godine na Metalurškom fakultetu Sveučilišta u Zagrebu realizirani su sljedeći projekti koji se odnose na razvoj legura SMA:

1. *Brzo očvrstnute legure s prisjetljivošću oblika*, projekt u okviru EUREKA programa (2006. – 2009.)
2. Bilateralni projekti:
  - *Razvoj novih materijala s prisjetljivošću oblika* (2009. – 2010.)
  - *Razvoj i karakterizacija inovativnih legura s prisjetljivošću oblika Cu-Al-Mn-Me (Me=Ag, Au, Ce)* (2016. – 2017.)
3. Razvojni projekt Sveučilišta u Zagrebu u okviru programa SVIJET:
  - *Razvoj novih legura s prisjetljivošću oblika* (2011. – 2012.)
4. *Dizajniranje mikrostrukture i funkcionalnih svojstava legura s prisjetljivošću oblika na bazi bakra*, projekt je financiran od Hrvatske zaklade za znanost (HRZZ) (2015. – 2019.)
5. *Kratkoročne jednogodišnje potpore* (2013. – 2018.) i/ili institucijski projekti (2019. – 2022.) financirani od Sveučilišta u Zagrebu za znanstvenu djelatnost: *Razvoj legura na bazi bakra sa svojstvom prisjetljivosti oblika* (2013.), *Izrada i karakterizacija legura s efektom memorije oblika* (2014.), *Ispitivanje legura s efektom memorije oblika u lijevanom stanju* (2015.), *Toplinska obrada metalnih materijala* (2016.), *Svojstva metalnih materijala* (2017. i 2020.), *Karakteristike i svojstva metalnih materijala* (2018.), *Karakterizacija metalnih materijala* (2019.) te *Karakterizacija i svojstva metalnih materijala* (2021. – 2022.).

Pri realizaciji navedenih projekata, osim Metalurškog fakulteta Sveučilišta u Zagrebu, sudjelovali su: Kemijsko-tehnološki fakultet Sveučilišta u Splitu, Prirodoslovno-tehnički fakultet Sveučilišta u Ljubljani, Strojarski fakultet Sveučilišta u Mariboru, Montanuniversität Leoben, Zlatna aurora d. o. o. Sisak, Tehnološko-metalurški fakultet Sveučilišta u Beogradu, Tehnički fakultet u Boru Sveučilišta u Beogradu,

Metalurško-tehnološki fakultet i Institut "Kemal Kapetanić" Sveučilišta u Zenici.

## 3. Eksperimentalni dio

U okviru istraživačkih projekata provedena su istraživanja na sljedećim legurama SMA: CuAlNi, CuAlMn, CuAlMnNi, CuAlMnTi, CuAlMnZn itd. Priprema eksperimentalnog dijela istraživanja uključivala je fizikalno modeliranje i numeričku simulaciju razvoja mikrostrukture, određivanje temperatura faznih transformacija te izračun optimalnih termodinamičkih parametara, izradu predlegura, pretalijavanje predlegura i njihovo lijevanje te karakterizaciju u lijevanom, toplinski obrađenom i deformiranom stanju (topla i hladna deformacija). Numerička simulacija lijevanja provedena je pomoću simulacijskog programa ProCAST utemeljenog na metodi konačnih elemenata.<sup>20</sup> Predviđanje stabilnosti faza u ravnotežnim uvjetima pojedinih legura SMA provedeno je programima Thermo-Calc TCW 5 i PANDAT na temelju metode CALPHAD, minimiziranjem slobodne Gibbsove energije.<sup>21</sup> Fizikalno modeliranje i numerička simulacija razvoja mikrostrukture Cu-legura provedeno je pri kontinuiranom lijevanju, pri čemu je temperaturno polje tijekom lijevanja praćeno pomoću četiriju mjernih mjesta položaja termoelemenata u eksperimentu. Izrada predlegura odvijala se u lučnoj (promjera 8 i visine 12 mm), visokofrekventnoj (promjera 34 i visine 16 mm) i indukcijskim pećima (promjera 110 i visine 180 mm te promjera 45 i visine 55 mm) primjenom zaštitne atmosfere (argon i/ili vakuum). Za izradu predlegura upotrijebljeni su tehnički čisti metali: Cu (99,9 %), Al (99,5 %), Ni (99,7 %), Mn (99,8 %), Ti (99,8 %) itd. Lijevanje legura provodilo se u bakrenim kalupima (promjera 8 i visine 12 mm), grafitnim (promjera 34 i visine 16 mm) te u kokilama od sivog lijeva (promjera 110 i visine 180 mm), tehnikom brzog skrućivanja (trake debljine 0,12 – 0,30 mm i širine 5 – 6 mm) i kontinuiranim postupkom (šipke promjera 16 i 8 mm).

Toplinska obrada uzoraka (austenitizacija uz naknadno gašenje i niskotemperaturno žarenje) obavljena je u komornim elektrootpornim pećima za austenitizaciju i žarenje. Žarenje uzoraka provedeno je u temperaturnom području od 850 do 920 °C uz progrijavanje (austenitizaciju) od 15 do 60 min, nakon čega je uslijedilo naglo hlađenje u vodi sobne temperature. Nakon austenitizacije uz naknadno gašenje na odabranim uzorcima provedeno je niskotemperaturno žarenje u temperaturnom području od 100 do 300 °C u trajanju 60 min, nakon čega je uslijedilo hlađenje u vodi.

Karakterizacija SMA provedena je s termodinamičkog, mikrostrukturnog, mehaničkog te elektrokemijskog i korozijskog stajališta primjenom diferencijalno pretražne kalorimetrije (DSC), optičke mikroskopije (OM), pretražne elektronske mikroskopije (SEM), energetsko disperzijske spektrometrije (EDS), transmisivne elektronske mikroskopije (TEM), rendgenske difrakcijske analize (XRD), elektrokemijskih i korozijskih ispitivanja itd. Temperature faznih transformacija legura SMA praćene su pomoću DSC metode na uređajima Mettler-Toledo DSC822, Universal V3.8B TA Instruments i simultanim toplinskim analizatorom STA DSC/TGA, NETZSCH Jupiter 449 F1 u inertnoj atmosferi

dušika u temperaturnom području od  $-100$  do  $300$  °C pri brzini zagrijavanja i hlađenja od  $10$  °C  $\text{min}^{-1}$ . Za DSC mjerenja niža od sobne temperature upotrijebljen je tekući dušik. Dinamičko-mehanička analiza (DMA) za određivanje prigušnih svojstava provedena je pri zagrijavanju i hlađenju u temperaturnom području od  $-50$  do  $250$  °C, brzinom zagrijavanja od  $10$  °C  $\text{min}^{-1}$ , u inertnoj atmosferi (argon i/ili dušik) pomoću DMA analizatora 983. Mikrostrukturalna analiza (OM, SEM, EDS) provedena je na pripremljenim uzorcima (rezalica Buehler ABRASIMET 2 i polirka PHE-NIXBETA GRINDING/POLISHER s glavom Vector LC) nakon brušenja (gradacija SiC papira 120 – 1200), poliranja (u vodenoj otopini  $0,5$   $\mu\text{m}$   $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) i nagrizanja pomoću  $2,5$  g  $\text{FeCl}_3$ ,  $48$  ml metanola i  $10$  ml HCl. Mikrostruktura je analizirana optičkim mikroskopom OLYMPUS GX 71s uz digitalnu kameru DP 70, pretražnim elektronskim mikroskopima TESCAN VEGA TS 5136 MM i JEOL JSM 5610 s uređajima za energetska disperzijska spektroskopija (EDS) X-zraka i transmisivnim elektronskim mikroskopom (TEM) tankih folija na uređaju JEOL JEM 2100. Ispitivanja mehaničkih svojstava legura SMA uključila su određivanje tvrdoće, granice razvlačenja, vlačne čvrstoće, istezanja i kontrakcije. Mehanička svojstva određena su vlačnim ispitivanjem na uređajima Zwick 50 kN i Zwick/Roell Z050 pri sobnoj temperaturi. Mikrotvrdoća (HV1) i makrotvrdoća (HV10) ispitana je Vickersovom metodom na tvrdomerima LEICA VHMT i Mitutoyo (model 810-165D). Identifikacija nastalih faza provedena je difrakcijom X-zraka (XRD analiza) na uređajima Philips PW 1830 i Shimadzu 600 s  $\text{CuK}\alpha$  zračenjem. Elektrokemijska i korozivna ispitivanja provedena su u vodenim otopinama NaCl,  $\text{H}_2\text{SO}_4$  i  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  kod različitih pH vrijednosti i temperatura. Ona su provedena u staklenom elektrokemijskom reaktoru dvostrukih stijenki u troelektrodnom sustavu (radna elektroda površine  $0,5$   $\text{cm}^2$ , zasićena kalomel elektroda kao referentna elektroda postavljena u Lugginovoj kapilari te Pt-protuelektroda), čime je omogućeno povezivanje s termostatskom kupelji i održavanje temperature elektrolita na željenoj vrijednosti. Mjerenja su provedena na uređajima potencijostat/galvanostat PAR 273A i fazno osjetljivom pojačalu PAR M 5210 primjenom metoda: mjerenje potencijala otvorenog strujnog kruga ( $E_{OC}$ ), linearna polarizacija, potenciodinamička polarizacija i elektrokemijska impedancijska spektroskopija (EIS). Prije svakog mjerenja površine radnih elektroda mehanički su obrađene brušenjem i poliranjem brusnim SiC papirima granulacije  $400 - 1500$  te nakon ispiranja polirana pastom za poliranje veličine čestica  $0,5 - 0,05$   $\mu\text{m}$ . Slijedila je obrada u ultrazvučnoj kupelji u  $70$  % etanolu i deioniziranoj vodi u trajanju od  $5$  min nakon čega je elektroda uronjena u otopinu elektrolita. Vremenska promjena  $E_{OC}$  za legure SMA pratila se najčešće  $60$  min, bilježenjem vrijednosti potencijala svakih  $15 - 30$  s. Mjerenja metodom EIS provedena su u području frekvencija od  $50$  kHz do  $30$  mHz uz amplitudu izmjeničnog signala od  $10$  mV. Rezultati mjerenja prikazani su u Nyquist i Bode kompleksnim ravninama te su opisani odgovarajućim ekvivalentnim električnim krugovima.

Mjerenje polarizacijskog otpora metodom linearne polarizacije provedeno je u području potencijala  $\pm 20$  mV oko  $E_{OC}$  uz zadanu brzinu promjene potencijala od  $0,2$   $\text{mVs}^{-1}$ . Metoda potenciodinamičke polarizacije primijenila se u području potencijala od  $-250$  mV u odnosu na  $E_{OC}$  pa do

definirane anodne vrijednosti (u pravilu od  $0,7$  do  $1,5$  V, ovisno o vrsti legure SMA) u odnosu na potencijal referentne elektrode uz brzinu promjene potencijala u iznosu od  $0,5$   $\text{mVs}^{-1}$ . Nakon elektrokemijskih mjerenja korodirane površine elektroda ispitane su OM, SEM i AFM (mikroskop atomskih sila) mikroskopijom, a na pojedinim mjestima površine provedena je i EDS analiza. Analiza korozivskih produkata provedena je metodama XRD i XPS (rendgenska fotoelektronska spektroskopija).

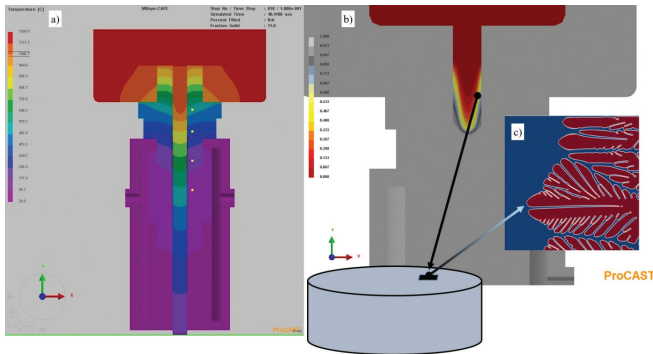
## 4. Rezultati i diskusija rezultata

### 4.1. Fizikalno modeliranje i numerička simulacija razvoja mikrostrukture Cu-legura

Za razvoj legura s prisjetljivošću oblika na bazi Cu s različitim legirajućim elementima (poput Al, Ni i/ili Mn itd.) iznimno je važna kontrola razvoja mikrostrukture tijekom procesa skrućivanja.<sup>22-25</sup> Provedena je numerička studija i modeliranje procesa dobivanja Cu-9Al (mas. %) legure u obliku šipke promjera  $8$  mm tehnologijom kontinuiranog lijevanja (KL). Primijenjen je model polja faza (engl. *Phase field model*, PFM) kao jedan od najuspješnijih pristupa u numeričkoj simulaciji razvoja mikrostrukture na mezoskopskoj skali.<sup>24,25</sup> Primijenjeni model temelji se na nevarijacijskoj verziji višestrukog PFM-a i prilagođen je geometriji i eksperimentalnim uvjetima<sup>25</sup> u postupku KL. Za tehnologiju KL implementirana je vezana termomehanička numerička višeskalna simulacija neravnotežnog procesa i primijenjena na simulaciju na makro- i mezoskali procesa skrućivanja. Pri analizi utjecaja različitih procesnih parametara na dinamiku skrućivanja kontrolirani su: brzina lijevanja, toplinska provodljivost, temperatura tekućeg metala i značajke realnog sustava hlađenja pri provedenom kontinuiranom lijevanju. Prilagodbom parametara simulacije te provedbom usporedbe eksperimentalnih rezultata i numeričke simulacije model je optimiran prema dostupnim mjerenjima temperaturnog polja i procesnih parametara pri provedenom eksperimentu. Kombiniranjem opisa na dvjema relevantnim skalama u procesu KL razvijen je simulacijski model koji kvantitativno opisuje neravnotežno polje temperature, udjela čvrste faze i mikrostrukturu legure.<sup>23</sup>

Simulacija na makrorazini provedena je rješavanjem vezanog sustava parcijalnih diferencijalnih jednadžbi<sup>25</sup> za opis termomehaničkih procesa implementiranih u programskom paketu za simulaciju lijevanja ProCAST uz aktivaciju odgovarajućeg modula za KL. Podroban opis postupka i metoda naveden je u literaturi.<sup>26</sup> Nakon toga slijedila je simulacija izračunom makroprijenosa toplinske energije i mase pri postupku KL s obzirom na to da su ti procesi presudni u uspostavljanju bitnih "okolišnih uvjeta" za simulaciju razvoja mikrostrukture tijekom skrućivanja na mikroskali. Slika 1 daje opći prikaz bitnih elemenata provedene simulacije. Proces je eksperimentalno proveden tako da KL sustav postigne stacionarno stanje tijekom lijevanja (stabilizacija granice paraboloidnog oblika, meniskusa, međufazna granica čvrsto/tekuće stanje pri lijevanju, slika 1b). Polazni pristup je od makrookruženja iz rezultata termomehaničkog modela, a polja određena makrosimulacijom postavljena su kao okolišni uvjeti za PFM simulaciju ra-

zvoja mikrostrukture.<sup>23</sup> Za domenu simulacije uzet je 2D kvadrat koji predstavlja mali dio (mezoskala) horizontalnog presjeka kontinuirano lijevane šipke, kako je prikazano na slici 1. Simulacijska ćelija odgovara SEM mikrografiji prikazanoj na slici 1c.



Slika 1 – Prikaz simulacije procesa skrućivanja pri kontinuiranom lijevanju legure Cu-9Al na makro- i mezoskali pri stacionarnim uvjetima: (a) temperaturno polje u modelu sustava s četiri točke koje označavaju položaje postavljenih termoelemenata pri eksperimentu, (b) raspodjela čvrstih frakcija i (c) mikrostruktura dobivena modeliranjem pomoću PFM modela<sup>26</sup>

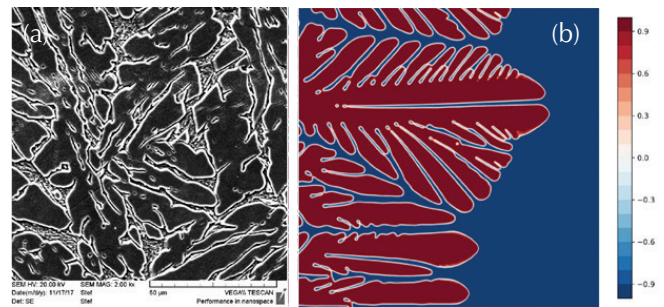
Fig. 1 – Simulation of the solidification process during continuous casting of Cu-9Al alloy on a macro and mesoscale under stationary conditions: (a) temperature field in the system model with four points indicating the positions of the thermoelements during the experiment, (b) distribution of solid fractions, and (c) microstructure resulting from modelling using PFM model<sup>26</sup>

Nakon postavljanja uvjeta razvoj mikrostrukture simuliran je kontinuiranim lijevanjem sa skrućivanjem, pri čemu je rast zrna dominantno usmjeren prema osi simetrije u ravni poprečnog presjeka na KL šipku. Smjer rasta posljedica je iznosa makro temperaturnog gradijenta koji “upravlja” smjerom prijenosa toplinske energije u KL sustavu. PFM jednadžbe<sup>23</sup> riješene su u pokretnom sustavu (u kojem šipka miruje) određenom brzinom povlačenja šipke prema uređaju (brzinom lijevanja u postupku KL). Stoga, primijenjena simulacijska domena ide prema dolje istom brzinom kao i šipka gledano iz eksperimentalnog referentnog sustava. To znači da se temperatura istodobno smanjuje u svakoj točki domene simulacije PFM kao vanjski učinak. U diferencijalnoj jednadžbi<sup>23</sup> gradijent temperature duž šipke je fenomenološki predstavljen članom prijenosa topline  $dq/dt$ . Prema očekivanju, glavni utjecaj na skrućivanje i morfologiju dendrita dolazi je od relativno brzog hlađenja domene simulacije tijekom spuštanja.

Izračun u paketu ProCAST dao je potpuno 3D toplinsko polje (posljedično i gradiente temperature) što predstavlja “okoliš” za simulaciju razvoja mikrostrukture. Nepoznati procesni parametri prilagođeni su (primarno koeficijenti prijenosa toplinske energije između grafitne stijenke sustava KL<sup>26</sup> i legure u sustavu lijevanja) da bi se vjerno predstavilo gradiente temperature u KL sustavu prema izmjerenim vrijednostima. U simulaciji su upotrijeblje-

ne standardne vrijednosti temperatura za kapljevitu fazu (1047 °C) i krutu fazu (1040 °C) kao i latentna toplina od 233 kJ kg<sup>-1</sup>. Gustoća, specifična toplina i toplinska provodljivost zadane su kao funkcije temperature. Fizikalni parametri preuzeti su iz standardnih baza podataka o metalnim materijalima.<sup>27</sup> Brzina lijevanja postavljena je na prosječnu vrijednost od 0,26 m min<sup>-1</sup>, kao i u eksperimentu, a ona je ujedno i najosjetljiviji parametar koji dominantno utječe na toplinske procese. Primijenjeni model PFM buhvaćao je širok raspon fizikalnih procesa uključujući i skrućivanje s razlučivanjem do veličine zrna. Model je prikladan za simulaciju razvoja mikrostrukture što uključuje skrućivanje i rast zrna. Posebno je ostvaren napredak u rješavanju glavne prepreke u predviđanju tijeka i značajki skrućivanja preciznim opisom procesa difuzije i konvekcije za složene oblike prijelaza tekuće u čvrstu fazu.

Mikrografija dobivena pretražnom elektronskom mikroskopijom (slika 2a) u usporedbi s PFM simuliranom mikrostrukturom (slika 2b) pokazuju slaganje u mikrosegregaciji i morfologiji dendrita.<sup>26</sup> Za simulaciju su primijenjeni realni procesni i materijalni parametri, praktički bez prilagodbi vrijednosti, što upućuje na mogućnost predviđanja optimalnih procesnih parametara prije izvedbe eksperimenta pomoću predstavljenog višeskalnog modela.



Slika 2 – SEM mikrografija legure Cu-9Al nakon kontinuiranog lijevanja (a) i mikrostruktura dobivena PFM simulacijom rasta dendrita pri optimalnim parametrima KL postupka (b)<sup>26</sup>

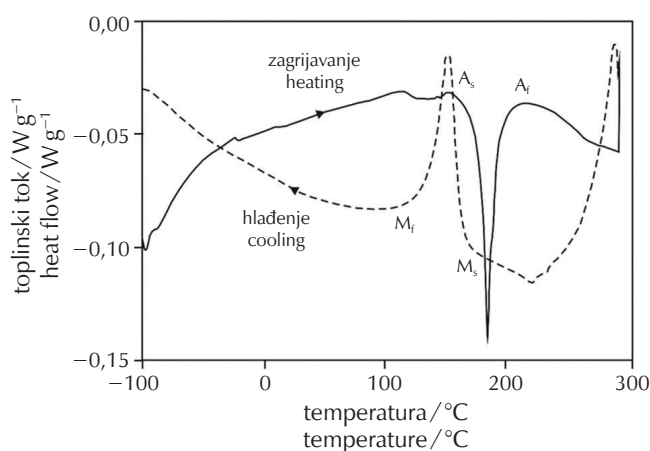
Fig. 2 – SEM micrograph of Cu-9Al alloy after continuous casting (a) and microstructure obtained by PFM simulation of dendrite growth at optimal parameters of the KL procedure (b)<sup>26</sup>

## 4.2. Toplinska analiza

Toplinska analiza legura s prisjetljivošću oblika provedena je na legurama CuAlNi, CuAlMn, CuAlMnAg itd.<sup>21,28–30</sup> Za primjenu legura s prisjetljivošću oblika ključne su temperature faznih transformacija. Stoga je predviđanje faznih transformacija u neravnotežnom stanju od izrazite važnosti za legure s prisjetljivošću oblika. Termodinamička baza podataka pripremana je na osnovi termodinamičkih parametara za čiste sustave te podataka i optimiziranih termodinamičkih podataka za ternarne sustave u području bogatom bakrom.<sup>21,31,32</sup> Utvrđeno je da je za Cu<sub>82</sub>Al<sub>17</sub>-Mn (at. %) sustav β-faza ključna za efekt prisjetljivosti oblika stabilna u području od 976 do 423 °C.<sup>32</sup> U ravnotežnim uvjetima dolazi do izlučivanja ternarne faze

$\text{Cu}_3\text{Al}_2\text{Mn}$ , odnosno  $\tau_3$ -faze, pri temperaturi od 450 °C. Invarijantna reakcija  $\text{bcc} \rightarrow \text{fcc} + \gamma$  javlja se pri 392 °C te je ispod eutektoidne temperature stabilno područje  $\alpha + \beta + \tau_3$  faza.  $\beta$ -faza prolazi kroz transformacije uređenja:  $\text{A2} (\text{bcc } \beta) \rightarrow \text{B2} (\text{CuAl}) \rightarrow \text{DO}_3 (\text{Cu}_2\text{Al})$  ili L21. Dekompozicija  $\beta$ -faze može se spriječiti naglim hlađenjem iz visokotemperaturne austenitne  $\beta$ -faze, pri čemu dolazi do nastajanja metastabilne martenzitne  $\beta'$ -faze. Pri nižem udjelu aluminija u ternarnim legurama, pri 5 i 7 % mas. kod sobne temperature prema termodinamičkom predviđanju stabilna je dvofazna struktura  $\alpha + \tau_3$ , dok je pri 1 % mas. aluminija stabilna dvofazna  $\alpha + \text{cbcc}$  ( $\alpha\text{Mn}$ ) struktura.<sup>30,33-35</sup> Udio faza pri različitim sastavima legura CuAlMn se mijenja. Kod većeg udjela aluminija, 11 % mas., dolazi do izlučivanja  $\gamma$ -faze te je ispod eutektoidne reakcije stabilna  $\tau_3 + \gamma + \alpha$  struktura.<sup>21,34</sup> Teorijski predviđene faze u ravnotežnim uvjetima također su potvrđene mikrostrukturnim istraživanjima (OM, SEM, XRD) ispitivanih sustava nakon homogenizacije.<sup>36</sup>

Na slici 3 prikazan je DSC termogram traka dobivenih tehnikom brzog skrućivanja za leguru Cu-13Al-4Ni-0,035B.<sup>31</sup> Utvrđene temperature faznih transformacija su:  $M_s = 165$  °C,  $M_f = 134$  °C,  $A_s = 179$  °C i  $A_f = 198$  °C. Tijekom hlađenja endotermni pik daje vrijednost od 13,52 J g<sup>-1</sup> toplinu transformacije iz  $\beta$  faze u martenzit, dok je toplina transformacije za vrijeme zagrijavanja pri prijelazu iz martenzita u austenit iznosila 9,92 J g<sup>-1</sup>.



Slika 3 – DSC krivulje za leguru Cu-13Al-4Ni-0,035B dobivenu tehnikom brzog skrućivanja<sup>31</sup>

Fig. 3 – DSC curves for Cu-13Al-4Ni-0.035B alloy obtained by melt-spinning technique<sup>31</sup>

Također su temperature metastabilne martenzitne i austenitne transformacije određene za ternarne SMA legure Cu-(8-9)Al-(9-10)Mn pripremljene različitim tehnologijama: taljenjem u lučnoj peći i lijevanjem u metalne kalupe, kontinuiranim lijevanjem te tehnologijom "melt-spinning".<sup>21,37-40</sup> Analiza tih legura tehnikom DSC pokazala je martenzitnu transformaciju u lijevanom stanju samo u legurama pripremljenim kontinuiranim lijevanjem i tehnologijom "melt-spinning". Kontinuirano lijevana legura pokazala je nižu temperaturu početka martenzitne transfor-

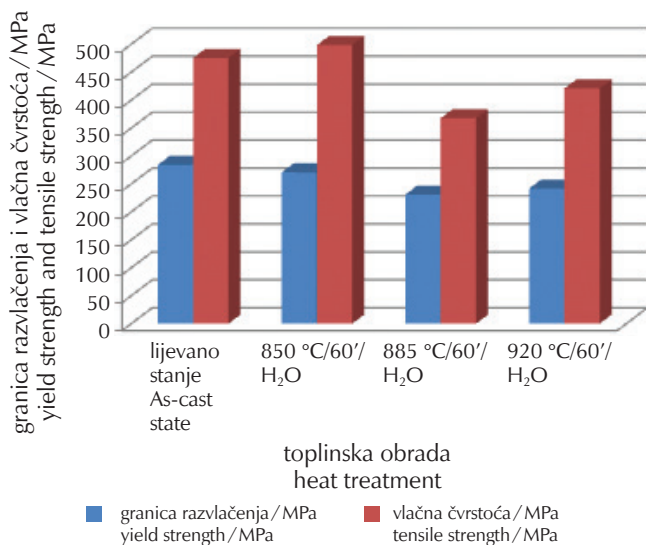
macije  $M_s = 37$  °C, dok je početak nastajanja martenzita kod Cu-SMA trake dobiven pri temperaturi  $M_s = 67$  °C. Nakon austenitizacije uz naknadno gašenje u vodi DSC spektri pokazali su stvaranje različitih martenzitnih mikrostruktura. Pri oba postupka izrade legure nakon njihove austenitizacije i gašenja u vodi imale su slično područje martenzitne transformacije; kontinuirano lijevana legura u području temperatura  $M_s = 43$  °C do  $M_f = 5$  °C, a legura pripremljena tehnologijom "melt-spinning" u području temperatura  $M_s = 48$  °C do  $M_f = 10$  °C. Nakon žarenja legure Cu-SMA pri 300 °C pokazale su nešto višu temperaturu početka nastajanja martenzita. SMA legura Cu-8,3Al-9,4Mn taljena u lučnoj peći tek nakon austenitizacije uz naknadno gašenje u vodi pokazuje stvaranje martenzitne mikrostrukture u temperaturnom području  $M_s = 34$  °C do  $M_f = 14$  °C.

Analizirana je i kontinuirano lijevana šipka SMA legure Cu-8,3Al-9,4Mn nakon tople deformacije (kod 880 °C) u traku debljine 1,75 mm te nakon hladnog valjana u traku do debljine 1,02 mm.<sup>37</sup> Nakon toplog deformiranja temperatura martenzitne transformacije pomaknuta je prema višim temperaturama u odnosu na temperaturu  $M_s$  za nedeformirano lijevanu šipku. Nakon toplog deformiranja temperatura početka nastajanja martenzita  $M_s = 53$  °C, dok je nakon hladnog deformiranja  $M_s = 44$  °C. DSC spektri ukazali su na stvaranje različitih martenzitnih faza u mikrostrukтури legure. Dodatkom srebra dolazi do intenzivnijeg formiranja martenzita, posebno u lijevanoj strukturi, ali istodobno ne dolazi do značajnije promjene temperature transformacije.<sup>41-43</sup> Dodatkom srebra leguri Cu-SMA dolazi do povećanja feromagnetične L<sub>21</sub> strukture koja je polazna faza za formiranje metastabilne martenzitne strukture tijekom hlađenja. Na taj način dodatkom srebra dolazi do stvaranja martenzitne strukture već i pri sporijem hlađenju te je vidljiv martenzit i u lijevanoj strukturi, kao i do intenzivnijeg formiranja martenzita nakon austenitizacije i hlađenja u vodi.

Mikrolegiranje SMA legure Cu-9Al-7Mn s titanijem (0,4 mas. %) pokazalo je da titanij znatno snižava temperaturu martenzitne transformacije u odnosu na ternarnu leguru SMA.<sup>44</sup> Utvrđeno je da mikrolegiranje ternarne legure niklom doprinosi intenzivnom stvaranju martenzitne transformacije u lijevanom i austenitiziranom uz naknadno gašenom stanju, s nižom temperaturom početka formiranja martenzita nakon toplinske obrade i austenitizacije uz naknadno gašenje materijala.<sup>45</sup> Dodavanje nikla 2 – 3 mas. % binarnom Cu-Al sustavu pokazuje znatno više temperature martenzitne i austenitne transformacije legura SMA, s područjem martenzitne transformacije od  $M_s = 246$  °C do  $M_f = 201$  °C. Nakon žarenja, temperatura početka nastajanja martenzita pomiče se prema nižim vrijednostima.<sup>39</sup>

### 4.3. Mehanička svojstva

Općenito je poznato da mehanička svojstva značajno ovise o kemijskom sastavu, stanju obrade (plastična deformacija i/ili toplinska obrada) i mikrostrukтури metalnih materijala. Utjecaj toplinske obrade na granicu razvlačenja i vlačnu čvrstoću kontinuirano lijevane Cu-12,8-Al4,1-Ni legure s prisjetljivošću oblika prikazan je na slici 4.<sup>46</sup> Može se primijetiti da je u usporedbi lijevanog i austenitiziranog i naknad-

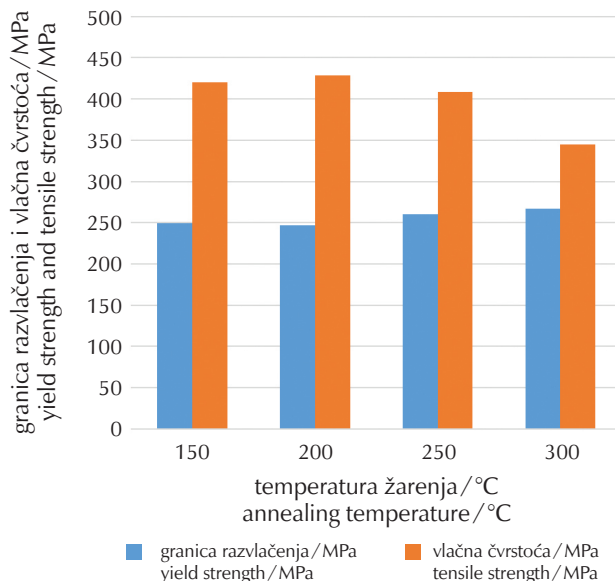


Slika 4 – Utjecaj austenitizacije i naknadnog gašenja na granicu razvlačenja i vlačnu čvrstoću legure s prisjetljivošću oblika Cu-12,8Al-4,1Ni nakon kontinuiranog lijevanja<sup>46</sup>

Fig. 4 – Effect of austenitisation and quenching on yield strength and tensile strength of Cu-12.8Al-4.1Ni shape memory alloy after continuous casting<sup>46</sup>

no gašenog stanja najveći iznos vlačne čvrstoće dobiven nakon austenitizacije i naknadnog gašenja na 850 °C/60'/H<sub>2</sub>O (498,6 MPa), dok granica razvlačenja s porastom temperature kaljenja uglavnom opada (slika 4). Te vrijednosti vlačne čvrstoće za legure s prisjetljivošću oblika Cu-13Al-4Ni u skladu su s očekivanjima.<sup>47</sup> Primijećena je vrlo mala razlika u vrijednostima granice razvlačenja i vlačne čvrstoće austenitiziranih uz naknadno gašenje i žarenih legura pri 150 i 200 °C (slika 5).<sup>46</sup> Vrijednosti vlačne čvrstoće nakon austenitizacije i naknadnog gašenja pri 885 i 920 °C i žarenja pri 150, 200 i 300 °C bile su sličnih iznosa, dok se za žarenu leguru pri 250 °C vrijednost vlačne čvrstoće vrlo malo razlikuje (za 24,1 MPa je veća vrijednost vlačne čvrstoće za uzorak nakon austenitizacije i naknadnog gašenja s 885 °C/60'/H<sub>2</sub>O).

Istezanje dobiveno mjerenjem nakon statičkog vlačnog ispitivanja vrlo je malo (1 – 4 %) za sve ispitane uzorke, uz gotovo nikakvu kontrakciju. Utvrđeno je da je najveća vrijednost istežanja izmjerena kod uzorka legure nakon lijevanja (4,75 %). Istezanje nakon žarenja gotovo u pravilu pokazuje sustavno opadanje vrijednosti u odnosu na porast temperature žarenja.<sup>46</sup> Nepovoljan utjecaj toplinske obrade na tvrdoću legure s prisjetljivošću oblika Cu-12,8Al-4,1Ni može se vidjeti u vrlo velikom porastu tvrdoće za uzorke austenitizirane i naknadno gašene pri 850 i 885 °C, gdje je tvrdoća iznosila 463,9 i 480,1 HV10 (tablica 1). Također, na uzorcima nakon austenitizacije i naknadnog gašenja pri 850 i 885 °C te žarenja pri 300 °C dolazi do znatnog porasta tvrdoće (350,3 i 483,3 HV10) (tablica 1). U slučaju žarenja nakon austenitizacije i naknadnog gašenja pri 920 °C/60'/H<sub>2</sub>O koji ima najnižu tvrdoću od svih mjerenih uzoraka legure CuAlNi (235,6 HV10) zamijećen je znatan porast tvrdoće u svim uzorcima nakon žarenja u odnosu na žarene uzorke nakon austenitizacije i naknadnog gašenja pri 850 i 885 °C (tablica 1).



Slika 5 – Utjecaj temperature žarenja na granicu razvlačenja i vlačnu čvrstoću legure Cu-12,8Al-4,1Ni nakon austenitizacije i gašenja na 850 °C/60'/H<sub>2</sub>O<sup>46</sup>

Fig. 5 – Effect of temperature annealing on yield strength and tensile strength of Cu-12.8Al-4.1Ni after austenitisation and quenching at 850 °C/60'/H<sub>2</sub>O<sup>46</sup>

Tijekom toplinske obrade ili tople plastične deformacije sitna zrna u mikrostrukturi rastu te dovode do degradacije mehaničkih svojstava. Ispitivanjem tvrdoće uzoraka legure Cu-12,8Al-4,1Ni prije i nakon toplinske obrade utvrđeno je da dolazi do smanjenja tvrdoće uzorka nakon austenitizacije i naknadnog gašenja pri 900 °C/60'/H<sub>2</sub>O u iznosu od 229,6 HV5.<sup>48</sup> Navedeno smanjenje može se povezati s nestajanjem unutarnjih naprezanja tijekom zagrijavanja u ravnotežnom β-faznom području. Porast tvrdoće nakon žarenja može se objasniti porastom zrna tijekom austenitizacije (slike 6 i 7), ali i izlučivanjem precipitata (slika 8). Prema literaturi,<sup>49,50</sup> slitine s prisjetljivošću oblika CuAlNi imaju vrlo veliku sklonost porastu tvrdoće nakon toplinske obrade. Također, nepovoljan utjecaj na tvrdoću legure pokazuje žarenje na temperaturi od 300 °C/60'/H<sub>2</sub>O.

U mikrostrukturi istraživane legure Cu-12,8Al-4,1Ni dokazano je postojanje potpuno martenzitne mikrostrukture (slike 6 – 8).<sup>46</sup> Skrućivanjem kontinuirano lijevane legure Cu-12,8Al-4,1Ni nastaje sitnozrnata struktura uz rub lijevanog štapa (slika 6a), stubičasta zrna kao posljedica usmjerenog skrućivanja te istoosna zrna u središnjem dijelu štapa (slike 6b i c). Može se zamijetiti da se mikrostruktura sastoji od spontano nastalog martenzitnog igličastog oblika. Također je i orijentacija kristala različita. Na rubu kristali nastaju pod kutom oko 60°. Fronta kristalizacije započinje od vanjskog ruba uzorka prema sredini, uzrokujući nastajanje preferirane orijentacije rastućih zrna.

Veličina zrna iznimno je bitna karakteristika mikrostrukture, jer o njoj ovise mehanička i druga funkcionalna svojstva legure. Prosječna veličina zrna u lijevanom stanju iznosila je 158,76 μm.<sup>46</sup> Također, veličina zrna se mijenja od ruba prema sredini kontinuirano lijevanog štapa kao posljedica skrućivanja, tj. usmjerenog odvođenja topline kroz stijenku

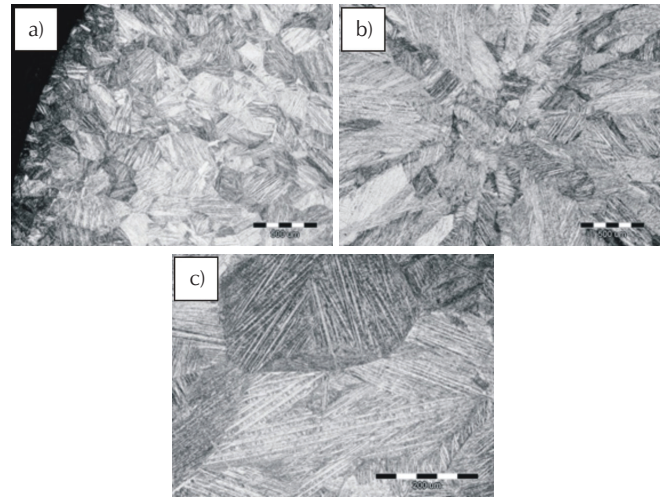
Tablica 1 – Tvrdoća legure s prisjetljivošću oblika Cu-12,8Al-4,1Ni u lijevanom, gašenom u vodi nakon austenitizacije i žarenom stanju<sup>46</sup>

Table 1 – Hardness of Cu-12,8Al-4,1Ni shape memory alloy in as-cast, quenched in water after austenitisation and annealed state<sup>46</sup>

Stanje State	Srednja vrijednost, HV10 Average value, HV10
Lijevano As-cast	344,3
Austenitizirano Austenitised (850 °C/60/H <sub>2</sub> O)	463,9
Žareno Annealed (150 °C/60/H <sub>2</sub> O)	257,0
Žareno Annealed (200 °C/60/H <sub>2</sub> O)	252,0
Žareno Annealed (250 °C/60/H <sub>2</sub> O)	259,1
Žareno Annealed (300 °C/60/H <sub>2</sub> O)	350,3
Austenitizirano Austenitised (885 °C/60/H <sub>2</sub> O)	480,1
Žareno Annealed (150 °C/60/H <sub>2</sub> O)	278,0
Žareno Annealed (200 °C/60/H <sub>2</sub> O)	263,4
Žareno Annealed (250 °C/60/H <sub>2</sub> O)	282,6
Žareno Annealed (300 °C/60/H <sub>2</sub> O)	483,3
Austenitizirano Austenitised (920 °C/60/H <sub>2</sub> O)	235,6
Žareno Annealed (150 °C/60/H <sub>2</sub> O)	571,9
Žareno Annealed (200 °C/60/H <sub>2</sub> O)	373,5
Žareno Annealed (250 °C/60/H <sub>2</sub> O)	444,9
Žareno Annealed (300 °C/60/H <sub>2</sub> O)	472,1

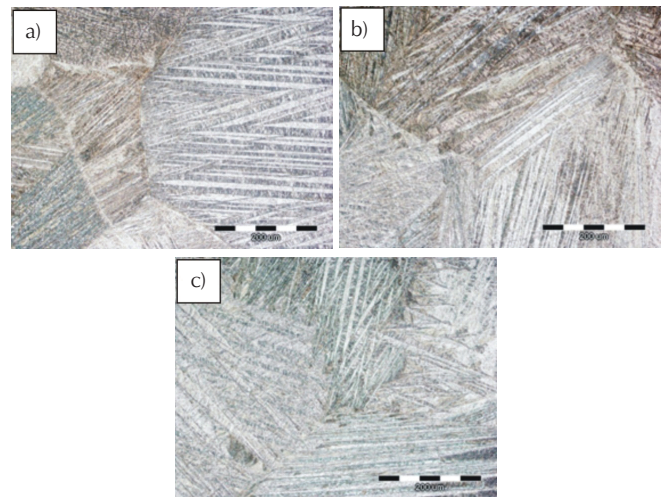
štapa, što je uočeno u lijevanom stanju (slika 6a). Tijekom visokotemperaturne toplinske obrade, tj. austenitizacije iznad 850 °C, zrna u mikrostrukturi neizbježno rastu (sli-

ka 7), što u pravilu dovodi do pada granice razvlačenja i vlačne čvrstoće (slika 4) i smanjenja duktilnosti. Nakon austenitizacije i gašenja u vodi zapažena su veća jednolična zrna (martenzitne iglice imaju različitu orijentaciju) u mikrostrukturi (slika 7), a s porastom temperature austenitizacije ona postaju još veća (slika 7c), uz izlučivanje sitnih precipitata (slika 8b).



Slika 6 – OM mikrografije legure s prisjetljivošću oblika Cu-12,8Al-4,1Ni u lijevanom stanju uz rub uzorka (a) i sredina uzorka (b), povećanje 50× i pri povećanju 200× (c)<sup>46</sup>

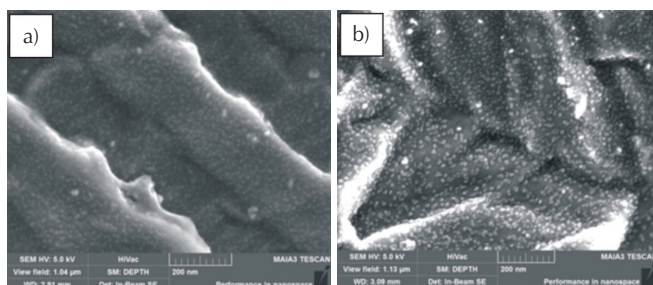
Fig. 6 – OM micrographs of Cu-12,8Al-4,1Ni shape memory alloy in: (a) as-cast state at its edge, and (b) in its centre, at magnification 50×, and (c) at magnification 200×<sup>46</sup>



Slika 7 – OM mikrografije legure s prisjetljivošću oblika Cu-12,8Al-4,1Ni nakon austenitizacije i gašenja u vodi: 850 °C/60/H<sub>2</sub>O (a), 885 °C/60/H<sub>2</sub>O (b) i 920 °C/60/H<sub>2</sub>O (c); povećanje 200×<sup>46</sup>

Fig. 7 – OM micrographs of Cu-12,8Al-4,1Ni shape memory alloy after austenitisation and quenching in water: (a) 850 °C/60/H<sub>2</sub>O, (b) 885 °C/60/H<sub>2</sub>O, and (c) 920 °C/60/H<sub>2</sub>O; magnification 200×<sup>46</sup>





Slika 8 – SEM mikrografije legure s prisjetljivošću oblika Cu-12,8Al-4,1Ni u lijevanom (a) i kaljenom stanju 850 °C/60/ H<sub>2</sub>O (b), kod povećanja 260000× (a) i 240000× (b)<sup>46</sup>

Fig. 8 – SEM micrographs of Cu-12.8Al-4.1Ni shape memory alloy in: (a) as-cast state, and (b) after austenitisation and quenching in water at 850 °C/60/ H<sub>2</sub>O; at (a) magnification 260000×, and (b) 240000×<sup>46</sup>

Rezultati mehaničkih svojstava vertikalno kontinuirano lijevane legure Cu-8,3Al-9,4Mn za duge proporcionalne epruvete (po tri epruvete za svako stanje) prikazani u tablici 2 ukazuju na to da toplinska obrada također znatno utječe na vlačnu čvrstoću i istezanje legure.<sup>38</sup> Nakon kontinuiranog lijevanja navedena legura ima vlačnu čvrstoću 627 MPa, istezanje 8,5 % i kontrakciju od 17,9 %. Vrijednosti vlačne čvrstoće, istezanja i kontrakcije smanjene su nakon austenitizacije i naknadnog gašenja. Nakon žarenja u temperaturnom području 100 – 300 °C vlačna čvrstoća se znatno povećala, dok su se žarenjem na 200 i 300 °C parametri plastičnosti legure (istezanje i kontrakcija) bitno smanjili i bili su ispod 2 %. Najveća vlačna čvrstoća je postignuta nakon žarenja na 300 °C (1002 MPa), što je za 375 MPa više u usporedbi s legurom nakon kontinuiranog lijevanja. Tvrdća legure Cu-8,3Al-9,4Mn nakon žarenja je povećana kao rezultat disperzijskog otvrdnjavanja.<sup>38</sup> Po-

Tablica 2 – Mehanička svojstva legure Cu-8,3Al-9,4Mn<sup>38</sup>

Table 2 – Mechanical properties of Cu-8.3Al-9.4Mn alloy<sup>38</sup>

Stanje State	Vlačna čvrstoća Tensile strength /MPa	Istezanje Elongation /%	Kontrakcija Reduction in area /%
Lijeivano As-cast	627	8,5	17,9
Austenitizirano i gašeno kod 900 °C Austenitised and quenched at 900 °C	555	7,6	7,5
Žareno kod 100 °C Annealed at 100 °C	688	10,2	12,2
Žareno kod 200 °C Annealed at 200 °C	951	1,4	1,6
Žareno kod 300 °C Annealed at 300 °C	1002	1,7	1,7

stupak žarenja u martenzitnoj fazi povezan je s procesom difuzije i precipitacije sekundarnih faza.

Rezultati ispitivanja legura klasično lijevanih u bakreni kalup (ingot  $\phi$ 8 mm) pokazali su da je mikrotvrdoća Cu-13Al-2,5Mn-2Ni dostigla najveću vrijednost u austenitiziranom i naknadno gašenom stanju (285,6 HV1).<sup>45-51,52</sup> Vrijednost mikrotvrdoće u lijevanom stanju bila je 260 HV1. Ispitivanje mikrotvrdoće Cu-9Al-7Mn-0,4Ti ingota  $\phi$ 8 mm pokazalo je najveću vrijednost nakon austenitizacije i naknadnog gašenja (263,6 HV1), dok je mikrotvrdoća u lijevanom stanju bila 213,2 HV1.<sup>52</sup> Usporedbom mikrotvrdoće Cu-13Al-2.5Mn-2.5Ni i Cu-13Al-2.5Mn-3.5Ni ingota  $\phi$ 8 mm utvrđeno je da legura s većim udjelom nikla ima znatno višu vrijednost mikrotvrdoće.<sup>51</sup> Povećanje nikla od 1 mas.% povećava mikrotvrdoću s 229,9 na 446,7 HV1.

#### 4.4. Dinamičko-mehanička analiza

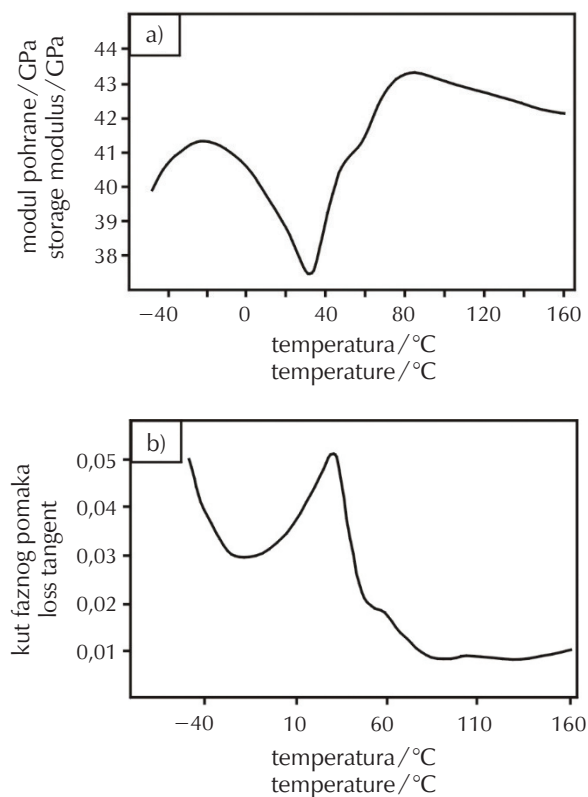
Dinamičko mehanička analiza je tehnika koja se često primjenjuje za karakterizaciju svojstva materijala kao funkcije temperature, vremena, frekvencije, naprežanja, atmosfere ili kombinacije tih parametara.<sup>46</sup> Tom tehnikom toplinske analize prati se odziv materijala na cikličko opterećenje pri kontroliranom zagrijavanju materijala.<sup>53</sup> Naprežanje je dano sumom elastične komponente (naprežanje i deformacija u fazi) i viskozne komponente (deformacija kasni za naprežanjem za 90°). Također, naprežanje je određeno realnom ( $E'$ ) i imaginarnom komponentom modula ( $E''$ ).

Modul pohrane ( $E'$ ) vezan je uz svojstva elastične komponente i proporcionalan je pohranjenoj energiji koja se pri periodičnoj deformaciji vraća kao mehanička energija. Komponenta naprežanja vezana za viskoznu komponentu određena je veličinom modula gubitka ( $E''$ ) i proporcionalna je izgubljenoj mehaničkoj energiji u obliku topline. Bitna veličina je i kut faznog pomaka ( $\text{tg}\delta$ ) koji se izražava omjerom modula gubitka ( $E''$ ) i modula pohrane ( $E'$ ) te je mjera gubitka energije u materijalu uslijed viskoznog trenja.

DMA spektri kontinuirano lijevane legure Cu-12,8Al-4,1Ni ukazali su na najvišu temperaturu austenitne transformacije kod uzoraka u lijevanom stanju, što je u skladu s dobivenim rezultatima DSC analizom ( $M_s = 246,5$  °C,  $M_f = 201,4$  °C,  $A_s = 179,4$  °C i  $A_f = 212,5$  °C). Temperature  $A_s$  i  $A_f$  su za 20 odnosno 32 °C više u odnosu na mjerene temperature faznih transformacija metodom električnog otpora i metodom DSC, što je uobičajena razlika mjerenja između tih tehnika.<sup>54-56</sup> Maksimalna intenzivnost modula gubitka ( $E''$ ) te promjena modula pohrane ( $E'$ ) ukazuje na nešto nižu temperaturu austenitne transformacije kod austenitizirane i naknadno gašene i žarene legure te najnižu temperaturu kod austenitizirane i naknadno gašene legure pri 885 °C/60/H<sub>2</sub>O. Vrijednosti modula pohrane najviše su u martenzitnoj mikrostrukтури kod legure u lijevanom stanju te se snižavaju s austenitizacijom i naknadnim gašenjem (850 °C/60/H<sub>2</sub>O) i žarenjem (300 °C/60/H<sub>2</sub>O), što je u korelaciji i s ispitivanjima mehaničkih svojstava. Najniže vrijednosti  $\text{tg}\delta$  i  $E''$  utvrđene su za lijevano stanje. Kut faznog pomaka  $\text{tg}\delta$  u porastu je za austenitizirano i naknadno gašeno i žareno stanje, te se može zaključiti da je sposobnost gubitka energije u materijalu (sposobnost

prigušenja vibracija) veća za uzorke nakon austenitizacije i naknadnog gašenja i žarenja. Također, modul gubitka ( $E''$ ) raste u austenitiziranom i naknadno gašenom stanju, a nešto je niži za žareno stanje. Budući da toplinskom obradom dolazi do promjena u mikrostrukтури, može se zaključiti da novonastale međufazne granice martenzita ( $\beta_1'$  i  $\gamma_1'$  martenzit) povoljno utječu na sposobnost prigušenja vibracija legure Cu-12,8Al-4,1Ni.

Razliku u vrijednostima tg $\delta$  između austenitiziranog i naknadno gašenog te žarenog stanja zamijetili su također i Suresh i Ramamurty<sup>57</sup> (80 % viši tg $\delta$  kod austenitiziranog i naknadno gašenog uzorka). Svojstvo prigušenja vibracija kod legura s prisjetljivošću oblika može se znatno promijeniti (prilagoditi) postupkom žarenja. Legure s prisjetljivošću oblika posjeduju visoku sposobnost prigušenja vibracija zbog mogućnosti pomicanja međufaznih granica austenit/martenzit tijekom fazne transformacije. Kod legura s prisjetljivošću oblika svojstva prigušenja, odnosno unutarnje trenje, nastaje na međufaznim granicama ili međufazi različitih varijanti martenzita. Velika količina energije apsorbira se unutarnjim trenjem te se najviša sposobnost prigušenja javlja pri temperaturi termoelastične martenzitne transformacije. Međutim, do otežavanja pomicanja međufazne granice može doći zbog precipitacije niske temperaturne  $\gamma_2$  faze, te je sposobnost prigušenja vibracija pri tome oslabljena.<sup>57</sup> Slika 9 prikazuje rezultate di-



Slika 9 – Promjena modula pohrane (a) i kuta faznog pomaka (b) s temperaturom nakon austenitizacije uz naknadno gašenje legure Cu-8,3Al-9,4Mn u vodi s 900 °C<sup>58</sup>

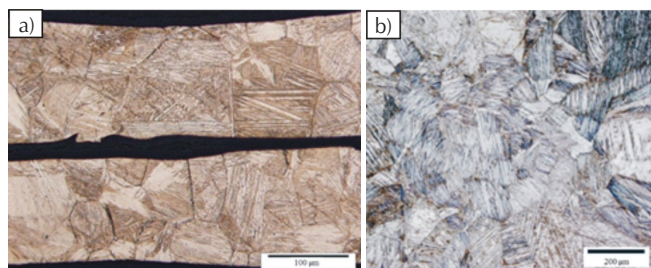
Fig. 9 – (a) Change of storage modulus, and (b) loss tangent with temperature after austenitisation and quenching of Cu-8.3Al-9.4Mn alloy in water with 900 °C<sup>58</sup>

namičko-mehaničke analize kontinuirano lijevane legure Cu-8,3Al-9,4Mn nakon austenitizacije i naknadnog gašenja s 900 °C.<sup>58</sup> Promjena u modulu pohrane ( $E'$ ) pokazuje austenitnu transformaciju pri -20 °C s maksimalnim intenzitetom pri 31 °C (slika 9a). Krivulja promjene modula pohrane s temperaturom (slika 9a) pokazuje austenitnu transformaciju, s obzirom na to da legura Cu-8,3Al-9,4Mn u tom temperaturnom području pri zagrijavanju pokazuje isključivo austenitnu transformaciju, što je potvrđeno i DSC rezultatima<sup>46</sup> te legure, kao i mikrostrukturnom analizom legure. Tijekom zagrijavanja legura SMA dolazi do prijelaza iz niske temperaturne martenzitne u visokotemperaturnu austenitnu fazu te se na krivulji zagrijavanja DMA mogu očitati temperature početka i završetka austenitne transformacije, kroz promjenu modula pohrane u istraženom temperaturnom području.

Fazni kut pomaka (tg $\delta$ ) ima višu (0,03) vrijednost u području monofaznog martenzita u odnosu na vrijednost (0,01) polaznog austenita (slika 9b). Maksimalna vrijednost faznog kuta pomaka u dvofaznom je području (0,052). U prijelaznom području istraživana legura ima maksimalnu granicu prigušenja zbog gubitka energije za vrijeme transformacije martenzita u austenit.

#### 4.5. Mikrostrukturna i fraktografska analiza

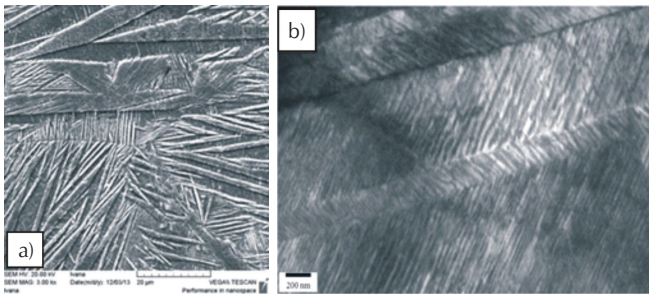
Rezultati mikrostrukturne analize istraživanih legura dobivenih različitim tehnologijama lijevanja prikazani su na slikama 10 – 13.<sup>37–59–61</sup> Utvrđeno je da se već nakon lijevanja tehnikama brzog skrućivanja i kontinuiranog lijevanja legure Cu-9,25Al-3,33Ni dobiva martenzitna mikrostruktura (slike 10 i 11). To je tipična  $\beta'$  samoprilagođavajuća tzv. "zig-zag" morfologija igličastog martenzita. U pojedinim zrnima zapažen je i V-oblik martenzita. Vidi se da iglice martenzita imaju različitu orijentaciju u pojedinim kristalnim zrnima. Slično je utvrđeno i za leguru Cu-8,3Al-9,4Mn nakon austenitizacije uz naknadno gašenje brzo skrutnute trake iz legure Cu-8,96Al-7,08Mn (10a) i šipke Cu-9,25Al-3,33Ni nakon kontinuiranog lijevanja pri brzini lijevanja od 320 mm min<sup>-1</sup> (10b).<sup>37</sup>



Slika 10 – Optičke mikrofografije trake Cu-8,96Al-7,08Mn nakon brzog skrućivanja (a) i šipke Cu-9,25 Al-3,33Ni nakon kontinuiranog lijevanja pri brzini lijevanja od 320 mm min<sup>-1</sup> (b)<sup>59,60</sup>

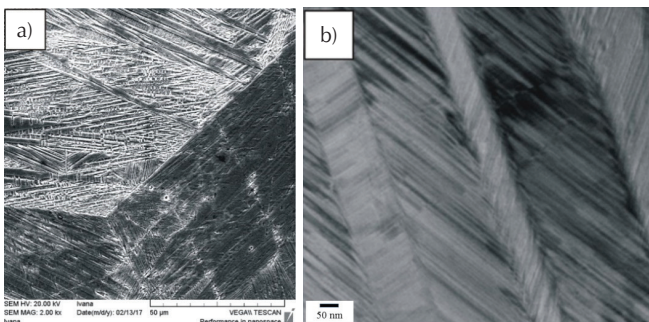
Fig. 10 – Optical micrographs of Cu-8.96Al-7.08Mn ribbon: (a) after rapid solidification, and (b) Cu-9.25Al-3.33Ni bar after continuous casting at casting speed of 320 mm min<sup>-1</sup><sup>59,60</sup>

Rezultati pretražne i transmisijske elektronske mikroskopijom legura Cu-Al-Ni također potvrđuju potpunu prisutnost martenzita u mikrostrukturi (slika 11). Na SEM mikrografiji (slika 11a) vidi se potpuna martenzitna mikrostruktura za leguru Cu-9,25Al-3,33Ni, dok se na TEM mikrografiji svijetlog polja nakon kontinuiranog lijevanja legure Cu-12,8Al-4,1Ni (slika 11b) jasno vide različite pločice martenzita te ravnine klizanja između pojedinih pločica martenzita. Na slici 12 prikazane su SEM mikrografija za leguru Cu-Al-Mn i TEM mikrografija za leguru Cu-Al-Ni. Nakon hladnog valjanja kontinuirano odlivene legure Cu-8,3Al-9,4Mn vidi se krupnozrnata mikrostruktura s martenzitom različitim orijentacijama u svakom pojedinom zrnju (slika 12a). Austenitizacijom i naknadnim gašenjem u vodi legure Cu-12,8Al-4,1Ni mogu se zamijetiti dvije varijante martenzita te granice između varijanti martenzita koje su gotovo usporedne i mogu se smatrati kao martenzitni dvojinci (slika 12b). Te različite varijante martenzita karakteristične su za samoprilagođavajući martenzit, najčešće dvije vrste toplinski induciranog martenzita ( $\beta_1'$  i  $\gamma_1'$  (18R i 2H)) koje koezistiraju u mikrostrukturi.<sup>46</sup>



Slika 11 – SEM mikrografija Cu-9,25Al-3,33Ni (a) i TEM mikrografija Cu-12,8Al-4,1Ni (b) šipki nakon kontinuiranog lijevanja<sup>46,60</sup>

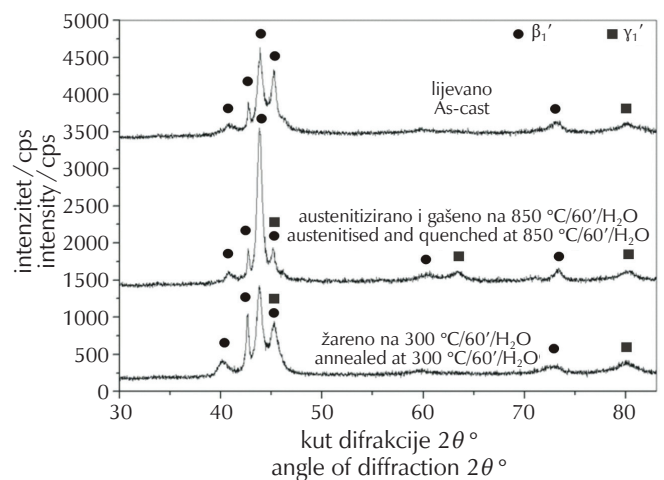
Fig. 11 – SEM micrograph of: (a) Cu-9.25Al-3.33Ni, and (b) TEM micrograph of the Cu-12.8Al-4.1Ni bars after continuous casting<sup>46,60</sup>



Slika 12 – SEM mikrografija kontinuirano lijevane legure Cu-8,3Al-9,4Mn nakon hladnog valjanja (a) i TEM mikrografija (b) legure Cu-12,8Al-4,1Ni nakon austenitizacije i gašenja u vodi<sup>37,46</sup>

Fig. 12 – SEM micrograph of: (a) Cu-8.3Al-9.4Mn continuous casting alloy after cold rolling, and (b) TEM micrograph of the Cu-12.8Al-4.1Ni alloy after austenitisation and quenching in water<sup>37,46</sup>

Prema mikrostrukturnoj analizi XRD metodom (slika 13) na kontinuirano lijevanim legurama Cu-12,8Al-4,1Ni potvrđuje se prisutnost monoklinskog  $\beta_1'$  martenzita u sva tri stanja (lijevano stanje, austenitizirano i naknadno gašeno s 850 °C/60'/H<sub>2</sub>O te austenitizirano i naknadno gašeno s 850 °C/60'/H<sub>2</sub>O te žareno na 300 °C/60'/H<sub>2</sub>O).<sup>61</sup> U sva tri slučaja  $\beta_1'$  martenzit je zastupljen s više od tri maksimuma s najvećim intenzitetom. U području kuta difrakcije ( $2\theta$ ) između 40° i 45° oba tipa martenzita ( $\beta_1'$  i  $\gamma_1'$ ) imaju razmak od samo nekoliko stotinki stupnja, stoga je na navedenim pozicijama moguće da dolazi do preklapanja difrakcijskih maksimuma oba tipa martenzita.



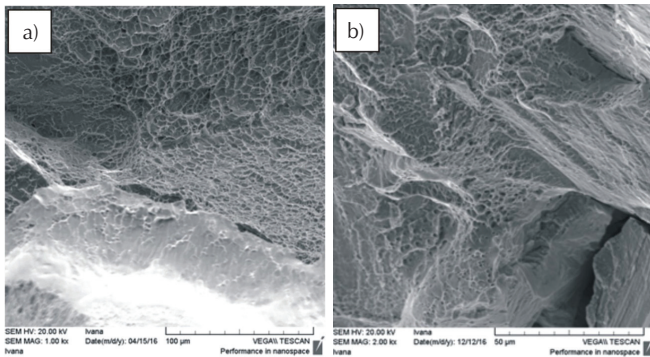
Slika 13 – XRD rendgenogrami legure s prisjetljivošću oblika Cu-12,8Al-4,1Ni u lijevanom stanju (a), austenitiziranom i naknadno gašenom stanju pri 850 °C/60'/H<sub>2</sub>O (b) i žarenom stanju pri 300 °C/60'/H<sub>2</sub>O (c)<sup>61</sup>

Fig. 13 – XRD roentgenograms of Cu-12.8Al-4.1Ni shape memory alloy (a) as-cast, (b) austenitised and quenched state at 850 °C/60'/H<sub>2</sub>O, and (c) annealed state at 300 °C/60'/H<sub>2</sub>O<sup>61</sup>

Mikrostrukturna analiza u ovom istraživanju potvrdila je potpunu transformaciju  $\beta$  faze u martenzitnu fazu u lijevanom stanju i nakon toplinske obrade austenitizacijom i naknadnim gašenjem i žarenjem pri svim istraženim temperaturama.<sup>46</sup> Detaljnom analizom rezultata može se zaključiti da je u lijevanom stanju jedini oblik martenzita  $\beta_1'$  martenzit, koji nastaje mehanizmom nastanka iz austenitne  $\beta$  faze prolazeći kroz transformaciju  $\beta \rightarrow \beta_1'$ . Tek nakon toplinske obrade austenitizacijom uz naknadno gašenje dolazi do pojave druge vrste martenzita u mikrostrukturi, a to je  $\gamma_1'$  martenzit koji je potvrđen rendgenskom faznom analizom (slika 13). Nastanak  $\gamma_1'$  martenzita može se opisati sljedećim mehanizmom transformacije iz  $\beta \rightarrow \gamma_1'$ . Također, može se zamijetiti i prisutnost obje vrste martenzita u mikrostrukturi nakon austenitizacije uz naknadno gašenje te se može opisati nastanak transformacijom  $\beta \rightarrow \beta_1' + \gamma_1'$ .

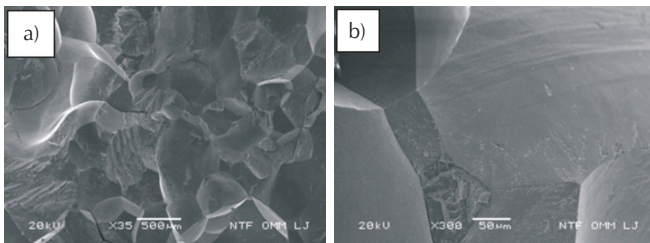
Rezultati analize prijelomnih površina nakon mehaničkih ispitivanja kontinuirano lijevanih legura SMA (poglavlje 4.3, tablica 2) pokazali su različite oblike prijeloma.<sup>62–65</sup> Morfologija prijelomnih površina mijenja se od krhke s djelomičnom pojavom jamica karakterističnih za duktilni pri-

jelom (slika 14) u lijevanom stanju do interkristalnih krhkih prijeloma kod austenitiziranih i naknadno gašenih i žarenih legura Cu-12,8Al-4,1Ni (slika 15). To je u skladu i s rezultatima mehaničkih ispitivanja, jer legura Cu-12,8Al-4,1Ni ima istežanje<sup>66</sup> u lijevanom stanju samo 2,82 %, dok legura Cu-8,3Al-9,4Mn ima veće istežanje u lijevanom stanju (tablica 2, 17,9 %). Interkristalni prijelom dominira, jer je kohezija između velikih zrna veoma mala. Krhkost legura Cu-SMA posljedica je visokog stupnja središnosti polazne faze sa strukturama B2, DO3 i L21. Krhkost se može pripisati i visokoj elastičnoj anizotropiji koja dovodi do velike koncentracije naprezanja po granicama zrna, što u konačnom rezultira krhkim pucanjem po granicama zrna.<sup>65</sup>



Slika 14 – SEM prijelomne površine legura u lijevanom stanju Cu-8,3Al-9,4Mn (a) i Cu-12,8Al-4,1Ni (b)<sup>64,65</sup>

Fig. 14 – SEM fracture surfaces of (a) Cu-8.3Al-9.4Mn and (b) Cu-12.8Al-4.1Ni alloys in as-cast state<sup>64,65</sup>



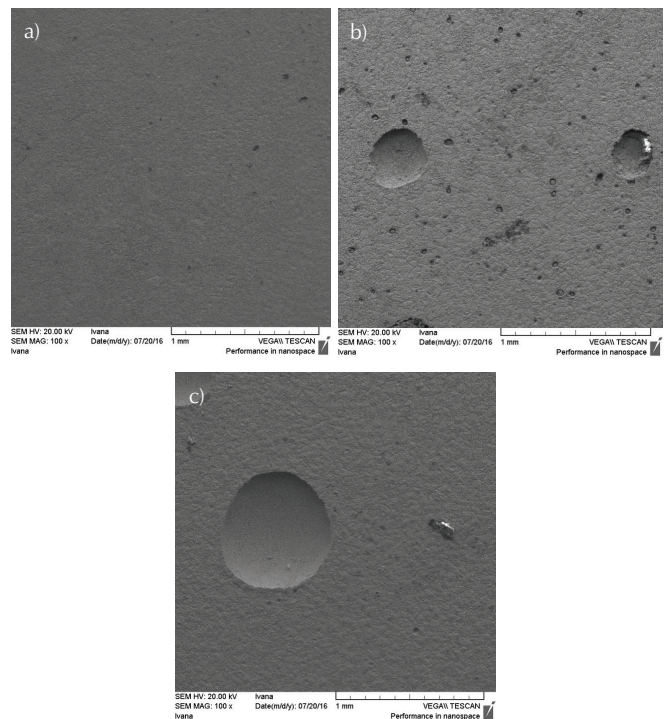
Slika 15 – SEM mikrofraktografije legure Cu-12,8Al-4,1Ni nakon austenitizacije i naknadnog gašenja pri 850 °C/60/H<sub>2</sub>O i žarenja pri 300 °C/60/H<sub>2</sub>O kod različitih povećanja: (a) povećanje 35×, (b) povećanje 300×<sup>65</sup>

Fig. 15 – SEM microfractographs of Cu-12.8Al-4.1Ni alloy after austenitisation and quenching at 850 °C/60/H<sub>2</sub>O, and annealing at 300 °C/60/H<sub>2</sub>O at different magnifications: (a) magnification at 35×, (b) magnification at 300×<sup>65</sup>

#### 4.6. Rezultati elektrokemijskih i korozijskih ispitivanja

Dio rezultata elektrokemijskih i korozijskih ispitivanja na istraživanim legurama Cu-SMA objavljeni su u nizu publikacija.<sup>66–76</sup> Korozijska ispitivanja legure Cu-12.62Al-4.34Ni koja je proizvedena kontinuiranim vertikalnim lijevanjem, u 0,5 M otopini NaCl pri 20 °C pokazala su da je polarizacijsko ponašanje te legure određeno otapanjem bakra u kloridni kompleks bakra(I) (CuCl<sub>2</sub><sup>-</sup>) i njegove difuzije s po-

vršine legure u otopinu.<sup>70</sup> Pri većim anodnim potencijalima dolazi do opadanja anodne gustoće struje u manjoj mjeri, što je posljedica nastanka sloja korozijskih produkata na površini legure koji smanjuju brzinu aktivnog otapanja legure. Ukupna impedancija sustava raste s vremenom uslijed rasta oksidnog filma na površini legure. Analiza površine uzoraka SEM/EDS nakon provedenih korozijskih mjerenja potvrdila je postojanje sloja korozijskih produkata, dok je analiza EDS utvrdila prisutnost bakrovih, aluminijskih i niklovih oksida i klorida na površini legure. Analizom XRD utvrđena je prisutnost spojeva kao što su Al<sub>7</sub>Cu<sub>4</sub>Ni, Al<sub>7</sub>Cu<sub>23</sub>Ni, CuO i CuCl.<sup>70</sup> Utvrđeno je da je dominantan oblik korozijskog napada jamičasta korozija, međutim gibanje otopine dovodi do smanjenja tog oblika korozijskog napada. Relativno visoka vrijednost gustoće korozijske struje sugerira istodobnu pojavu i opće korozije legure uz odvijanje jamičaste korozije.<sup>71</sup> Porast koncentracije kloridnih iona dovodi do negativnosti potencijala otvorenog strujnog kruga kontinuirano lijevane legure Cu-12,29Al-4,05Ni te do smanjenja vrijednosti polarizacijskog otpora i povišenja vrijednosti gustoće korozijske struje.<sup>72</sup> Ispitivanja su provedena u 0,1, 0,5, 0,9 i 1,5 % otopinama NaCl te je utvrđeno da intenzitet jamičaste korozije raste s povećanjem koncentracije kloridnih iona, što je pokazala analiza površine OM i SEM mikroskopom (slika 13). Najveći broj jamica na površini kontinuirano lijevane legure Cu-12,29Al-4,05Ni utvrđen je kod ispitivanja u 0,9 % otopini NaCl, dok su jamice s najvećim promjerom zabilježene nakon potenciodinamičkih polarizacijskih mjerenja u 1,5 % otopini NaCl.<sup>72</sup>



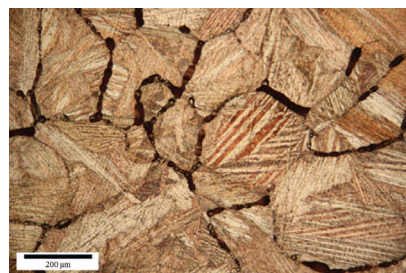
Slika 16 – SEM snimke površine legure CuAlNi nakon potenciodinamičkog polarizacijskog mjerenja u: a) 0,1 %; b) 0,9 % i c) 1,5 % otopinama NaCl<sup>72</sup>

Fig. 16 – SEM images of surface of the CuAlNi alloy after potentiodynamic polarisation measurement in: a) 0.1 %; b) 0.9 %, and c) 1.5 % NaCl solutions<sup>72</sup>

Toplinska obrada kontinuirano lijevane legure Cu-13Al-4Ni pokazala je pozitivan učinak na korozivno ponašanje legure u 0,9 % otopini NaCl.<sup>69</sup> Ispitivanja su provedena na leguri u lijevanom, austenitiziranom i naknadno gašenom te žarenom stanju u 0,9 % otopini NaCl pri temperaturi 37 °C i pH 7,4. Ispitivanja metodom elektrokemijske impedancijske spektrometrije pokazala su da toplinska obrada dovodi do porasta u vrijednostima otpora prijenosu naboja kao i otpora površinskog sloja te smanjenja kapaciteta električnog dvostrukog sloja i površinskih slojeva korozivskih produkata ukazujući na povećanje korozivne otpornosti u odnosu na leguru u lijevanom stanju CuAlNi. Pozitivan utjecaj toplinske obrade vidljiv je kroz smanjenje gustoće korozivne struje i povećanje vrijednosti polarizacijskog otpora kod mjerenja s toplinski obrađenim legurama Cu-13Al-4Ni.<sup>69</sup> Također je pozitivan utjecaj toplinske obrade utvrđen i kod ispitivanja korozivnog ponašanja legure Cu-8,3Al-9,4Mn u 0,1, 0,9 i 1,5 % otopini NaCl pri pH 7,4 i temperaturi 37 °C. Toplinska obrada uzoraka provedena je žarenjem na 900 °C u trajanju od 30 min. Usporedbom rezultata elektrokemijskih ispitivanja toplinski obrađene legure s toplinski neobrađenom legurom pokazala su da toplinska obrada legure dovodi do postizanja pozitivnijeg potencijala otvorenog strujnog kruga, nešto niže vrijednosti gustoće korozivne struje i više vrijednosti polarizacijskog otpora. Povećanje koncentracije elektrolita dovodi do povećanja korozivnog napada na istraživanu leguru. Ispitivanja AFM i SEM pokazala su da je površina prekrivena isprepletenim slojevima produkata korozije, kao i pukotinama i kanalima nastalim njihovim otapanjem. Analize EDS i XPS (rendgenska fotoelektronska spektroskopija) pokazale su da se korozivni proizvodi sastoje uglavnom od aluminijevih i manganovih oksida i klorida.<sup>68</sup>

Ispitivanje korozivnog ponašanja legure Cu-12,8Al-4,1Ni u deaeriranoj 0,5 mol dm<sup>-3</sup> otopini H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> pri temperaturama elektrolita od 20 i 40 °C elektrokemijskim metodama (mjerenje potencijala otvorenog strujnog kruga, mjerenje metodom elektrokemijske impedancijske spektroskopije, linearne i potenciodinamičke polarizacije) pokazalo je da dolazi do interkristalne korozije na površini istraživane legure čiji intenzitet raste s povećanjem temperature elektrolita.<sup>67</sup> To je vidljivo na slici 17, koja prikazuje površinu kontinuirano lijevane legure Cu-12,8Al-4,1Ni nakon potenciodinamičkog polarizacijskog mjerenja u 0,5 mol dm<sup>-3</sup> H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> pri temperaturi 40 °C.

Dominantan korozivski napad na istraživanu leguru bio je jamičasta korozija, što je potvrđeno mikroskopskom analizom površine kao i analizom SEM/EDS. Analiza EDS ukazala je na dominantan postotak bakra, klora i kisika na površini, što ukazuje na stvaranje bakrovih oksida i klorida kao glavnih produkata korozije na površini. Mali postotak aluminijske oksida i klorida u površinskom sloju.<sup>74</sup> Korozivno ponašanje traka Cu-8,3Al-9,4Mn-1Ti dobivenih brzim hlađenjem ispitano je u 0,9 % otopini NaCl pri temperaturama 10, 24, 37 i 50 °C, kao i utjecaj pH vrijednosti elektrolita, pri čemu su ispitivanja provedena u 0,9 % otopini NaCl i pH vrijednostima elektrolita 3,4, 5,4 i 7,4.<sup>75</sup> Rezultati ispi-



Slika 17 – Površina kontinuirano lijevane legure Cu-12,8Al-4,1Ni nakon potenciodinamičkog polarizacijskog ispitivanja u 0,5 mol dm<sup>-3</sup> otopini H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> pri temperaturi 40 °C<sup>73</sup>

Fig. 17 – Surface of Cu-12.8Al-4.1Ni continuous casting alloy after potentiodynamic polarisation testing in 0.5 mol dm<sup>-3</sup> H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> solution at temperature 40 °C<sup>73</sup>

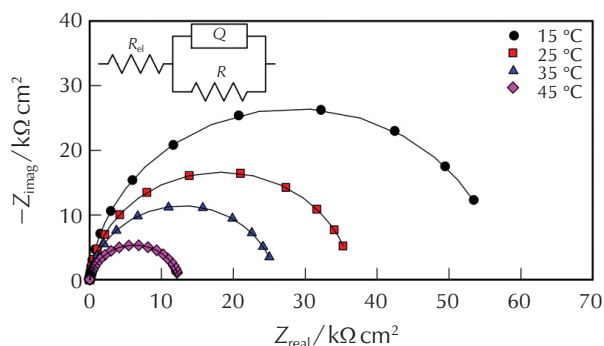
titivanja pokazali su da povećanje temperature elektrolita i sniženje pH vrijednosti dovodi do negativnosti vrijednosti korozivnog potencijala, porasta gustoće korozivne struje i smanjenja vrijednosti polarizacijskog otpora (tablica 3), što ukazuje na veći korozivski napad na istraživanu leguru.<sup>75</sup>

Tablica 3 – Korozivski parametri za leguru Cu-8,3Al-9,4Mn-1Ti u 0,9 % otopini NaCl<sup>75</sup>

Table 3 – Corrosion parameters for Cu-8.3Al-9.4Mn-1Ti alloy in 0.9% NaCl solution<sup>75</sup>

Uvjeti mjerenja Conditions of measurement	$E_{corr}/V$	$i_{corr}/\mu A cm^{-2}$	$R_p/k\Omega cm^2$
10 °C; pH = 7,4	-0.314	1,17	9,440
24 °C; pH = 7,4	-0.339	1,62	4,214
37 °C; pH = 7,4	-0.357	1,94	2,909
37 °C; pH = 5,4	-0.365	2,16	2,456
37 °C; pH = 3,4	-0.362	4,03	1,194
50 °C; pH = 7,4	-0.352	2,80	1,395

Korozivno ponašanje legure Cu-11Al-3,4Mn-3,2Zn u 0,5 mol dm<sup>-3</sup> otopini Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> pri različitim temperaturama elektrolita ispitano je različitim nedestruktivnim elektrokemijskim metodama, kao što su mjerenje potencijala otvorenog strujnog kruga, metoda linearne polarizacije i elektrokemijske impedancijske spektroskopije kao i destruktivnim metodama u širokom području potencijala, kao što su potenciodinamička polarizacijska metoda i metoda cikličke polarizacije.<sup>76</sup> Rezultati ispitivanja pokazali su negativan utjecaj temperature elektrolita na korozivnu otpornost legure, što je vidljivo iz negativnosti vrijednosti  $E_{OC}$ , opadanja vrijednosti polarizacijskog otpora, porasta vrijednosti gustoće korozivne struje kao i smanjivanja polumjera kapacitivnog polukruga kod impedancijskih mjerenja (slika 18).



Slika 18 – Nyquistov dijagram za leguru Cu-11Al-3.4Mn-3.2Zn u neutralnoj 0,5 mol dm<sup>-3</sup> otopini Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> pri različitim temperaturama<sup>76</sup>

Fig. 18 – Nyquist diagram for Cu-11Al-3.4Mn-3.2Zn alloy in neutral 0.5 mol dm<sup>-3</sup> Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> solution at different temperatures<sup>76</sup>

## 5. Zaključak

Pri razvoju legura s prisjetljivošću oblika na bazi bakra na Metalurškom fakultetu Sveučilišta u Zagrebu u razdoblju od 2006. do 2022. godine istraživane su sljedeće SMA legure: CuAlNi, CuAlMn, CuAlMnNi, CuAlMnTi, CuAlMnZn, CuAlMnAg itd. Kombiniranjem opisa na makro- i mezokali pri kontinuiranom lijevanju razvijen je simulacijski model koji kvantitativno opisuje neravnotežno polje temperature, udjela čvrste faze i mikrostrukturu legure Cu-Al pomoću programskog paketa ProCast i posebno implementiranog koda zasnovanog na prilagođenom modelu polja faza (PFM). Već pri lijevanju kod pojedinih legura SMA, posebice nakon toplinske obrade austenitizacijom uz naknadno gašenje u vodi, utvrđena je martenzitna mikrostruktura koja je osnovni preduvjet za svojstvo prisjetljivosti oblika tih legura. To je potvrđeno rezultatima optičke, pretražne i transmisijske elektronske mikroskopije kao i diferencijalnom pretražnom kalorimetrijom. Dinamičko-mehanička analiza pokazala je višu sposobnost prigušenja nakon austenitizacije uz naknadno gašenje i žarenje. Mehanička svojstva pokazala su izrazito malo istezanje (manje od 5 %), osim kod legura u lijevanom stanju CuAlMn (17,9 %). To je potvrdila i fraktografska analiza prijelomnih površina nakon mehaničkih ispitivanja koja je pokazala uglavnom krhke interkristalne prijelome. Utvrđeno je da korozivna otpornost ispitivanih uzoraka raste redom: Cu < Cu-Al < Cu-Al-Ni < Cu-Al-Mn < Cu-Al-Mn-Ni itd. Istim nizom smanjuje se korozivna struja, a povećava polarizacijski otpor te kompaktnost i debljina površinskog sloja. Zapažena je dominantna pojava rupičaste i interkristalne korozije. Analiza korozivskih produkata pokazala je na dominantan udio bakra, klora i kisika na površini, što ukazuje na stvaranje Cu-oksida i klorida kao glavnih produkata korozije. Sveukupno gledano, može se zaključiti da su se najbolje pokazale legure CuAlMn, te bi stoga budući smjer istraživanja trebao biti na izboru njihova optimalnog sastava, uključujući i mikrolegiranje elementima za usitnjavanje zrna (V, Zr, Nb itd.).

## ZAHVALA

Ova istraživanja financirana su sredstvima u okviru projekata: Rapidly Solidified Shape Memory Alloys (Eureka projekt: E! 3704 RSSMA), Dizajniranje mikrostrukture i funkcionalnih svojstava legura s prisjetljivosti oblika na bazi bakra (HRZZ projekt: IP-2014-09-3405), bilateralnih projekata: Razvoj novih materijala s prisjetljivosti oblika, Razvoj i karakterizacija inovativnih legura s prisjetljivošću oblika Cu-Al-Mn-Me (Me=Ag, Au, Ce) te razvojnog projekta: Razvoj novih legura s prisjetljivosti oblika. Zahvaljujem za doprinos istraživanjima suradnicima s Prirodoslovno-tehničkog fakulteta u Ljubljani (prof. dr. sc. B. Kosec, prof. dr. sc. M. Bizjak), Strojarskog fakulteta u Mariboru (prof. dr. sc. I. Anžel i doc. dr. sc. G. Lojen), Tehničkog fakulteta u Boru (prof. dr. sc. D. Živković i prof. dr. sc. D. Manasijević), Metalurško-tehnološkog fakulteta u Zenici (prof. dr. sc. D. Čubela), Instituta "Kemal Kapetanović" u Zenici (izv. prof. dr. sc. O. Beganović) i Tehnološko-metalurškog fakulteta u Beogradu (prof. dr. sc. T. Volkov-Husović).

## Popis kratica

### List of abbreviations

AFM	– mikroskopija atomskih sila – atomic force microscopy
DMA	– dinamičko mehanička analiza – dynamic mechanical analysis
DSC	– diferencijalna pretražna kalorimetrija – differential scanning calorimetry
DTA	– diferencijalna toplinska analiza – differential thermal analysis
EDS	– energetska disperzivna spektroskopija – energy dispersive spectroscopy
EIS	– elektrokemijska impedancijska spektroskopija – electrochemical impedance spectroscopy
HRZZ	– Hrvatska zaklada za znanost – Croatian Science Foundation
HV	– Vickersova tvrdoća – Vickers hardness
KL	– kontinuirano lijevanje – continuous casting
OM	– optička mikroskopija – optical microscopy
PFM	– model faznog polja – phase field model
SEM	– pretražna elektronska mikroskopija – scanning electron microscopy
SMA	– legura s prisjetljivošću oblika – shape memory alloy
TEM	– transmisijska elektronska mikroskopija – transmission electron microscopy
TGA	– termogravimetrijska analiza – thermogravimetric analysis
XPS	– rendgenska fotoelektronska spektroskopija – X-ray photoelectron spectroscopy
XRD	– rendgenska difrakcijska analiza – X-ray diffraction analysis

## Literatura References

1. C. *Lexcellent*, Shape-memory Alloys Handbook, John Wiley & Sons, London, 2013.
2. K. K. Alaneme, J. U. Anaele, E. A. Okotete, Martensite aging phenomena in Cu-based alloys: Effects on structural transformation, mechanical and shape memory properties: A critical review, *Scientific African* **12** (2021) e00760, doi: <https://doi.org/10.1016/j.sciaf.2021.e00760>.
3. G. Narashima, S. M. Murigendrappa, Effect of zirconium on the properties of polycrystalline Cu-Al-Be shape memory alloy, *Mater. Sci. Eng. A* **755** (2019) 211–219, doi: <https://doi.org/10.1016/j.msea.2019.04.022>.
4. U. Arlic, H. Zak, B. Weidenfeller, W. Reihemann, Impact of Alloy Composition and Thermal Stabilization on Martensitic Phase Transformation Structures in CuAlMn Shape Memory Alloys, *Mater. Res.* **21** (2018) e20170897, doi: <https://doi.org/10.1590/1980-5373-mr-2017-0897>.
5. Yu S. Korobov, H. L. Alwan, M. A. Filippov, N. N. Soboleva, I. A. Alani, S. Kh. Estemirova, A. V. Makarov, V. A. Sirosh, The effect of martensitic transformation on the cavitation erosion resistance of a TiG-deposited Fe-Cr-C-Al-Ti layer, *Surf. Coat. Technol.* **421** (2021) 127391, doi: <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2021.127391>.
6. Z. Zhang, J. Zhang, H. Wu, Y. Ji, D. D. Kumar, Iron-Based Shape Memory Alloys in Construction: Research, Applications and Opportunities, *Materials* **15** (5) (2022) 1723, doi: <https://doi.org/10.3390/ma15051723>.
7. C. Wen, X. Yu, W. Zeng, S. Zhao; L. Wang; G. Wan, S. Huang, H. Grover, Z. Chen, Mechanical behaviours and biomedical applications of shape memory materials: A review, *AIMS Mater. Sci.* **5** (4) (2018) 559–590, doi: <https://doi.org/10.3934/mat.2018.4.559>.
8. E. M. Mazzer, M. R. da Silva, P. Gargarella, Revisiting Cu-based shape memory alloys: Recent developments and new perspectives, *J. Mater. Res.* **37** (2021) 162–182, doi: <https://doi.org/10.1557/s43578-021-00444-7>.
9. I. Özkul, M. A. Kurgun, E. Kalay, C. A. Canbay, K. Aldaş, Shape memory alloys phenomena: classification of the shape memory production techniques and application fields, *Eur. Phys. J. Plus* **134** (2019) 585, doi: <https://doi.org/10.1140/epjp/i2019-12925-2>.
10. Z. X. Khoo, Y. Liu, J. An, C. K. Chua, Y. F. Shen, C. N. Kuo, A Review of Selective Laser Melted NiTi Shape Memory Alloy, *Materials* **11** (2018) 519, doi: <https://doi.org/10.3390/ma11040519>.
11. S. Mohammed, R. Qadir, M. Kök, I. N. Qader, A Review on NiTiCu Shape Memory Alloys: Manufacturing and Characterizations, *Journal of Physical Chemistry and Functional Materials* **4** (2) (2021) 49–56, doi: <https://doi.org/10.54565/jphcfum.1018817>.
12. L. N. Abbas, R. K. Ibrahim, Preparation of Shape Memory Alloys (Al-Cu-Mn) by Nd:YAG Laser and Study of Physical Properties, *Acta Phys. Pol.* **140** (4) (2021) 350–353, doi: <https://doi.org/10.12693/APhysPolA.140.350>.
13. J. Liu, M. Li, W. Yan, W. Huang, S. Yan, The effect of superelastic strain on the damping capacity in columnar-grained Cu-Al-Mn shape memory alloy, *J. Alloys Compd.* **781** (2019) 621–628, doi: <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2018.12.017>.
14. D. Basak, Investigation of Cu based shape memory alloy as a reinforcement for metal matrix composite, *Adv. Mater. Sci. Eng.* **3** (3) (2018) 19–29, doi: <https://doi.org/10.528/zenodo.1734754>.
15. A. E. Svirid, V.G. Pushin, N. N. Kuranova, V. V. Makarov, Y. M. Ustyugov, Structural and Phase Transformations and Physical and Mechanical Properties of Cu-Al-Ni Shape Memory Alloys Subjected to Severe Plastic Deformation and Annealing, *Materials* **14** (2021) 4394, doi: <https://doi.org/10.3390/ma14164394>.
16. L. Peltier, O. Perroud, P. Moll, J. Slowensky, P. Charbonnier, A. Eberhardt, A. Hautcoeur, Production and Mechanical Properties of Cu-Al-Ni-Be Shape Memory Alloy Thin Ribbons Using a Cold Co-Rolled Process, *Shap. Mem. Superelasticity* **7** (2) (2021) 344–352, doi: <https://doi.org/10.1007/s40830-021-00336-z>.
17. T. Gustmann, J. M. dos Santos, P. Gargarella, U. Kühn, J. Van Humbeeck, Properties of Cu-Based Shape-Memory Alloys Prepared by Selective Laser Melting, *Shap. Mem. Superelasticity* **3** (2017) 24–36, doi: <https://doi.org/10.1007/s40830-016-0088-6>.
18. G. R. Donoso, M. Walczak, Towards direct metal laser fabrication of Cu-based shape memory alloys, *Rapid Prototyp. J.* **23** (2) (2017) 329–336, doi: <https://doi.org/10.1108/RPJ-02-2016-0017>.
19. D. Abolhasani, S. W. Han, C. J. VanTyne, N. Kang, Y. H. Moon, Enhancing the shape memory effect of Cu-Al-Ni alloys via partial reinforcement by alumina through selective laser melting, *J. Mater. Res. Technol.* **15** (2021) 4032–4047, doi: <https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2021.10.040>.
20. ESI Group, ProCast User Manual Version 2015.
21. T. Holjevac Grgurić, D. Manasijević, S. Kožuh, I. Ivanić, I. Anžel, B. Kosec, M. Bizjak, E. Govorčin Bajsić, Lj. Balanović, M. Gojić, The effect of the processing parameters on the martensitic transformation of Cu-Al-Mn shape memory alloy, *J. Alloys Compd.* **765** (2018) 664–676, doi: <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2018.06.250>.
22. R. Pezer, S. Kožuh, I. Anžel, M. Gojić, Optimisations in continuous casting of Cu based alloys by numerical simulation, Conference Proceedings of 27<sup>th</sup> International Conference on Metallurgy and Materials METAL2018, Tanger Ltd., Ostrava, 2018., str. 1407–1413.
23. R. Pezer, I. Ivanić, S. Kožuh, I. Anžel, M. Gojić, Simulation of dendrite growth of Cu-9Al alloy in the continuous casting process, Conference Proceedings of 28<sup>th</sup> International Conference on Metallurgy and Materials METAL2019, Tanger Ltd., Brno, 2019., str. 1345–1350.
24. J. R. Mianroodi, P. Shanthraj, C. Liu, S. Vakili, S. Roongta, N. H. Simoni, N. Perchikov, Y. Bai, B. Swedsen, F. Roters, D. Raabe, M. Diehl, Modeling and simulation of microstructure in metallic systems based on multi-physics approaches, *NPJ Comput. Mater.* **8** (2022) 93, doi: <https://doi.org/10.1038/s41524-022-00764-0>.
25. N. Ofori-Opoku, N. Provatas, A quantitative multi-phase field model of polycrystalline alloy solidification, *Acta Mater.* **58** (6) (2010) 2155–2164, doi: <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2009.12.001>.
26. R. Pezer, A. Mahmutović, I. Anžel, P. Mrvar, Optimiranje kontinuiranog livanja bakrovih zlitina z oblikovnim spominom na osnovi fizikalne in numerične simulacije, *Livarski vestnik* **64** (4) (2017) 263–273.
27. MEIGH, Cast and wrought aluminium bronzes: Properties, processes and structure. 1. izd. London: CRC Press; Engineering & Technology, Physical Sciences. ESI ProCAST baza, 2000.
28. D. Manasijević, T. Holjevac Grgurić, Lj. Balanović, U. Stamenković, M. Gorgievski, M. Gojić, Effect of Mn content on the microstructure and phase transformation temperatures of the Cu-Al-Mn-Ag shape memory alloys, *Kov. Mater.* **58** (4) (2020) 293–299, doi: [https://doi.org/10.4149/km\\_2020\\_4\\_293](https://doi.org/10.4149/km_2020_4_293).

29. 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 microstructure and thermal properties of the Cu–10%Al–8%Mn shape memory alloy, *Metall. Mater. Eng.* **23** (3) (2017) 255–266, doi: <https://doi.org/10.30544/321>.
30. T. Holjevac Grgurić, D. Manasijević, S. Kožuh, I. Ivanić, Lj. Balanović, I. Anžel, B. Kosec, M. Bizjak, M. Knežević, M. Gojić, Phase transformation and microstructure study of the as-cast Cu-rich Cu-Al-Mn ternary alloys, *Journal of mining and metallurgy. Section B, Metallurgy* **53** (3) (2017) 413–422, doi: <https://doi.org/10.2298/JMMB170809039H>.
31. M. Gojić, P. Matković, T. Matković, I. Anžel, A. C. Kneissl, M. Bizjak, B. Kosec, Characterization of Cu-Al-Ni shape memory alloys, u: F. Begovac (ur.), *Proceedings of 7<sup>th</sup> Scientific/Resarach Symposium with International Participation: Metallic and Nonmetallic Materials*, Faculty for Metallurgy and Materials University of Zenica, Zenica, 2008., str. 225–229.
32. T. Holjevac Grgurić, D. Manasijević, D. Živković, Lj. Balanović, S. Kožuh, R. Pezer, I. Ivanić, I. Anžel, B. Kosec, L. Vrsalović, M. Gojić, Thermodynamic calculation of phase equilibria of the Cu-Al-Mn alloys, u: I. Bušatlić (ur.), *Proceedings of 11<sup>th</sup> Scientific-Research Symposium with International Participation – Metallic and Non-metallic materials*, Faculty for Metallurgy and Materials, University of Zenica, Zenica, 2016., str. 83–90.
33. J. Miettinen, Thermodynamic Description of the Cu-Al-Mn System in the Copper-Rich Corner, *CALPHAD* **27** (1) (2003) 103–114.
34. 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, *Scientific Technical Union of Mechanical Engineering*, u: P. Popev (ur.), *Proceedings of 4<sup>th</sup> International Scientific Conference: Material Science – Nonequilibrium Phase Transformation*, Technical University Varna, 2018., str. 121–124.
35. T. Holjevac Grgurić, D. Živković, D. Manasijević, I. Anžel, S. Kožuh, I. Ivanić, M. Gojić, Kinetic Analysis of Cu-8.3 wt.%Al-9.4 wt.% Mn Shape Memory Alloy, u: N. Štrbac, D. Živković (ur.), *Proceedings of 48<sup>th</sup> International Conference on Mining and Metallurgy*, Technical Faculty in Bor, 2016., str. 403–406.
36. M. Knežević, Termodinamičko modeliranje Cu-Al-Mn legura, diplomski rad, Metalurški fakultet Sveučilišta u Zagrebu, 2017.
37. M. Gojić, S. Kožuh, I. Ivanić, M. Selanec, T. Holjevac Grgurić, B. Kosec, D. Čubela, O. Beganović, Microstructural characterization of Cu82.3Al8.3Mn9.4 shape memory alloy after rolling, *Metall. Mater. Eng.* **23** (3) (2017) 281–289, doi: <https://doi.org/10.30544/314>.
38. S. Kožuh, M. Gojić, I. Ivanić, T. Holjevac Grgurić, B. Kosec, I. Anžel, The effect of heat treatment on the microstructure and mechanical properties of Cu-Al-Mn shape memory alloy, *Kem. Ind.* **67** (1-2) (2018) 11–17, doi: <https://doi.org/10.15255/KUI.2017.025>.
39. I. Ivanić, S. Kožuh, T. Holjevac Grgurić, B. Kosec, M. Gojić, The Influence of Heat Treatment on Microstructure and Phase Transformation Temperatures of Cu-Al-Ni Shape Memory Alloy, *Kem. Ind.* **68** (3-4) (2019) 111–118, doi: <https://doi.org/10.15255/KUI.2018>.
40. S. Kožuh, V. Džomba, T. Holjevac Grgurić, I. Jandrlić, B. Kosec, M. Gojić, Properties of continuously casted Cu-Al alloy, u: N. Dolić, Z. Zovko Brodarac, A. Begić Hadžipašić (ur.), *Proceedings Book 17<sup>th</sup> International Foundrymen Conference, Sveučilište u Zagrebu, Metalurški fakultet, Opatija*, 2018., str. 292–302.
41. 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 microstructure and thermal properties of the Cu-10%Al-8%Mn shape memory alloy, *Metall. Mater. Eng.* **23** (3) (2017) 255–266, doi: <https://doi.org/10.30544/321>.
42. D. Manasijević, T. Holjevac Grgurić, Lj. Balanović, U. Stamenković, R. Todorović, M. Gorgievski, M. Gojić, Evaluation of the microstructure and phase transition temperatures of the Cu-9%Al-8%Mn shape memory alloy, *Metallic and Nonmetallic materials: production – properties – application*, u: I. Bušatlić (ur.), *Proceedings of 12<sup>th</sup> Scientific – Research Symposium with International Participation, Metallurgical-Technology Faculty University of Zenica, Zenica*, 2018., str. 135–140.
43. D. Manasijević, T. Holjevac Grgurić, Lj. Balanović, M. Gorgievski, U. Stamenković, N. Kostić, M. Gojić, Evaluation of microstructure and transformation temperatures of the Cu-Al-Mn shape memory alloys, u: N. Dolić, Z. Zovko Brodarac, A. Begić Hadžipašić (ur.), *Proceedings Book 17<sup>th</sup> International Foundrymen Conference, Sisak, Metalurški fakultet, Opatija*, 2018., str. 58–66.
44. S. Kožuh, I. Ivanić, T. Holjevac Grgurić, M. Gojić, Effect of heat treatment on microstructure and thermal properties of Cu-based shape memory ribbons, *Kem. Ind.* **71** (9-10) (2022) 591–600, doi: <https://doi.org/10.15255/KUI.2022.011>.
45. S. Kožuh, T. Vuković, I. Ivanić, T. Holjevac Grgurić, B. Kosec, M. Gojić, Microstructure and hardness of Cu-Al-Mn-Ni SMA ingot before and after heat treatment, u: N. Dolić, Z. Zovko Brodarac, A. Begić Hadžipašić (ur.), *Proceedings book 16<sup>th</sup> International Foundrymen Conference, Sveučilište u Zagrebu, Metalurški fakultet, Opatija*, 2017., str. 139–148.
46. I. Ivanić, Utjecaj toplinske obrade na mikrostrukturu i svojstva CuAlNi slitine s prisjetljivosti oblika, doktorska disertacija, Metalurški fakultet Sveučilišta u Zagrebu, Sisak, 2017.
47. G. Lojen, M. Gojić, I. Anžel, Continuously cast Cu-Al-Ni shape memory alloy – Properties in as-cast condition, *J. Alloys Compd.* **580** (2013) 497–505, doi: <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2013.06.136>.
48. M. Gojić, I. Ivanić, S. Kožuh, M. Rimac, O. Beganović, K. Begović, B. Kosec, The influence of quenching and tempering on properties of Cu-Al-Ni shape memory alloy, u: S. Muhemadagić (ur.), *Proceedings of Conference Metallic and Nonmetallic Materials production-properties-application*, Faculty for Metallurgy and Materials, University of Zenica, Bugojno, 2014., str. 109–116.
49. U. Sari, T. Kirindi, Effects of deformation on microstructure and mechanical properties of a Cu-Al-Ni shape memory alloy, *Mater. Charact.* **59** (2008) 920–929, doi: <https://doi.org/10.1016/j.matchar.2007.07.017>.
50. Z. Wang, X. F. Liu, J. X. Xie, Effects of solidification parameters on microstructure and mechanical properties of continuous columnar-grained Cu-Al-Ni alloy, *Prog. Nat. Sci.* **21** (2011) 368–374, doi: [https://doi.org/10.1016/S1002-0071\(12\)60071-9](https://doi.org/10.1016/S1002-0071(12)60071-9).
51. S. Kožuh, I. Ivanić, I. Krtić, B. Kosec, M. Gojić, Microscopic analysis of the Cu-Al-Mn-Ni shape memory alloy after heat treatment, u: B. Agarski, M. Milić Mićunović, Ž. Sartoši (ur.), *Proceedings Conference ETIKUM 2018, University of Novi Sad, Faculty of Technical Sciences, Novi Sad*, 2018., str. 21–24.
52. S. Kožuh, M. Kolić, T. Holjevac Grgurić, B. Kosec, M. Gojić, Microstructure of Cu-Al-Mn alloy microalloyed with titanium, u: M. Ilić Mićunović, M. Šokac (ur.), *Proceedings Scientific Conference with International Participation ETIKUM 2017, University of Novi Sad Faculty of Technical Sciences*,



- Novi Sad, 2017., str. 17–20.
53. I. Ivanić, S. Kožuh, T. Holjevac Grgurić, L. Vrsalović, M. Gojić, The Effect of Heat Treatment on Damping Capacity and Mechanical Properties of CuAlNi Shape Memory Alloy, *Materials* **15** (5) (2022) 1825, doi: <https://doi.org/10.3390/ma15051825>.
  54. K. Dávid, B. Gábor, D. Zsolt H. Pál, Study of Shape Memory Alloys and the Phase Transition by DMTA and DSC Measurements, *Journal of Physics: Conference Series* **602** (1) (2015) 012024, doi: <https://doi.org/10.1088/1742-6596/602/1/012024>.
  55. S. H. Chang, S.K. Wu, Determining transformation temperatures of equiatomic TiNi shape memory alloy by dynamic mechanical analysis test, *J. Alloys Compd.* **577** (2013) 241–244, doi: <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2012.02.134>.
  56. N. Fedelich, Characterization of Shape Memory Alloys by DSC and DMA, Part 2, Thermal Analysis Application, Mettler-Tolledo UC 413., 2016.
  57. N. Suresh, U. Ramamurty, Aging responds and its effects on the functional properties of Cu-Al-Ni shape memory alloys, *J. Alloys Compd.* **449** (2008) 113–118, doi: <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2006.02.094>.
  58. M. Gojić, I. Ivanić, T. Holjevac Grgurić, S. Kožuh, O. Beganović, D. Čubela, Microstructural properties and dynamic-mechanical behaviour of CuAlMn shape memory alloy, u: S. Šerbula (ur.), Proceedings of 27<sup>th</sup> International Conference Ecological Truth and Environmental Research, Borsko jezero, University of Belgrade, Technical Faculty in Bor, 2019., str. 337–342.
  59. S. Kožuh, I. Ivanić, M. Bizjak, B. Kosec, T. Holjevac-Grgurić, I. Bogeljčić, M. Gojić, Microstructure of Cu-Al-Mn shape memory ribbons casted by melt spinner, u: N. Dolić, Z. Zovko Brodarac (ur.), Proceedings of 15<sup>th</sup> International Foundrymen Conference: Innovation-The foundation of competitive casting production, Opatija, 2016., str. 140–150.
  60. I. Ivanić, M. Gojić, S. Kožuh, I. Anžel, G. Lojen, B. Kosec, The influence of casting speed on microstructure and hardness of continuously casted CuAlNi shape memory alloy, u: F. Unkić (ur.), Proceedings of the 15<sup>th</sup> International Foundrymen Conference: Development and Optimization of the Castings Production Processes, Opatija, 2014., str. 1–8.
  61. I. Ivanić, S. Kožuh, S. Kurajica, B. Kosec, I. Anžel, M. Gojić, XRD analysis of CuAlNi shape memory alloy before and after heat treatment, u: S. Jozić, B. Lela (ur.), Proceedings of 6<sup>th</sup> International Conference Mechanical Technologies and Structural Materials 2016, Hrvatsko društvo za strojarske tehnologije, Split, 2016., str. 55–60.
  62. I. Ivanić, S. Kožuh, F. Kosel, B. Kosec, I. Anžel, M. Bizjak, M. Gojić, The influence of heat treatment on fracture surface morphology of the CuAlNi shape memory alloy, *Eng. Fail. Anal.* **77** (2017) 85–92, doi: <https://doi.org/10.1016/j.engfailanal.2017.02.020>.
  63. M. Gojić, S. Kožuh, I. Ivanić, F. Kosel, B. Kosec, Fractographic analysis of the CuAlNi shape memory alloy after heat treatment cycling, u: N. Štrbac, D. Živković (ur.), Proceedings of 46<sup>th</sup> International October Conference on Mining and Metallurgy – IOC 2014, University of Belgrade Technical Faculty in Bor, Bor, 2014., str. 577–580.
  64. M. Gojić, S. Kožuh, I. Ivanić, R. Pezer, I. Jandrlić, G. Lojen, B. Kosec, I. Anžel, Mechanical properties of Cu-Al-Mn shape memory alloy, u: I. Žmak, T. Fabijanić, D. Čorić (ur.), Proceedings of Croatian Society for Materials and Tribology MATRIB 2016, Hrvatsko društvo za materijale i tribologiju, Vela Luka, 2016., str. 110–115.
  65. I. Ivanić, S. Kožuh, A. Vračan, B. Kosec, M. Gojić, SEM analysis of fracture surface of the CuAlNi shape memory alloy after heat treatment, u: Z. Tanasić (ur.), Book of Proceedings 13<sup>th</sup> International Conference on Accomplishments in Mechanical and Industrial Engineering DEMI 2017, Faculty of Mechanical Engineering, University of Banja Luka, 2017., str. 949–955.
  66. S. Gudić, L. Vrsalović, A. Radeljić, E.E. Oguzie, I. Ivanić, S. Kožuh, M. Gojić, Comparison of corrosion behavior of copper and copper alloys in aqueous chloride solution, *Chem. Ind. Chem. Eng. Q.* **27** (2021) 383–394, doi: <https://doi.org/10.2298/CICEQ200701007G>.
  67. L. Vrsalović, S. Gudić, L. Terzić, I. Ivanić, S. Kožuh, M. Gojić, E. E. Oguzie, Intergranular corrosion of Cu-Al-Ni alloy in 0.5 mol dm<sup>-3</sup> H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> solution, *Kem. Ind.* **69** (9-10) (2020) 457–464, doi: <https://doi.org/10.15255/KUI.2020.022>.
  68. L. Vrsalović, I. Ivanić, S. Kožuh, B. Kosec, M. Bizjak, J. Kovač, U. Gabor, M. Gojić, Influence of heat treatment on the corrosion properties of CuAlMn shape memory alloys, *Corros. Rev.* **37** (2019) 579–589, doi: <https://doi.org/10.1515/corrrev-2019-0034>.
  69. L. Vrsalović, I. Ivanić, S. Kožuh, S. Gudić, B. Kosec, M. Gojić, Effect of heat treatment on corrosion properties of Cu-AlNi shape memory alloy, *Trans. Nonferrous Met. Soc. China* **28** (2018) 1149–1156, doi: [https://doi.org/10.1016/S1002-6326\(18\)647521-1](https://doi.org/10.1016/S1002-6326(18)647521-1).
  70. M. Gojić, L. Vrsalović, S. Kožuh, A. Kneissl, I. Anžel, S. Gudić, B. Kosec, M. Kliškić, Electrochemical and microstructural study of Cu-Al-Ni shape memory alloy, *J. Alloys Compd.* **509** (2011) 9782–9790, doi: <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2011.07.107>.
  71. L. Vrsalović, M. Gojić, S. Gudić, M. Šoš, S. Kožuh, B. Kosec, Investigation of corrosion behaviour of CuAlNi alloy in 0.9% NaCl solution, u: M. Pavlović, A. Dekanski, V. Panić, (ur.), Proceedings of XVII YuCorr, Serbian Society of Corrosion and Materials Protection, Tara, 2015., str. 139–146.
  72. L. Vrsalović, I. Ivanić, D. Čudina, L. Lokas, S. Kožuh, M. Gojić, The influence of chloride ion concentration on the corrosion behaviour of CuAlNi alloy, *Tehnički glasnik* **11** (3) (2017) 67–72.
  73. L. Vrsalović, S. Gudić, V. Šučurović, I. Ivanić, S. Kožuh, M. Gojić, B. Kosec, Corrosion study of CuAlNi alloy in stirred H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> solution, u: N. Dolić, Z. Zovko Brodarac, S. Brajčinović (ur.), Proceedings Book 19<sup>th</sup> International Foundryman Conference, Humans-Valuable Resource for Foundry Industry Development, Sveučilište u Zagrebu, Metalurški fakultet, Sisak, 2021., str. 482–488.
  74. L. Vrsalović, I. Garvanović, S. Kožuh, B. Kosec, M. Bizjak, I. Ivanić, S. Gudić, M. Gojić, Corrosion investigation of rapidly solidified Cu-Al-Ni alloy in NaCl solution, u: M. Pavlović, M. Pavlović (ur.), Proceedings of XX YuCorr International Conference, Serbian Society of Corrosion and Materials Protection, Tara, 2018., str. 229–237.
  75. L. Vrsalović, R. Jerčić, S. Gudić, I. Ivanić, S. Kožuh, B. Kosec, M. Bizjak, M. Gojić, The influence of pH and electrolyte temperature on corrosion behaviour of CuAlMnTi alloy ribbons in NaCl solution, u: S. Jozić, N. Gjeldum (ur.), Proceedings of 8<sup>th</sup> International Conference Mechanical Technologies and Structural Materials 2018, Hrvatsko društvo za strojarske tehnologije, Split, 2018., str. 193–198.
  76. L. Vrsalović, S. Gudić, I. Garvanović, D. Jozić, I. Ivanić, M. Gojić, S. Kožuh, The influence of electrolyte temperature on corrosion of CuAlMnZn alloy in Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> solution, u: M. Pavlović, M. Pavlović, M. Pavlović Pantović (ur.), Proceedings of XXII Yucorr Proceedings, Serbian Society of Corrosion and Materials Protection, Tara, 2021., str. 148–158.

## SUMMARY

### Development of Shape Memory Alloys Based on Copper within Scientific Research Projects at the Faculty of Metallurgy, University of Zagreb

Mirko Gojić,<sup>a,b\*</sup> Stjepan Kožuh,<sup>a</sup> Ivana Ivanić,<sup>a</sup> Robert Pezer,<sup>a</sup>  
Ladislav Vrsalović,<sup>c</sup> and Tamara Holjevac Grgurić<sup>d</sup>

This review presents part of scientific research in the development of shape memory alloys (SMA) based on copper at the Faculty of Metallurgy of the University of Zagreb in the period from 2006 to 2022, in cooperation with a number of universities and scientific institutions in the region. The following SMA alloys were studied: CuAlNi, CuAlMn, etc. Physical modelling, including numerical simulation of microstructure evolution and thermal analysis were performed. The SMA alloys were produced in arc, high-frequency, and induction furnaces by means of three different technologies: melt spinning, casting in metallic and/or graphite moulds, and continuous casting in bars. The selected SMA alloys were then hot and cold rolled. The heat treatment (quenching and tempering) and the characterisation of the functional properties of the SMA alloys under the different conditions were carried out. Numerous sophisticated methods were used to characterise the functional properties, in addition to testing the mechanical properties: optical microscopy (OM), scanning electron microscopy (SEM), and transmission electron microscopy (TEM), energy dispersive spectroscopy (EDS), dynamic mechanical analysis (DMA), X-ray diffraction (XRD), electrochemical impedance spectroscopy (EIS), etc. According to several parameters (ductility, corrosion resistance, etc.), it could be concluded that CuAlMn was the best alloy. As results of this investigation on SMA alloys, according to the CROSB database (by December 23, 2022), the research team has published 33 articles in journals (including 23 articles in journals indexed in the *Web of Science* database), 74 papers in proceedings of international conferences, 18 abstracts in proceedings of conferences, and 5 other papers. In addition, 1 doctoral thesis, 12 bachelor theses, and 25 master theses were prepared and defended in the field of technical sciences in the areas of metallurgy and chemical engineering.

#### Keywords

*Shape memory alloys, modelling and simulation, thermal analysis, casting, austenitisation and quenching, martensite, mechanical properties, corrosion*

<sup>a</sup> University of Zagreb, Faculty of Metallurgy,  
Aleja narodnih heroja 3, 44 000 Sisak,  
Croatia

<sup>b</sup> University North, Trg dr. Žarka Dolinara 1,  
48 000, Koprivnica, Croatia

<sup>c</sup> University of Split, Faculty of Chemistry and  
Technology, Ruđera Boškovića 35, 21 000  
Split, Croatia

<sup>d</sup> Catholic University of Croatia, School of  
Medicine, Ilica 242, 10 000 Zagreb, Croatia

Review  
Received January 16, 2023  
Accepted April 3, 2023