

Utjecaj toplinske obrade na mikrostrukturu i svojstva CuAlNi slitine s prisjetljivošću oblika

Ivanić, Ivana

Doctoral thesis / Disertacija

2017

Degree Grantor / Ustanova koja je dodijelila akademski / stručni stupanj: **University of Zagreb, Faculty of Metallurgy / Sveučilište u Zagrebu, Metalurški fakultet**

Permanent link / Trajna poveznica: <https://um.nsk.hr/um:nbn:hr:115:570759>

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

Download date / Datum preuzimanja: **2025-03-13**



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](#)





Sveučilište u Zagrebu

METALURŠKI FAKULTET

Ivana Ivanić

**UTJECAJ TOPLINSKE OBRADNE NA
MIKROSTRUKTURU I SVOJSTVA
CuAlNi SLITINE S PRISJETLJIVOŠĆU
OBLIKA**

DOKTORSKI RAD

Sisak, 2017.



Sveučilište u Zagrebu

METALURŠKI FAKULTET

Ivana Ivanić

**UTJECAJ TOPLINSKE OBRADNE NA
MIKROSTRUKTURU I SVOJSTVA
CuAINi SLITINE S PRISJETLJIVOŠĆU
OBLIKA**

DOKTORSKI RAD

Mentori:

Izv. prof. dr. sc. Stjepan Kožuh
Izv. prof. dr. sc. Ladislav Vrsalović

Sisak, 2017.



University of Zagreb

FACULTY OF METALLURGY

Ivana Ivanić

**THE EFFECT OF HEAT TREATMENT ON
MICROSTRUCTURE AND PROPERTIES
OF CuAlNi SHAPE MEMORY ALLOY**

DOCTORAL THESIS

Supervisors:

Assoc. Prof. Stjepan Kožuh, PhD
Assoc. Prof. Ladislav Vrsalović, PhD

Sisak, 2017.

PODACI ZA BIBLIOGRAFSKU KARTICU:

| | |
|--------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| UDK: | 669.35'71'24 : 612.78 (043) |
| Ključne riječi: | CuAlNi slitina s prisjetljivošću oblika Mikrostruktura Toplinska obrada Mehanička svojstva Korozija Toplinska analiza |
| Znanstveno područje: | TEHNIČKE ZNANOSTI |
| Znanstveno polje: | METALURGIJA |
| Institucija u kojoj je rad izrađen: | Sveučilište u Zagrebu Metalurški fakultet |
| Mentori rada: | Izv. prof. dr. sc. Stjepan Kožuh Izv. prof. dr. sc. Ladislav Vrsalović |
| Broj stranica: | 164 |
| Broj slika: | 122 |
| Broj tablica: | 20 |
| Broj korištenih bibliografskih jedinica: | 128 |
| Datum obrane: | |
| Povjerenstvo za ocjenu i obranu doktorskog rada: | prof. dr. sc. Mirko Gojić – predsjednik Metalurški fakultet izv. prof. dr. sc. Tamara Holjevac Grgurić – član Metalurški fakultet prof. dr. sc. Milan Bizjak – član Naravoslovnotehniška fakulteta Univerza v Ljubljani |
| Institucija na kojoj je rad pohranjen: | Sveučilište u Zagrebu Metalurški fakultet |

Sveučilište u Zagrebu
Metalurški fakultet
Poslijediplomski doktorski studij

Sisak, _____

Pristupnica: Ivana Ivanić

Tema: Utjecaj toplinske obrade na mikrostrukturu i svojstva CuAlNi slitine s prisjetljivošću oblika

Sadržaj teme:

U radu je detaljno analizirana promjena mikrostrukture i mehaničkih svojstava CuAlNi slitine s prisjetljivošću oblika (kontinuirano lijevana šipka ϕ 8 mm) toplinskom obradom pri različitim temperaturama. Opravdanost teme proizašla je iz činjenice da pregledom literature nisu u potpunosti utvrđeni mehanizmi utjecaja toplinske obrade (kaljenje 850 – 920 °C i popuštanje 150 – 300 °C) na svojstva kontinuirano lijevane CuAlNi slitine (mikrostruktura, tvrdoća, istežljivost, obradivost). U okviru doktorskog rada je utvrđen utjecaj provedene toplinske obrade na mehanizme nastanka mikrostrukturnih konstituenata, koji imaju važan utjecaj na funkcionalna svojstva slitine. Također su provedena i detaljna elektrokemijska ispitivanja u 0,9% NaCl pri različitim pH vrijednostima i koncentracijama kloridnih iona, kako bi se pratio utjecaj promjena u okolini (otopini) na ponašanje CuAlNi slitine.

Tema prihvaćena: 22. prosinca 2014. godine

Rad predan: _____

Voditeljica poslijediplomskog doktorskog studija: Mentori za izradu doktorskog rada:

izv. prof. dr. sc. Anita Begić Hadžipašić

izv. prof. dr. sc. Stjepan Kožuh

izv. prof. dr. sc. Ladislav Vrsalović

pečat Metalurškog fakulteta

ZAHVALA

Zahvaljujem se od srca poštovanim mentorima izv. prof. dr. sc. Stjepanu Kožuhu i izv. prof. dr. sc. Ladislavu Vrsaloviću na nesebičnoj pomoći, te uvijek korektnim i korisnim savjetima koje su mi pružali tijekom izrade doktorskog rada.

Zahvaljujem se i prof. dr. sc. Mirku Gojiću, voditelju HRZZ projekata na kojem sam suradnik, te pomoću kojeg je omogućeno financiranje provođenja eksperimentalnog dijela ovog doktorskog rada. Također se prof. dr. sc. Mirku Gojiću zahvaljujem na pomoći i razumijevanju.

Za pomoć pri izradi i korisne savjete zahvaljujem se i članovima Povjerenstva za ocjenu i obranu doktorskog rada, prof. dr. sc. Mirku Gojiću, izv. prof. dr. sc. Tamari Holjevac Grgurić i prof. dr. sc. Milanu Bizjaku.

Željela bih se zahvaliti i prof. dr. sc. Borutu Kosecu s Naravoslovnotehniškog fakulteta Univerze v Ljubljani za pomoć koju mi je pružio tijekom provođenja istraživanja u okviru doktorskog rada na njegovoj matičnoj instituciji. Također, htjela bih se zahvaliti i prof. dr. sc. Ivanu Anželu s Fakulteta za strojništvo Univerze v Mariboru, gdje je provedeno lijevanje CuAlNi slitine s prisjetljivošću oblika.

Zahvaljujem se mojoj majci koja me je odgojila i žrtvovala velik dio sebe da ja mogu biti ovdje gdje sada jesam.

I na kraju, od srca se zahvaljujem mojoj obitelji, suprugu Dejanu i kćerki Loreti, na potpori, ljubavi i razumijevanju koje mi pružaju.

Ovu zahvalu bi htjela završiti citatom koji mi jako puno znači u životu:

„Sve mogu u Onome koji mi daje snagu.“ (Fil 4:13), „jer je sve moguće onom koji vjeruje.“ (Mk 9:23b)

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

SADRŽAJ

| | |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------|
| PREDGOVOR..... | I |
| SAŽETAK..... | II |
| PROŠIRENI SAŽETAK | III |
| EXPANDED SUMMARY | V |
| KLJUČNE RIJEČI | VII |
| KEY WORDS | VII |
| CILJ I HIPOTEZE ISTRAŽIVANJA | VIII |
| POPIS OZNAKA | IX |
| POPIS SLIKA | XIII |
| POPIS TABLICA..... | XXI |
| 1. UVOD | 1 |
| 2. TEORIJSKI DIO | 3 |
| 2.1. Razvoj slitina s prisjetljivošću oblika | 4 |
| 2.2. Martenzitna transformacija | 5 |
| 2.3. Termomehaničko ponašanje slitina s prisjetljivošću oblika | 9 |
| 2.3.1. Pseudoelastičnost | 9 |
| 2.3.2. Efekt prisjetljivosti oblika | 10 |
| 2.3.2.1. Jednosmjerni efekt prisjetljivosti oblika..... | 11 |
| 2.3.2.2. Dvosmjerni efekt prisjetljivosti oblika | 12 |
| 2.3.2.3. Višestruki efekt prisjetljivosti oblika | 14 |
| 2.3.3. Superelastičnost, pseudoelastičnost i „rubber – like“ ponašanje slitina s prisjetljivošću oblika | 15 |
| 3. SLITINE S PRISJETLJIVOŠĆU OBLIKA NA BAZI BAKRA..... | 17 |
| 3.1. CuZnAl slitine s prisjetljivošću oblika | 17 |
| 3.2. CuAlNi slitine s prisjetljivošću oblika | 18 |
| 3.2.1. Utjecaj kemijskog sastava na CuAlNi slitine s prisjetljivošću oblika..... | 19 |
| 3.2.2. Martenzitna mikrostruktura CuAlNi slitine | 20 |
| 3.2.3. Toplinska obrada slitina s prisjetljivošću oblika na bazi bakra..... | 24 |

| | | |
|----------|-------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| 3.2.4. | Mehanička svojstva CuAlNi slitina s prisjetljivošću oblika | 27 |
| 3.2.5. | Usporedba svojstva CuAlNi slitine s CuZnAl i NiTi slitinom s prisjetljivošću oblika | 29 |
| 3.3. | Proizvodnja slitina s prisjetljivošću oblika | 31 |
| 3.4. | Primjena slitina s prisjetljivošću oblika | 33 |
| 4. | KOROZIJA | 35 |
| 4.1. | Kemijska korozija | 35 |
| 4.2. | Elektrokemijska korozija | 36 |
| 4.3. | Utjecaj vanjskih čimbenika na koroziju metala | 37 |
| 4.4. | Korozija bakra i njegovih slitina | 37 |
| 5. | EKSPERIMENTALNI DIO | 40 |
| 5.1. | Lijevanje CuAlNi slitine s prisjetljivošću oblika | 40 |
| 5.2. | Toplinska obrada CuAlNi slitine s prisjetljivošću oblika | 41 |
| 5.3. | Ispitivanje mikrostrukture CuAlNi slitine s prisjetljivošću oblika | 43 |
| 5.3.1. | Optička mikroskopija | 45 |
| 5.3.2. | Elektronska mikroskopija | 47 |
| 5.3.2.1. | Pretražna elektronska mikroskopija (SEM) | 47 |
| 5.3.2.2. | Transmisijska elektronska mikroskopija (TEM) | 50 |
| 5.3.3. | Rendgenska fazna analiza | 52 |
| 5.4. | Toplinska analiza CuAlNi slitine s prisjetljivošću oblika | 54 |
| 5.4.1. | Tehnike toplinske analize | 55 |
| 5.4.2. | Ispitivanje električnog otpora | 57 |
| 5.4.3. | Dinamičko mehanička analiza | 59 |
| 5.5. | Mehanička ispitivanja | 60 |
| 5.6. | Ispitivanje tvrdoće CuAlNi slitine | 63 |
| 5.7. | Ispitivanje korozijskih parametara CuAlNi slitine s prisjetljivošću oblika | 65 |
| 5.7.1. | Priprema radne elektrode | 65 |

| | | |
|----------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| 5.7.2. | Priprema otopina | 65 |
| 5.7.3. | Aparatura za elektrokemijska ispitivanja | 66 |
| 5.7.4. | Elektrokemijske metode ispitivanja | 67 |
| 5.7.4.1. | Metoda linearne polarizacije | 67 |
| 5.7.4.2. | Potenciodinamička polarizacijska metoda | 69 |
| 5.7.4.3. | Elektrokemijska impedancijska spektroskopija | 71 |
| 6. | REZULTATI..... | 75 |
| 6.1. | Rezultati optičke mikroskopije | 75 |
| 6.2. | Rezultati elektronske mikroskopije..... | 78 |
| 6.2.1. | Rezultati pretražne elektronske mikroskopije..... | 78 |
| 6.2.2. | Rezultati transmisivne elektronske mikroskopije..... | 88 |
| 6.3. | Rezultati rendgenske fazne analize | 88 |
| 6.4. | Rezultati toplinske analize | 89 |
| 6.4.1. | Rezultati diferencijalne pretražne kalorimetrije..... | 89 |
| 6.4.2. | Rezultati mjerenja električnog otpora | 92 |
| 6.4.3. | Rezultati dinamičko – mehaničke analize..... | 96 |
| 6.5. | Mehanička svojstva CuAlNi slitine s prisjetljivošću oblika prije i nakon toplinske obrade | 98 |
| 6.5.1. | Rezultati mehaničkih svojstava..... | 98 |
| 6.5.2. | Rezultati mjerenja tvrdoće | 99 |
| 6.6. | Fraktografska analiza CuAlNi slitine s prisjetljivošću oblika | 101 |
| 6.7. | Rezultati korozivskih ispitivanja..... | 104 |
| 6.7.1. | Korozivsko ponašanje CuAlNi slitine nakon lijevanja i kaljenja | 104 |
| 6.7.2. | Korozivsko ponašanje toplinski obrađene CuAlNi slitine pri različitim vrijednostima pH otopine..... | 107 |
| 6.7.3. | Korozivsko ponašanje CuAlNi slitine pri različitoj koncentraciji kloridnih iona | 110 |

| | |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| 6.8. Mikrostruktorna analiza nakon korozijskih ispitivanja..... | 113 |
| 7. RASPRAVA..... | 119 |
| 7.1. Utjecaj toplinske obrade na mikrostrukturu CuAlNi slitine s prisjetljivošću oblika..... | 119 |
| 7.2. Utjecaj toplinske obrade na temperature faznih transformacija CuAlNi slitine s prisjetljivošću oblika..... | 122 |
| 7.3. Utjecaj toplinske obrade na mehanička svojstva CuAlNi slitine s prisjetljivošću oblika | 127 |
| 7.4. Utjecaj toplinske obrade na površinu prijeloma CuAlNi slitine s prisjetljivošću oblika | 132 |
| 7.5. Utjecaj toplinske obrade na korozijsko ponašanje CuAlNi slitine s prisjetljivošću oblika | 133 |
| 7.5.1. Utjecaj temperature kaljenja na korozijsko ponašanje CuAlNi slitine | 134 |
| 7.5.2. Utjecaj pH na korozijsko ponašanje CuAlNi slitine | 140 |
| 7.5.3. Utjecaj kloridnih iona na korozijsko ponašanje CuAlNi slitine..... | 143 |
| 7.6. Analiza površinskih korozijskih produkata | 145 |
| 8. ZAKLJUČAK | 148 |
| 9. LITERATURA | 151 |
| ŽIVOTOPIS | 160 |
| BIOGRAPHY | 161 |
| POPIS OBJAVLJENIH RADOVA..... | 162 |

PREDGOVOR

Slitine s prisjetljivošću oblika (eng. shape memory alloy – SMA) pripadaju skupini funkcionalnih, „pametnih“ materijala s jedinstvenim svojstvom prisjetljivosti oblika. Danas je poznat veliki broj slitina s prisjetljivošću oblika, a njihova podjela ovisna je o kemijskom sastavu (slitine na bazi nikla i titana, slitine na bazi bakra, slitine na bazi željeza, slitine na bazi plemenitih metala itd.).

Slitine na bazi bakra komercijalno su privlačne za primjenu prvenstveno kao zamjena za skupe NiTi slitine u nemedicinskim uvjetima primjene. Međutim, ograničavajući faktor za industrijsku primjenu slitine s prisjetljivošću oblika na bazi bakra je niska toplinska stabilnost, krhkost i nezadovoljavajuća čvrstoća.

Osnovna prednost CuAlNi slitina pred ostalim slitinama s prisjetljivošću oblika je niska cijena te mogućnost primjene na višim temperaturama (do 200°C). S druge strane, njena praktična primjena je ograničena zbog teške obradljivosti i sklonosti krhkom lomu po granici zrna. Međutim, postoji niz prednosti CuAlNi slitine u odnosu na NiTi slitinu s prisjetljivošću oblika: lakše taljenje, lijevanje i kontrola kemijskog sastava, veći Youngov modul elastičnosti, viša radna temperatura i što je najvažnije bolja stabilnost dvosmjernog efekta prisjetljivosti oblika.

Opravdanost teme doktorskog rada proizašla je iz činjenice da pregledom literature nisu u potpunosti utvrđeni mehanizmi utjecaja toplinske obrade (kaljenje 850 – 920 °C i popuštanje 150 – 300 °C) na svojstva (mikrostruktura, tvrdoća, istežljivost, obradivost) kontinuirano lijevane CuAlNi slitine.

U radu su objašnjene promjene u mikrostrukturi, mehaničkim svojstvima, temperaturama faznih transformacija i korozijskim svojstvima CuAlNi slitine s prisjetljivošću oblika uzrokovane toplinskom obradom. Kako bi se utvrdio mehanizam nastajanja mikrostrukturnih konstituenata te mehanička i korozijska svojstva u ovisnosti o temperaturi toplinske obrade, na uzorcima je proveden postupak kaljenja i popuštanja na različitim temperaturama.

Rezultati i zaključci istraživanja dobiveni ovim doktorskim radom doprinose novim spoznajama o utjecaju toplinske obrade na svojstva i mikrostrukturu CuAlNi slitine s prisjetljivošću oblika.

SAŽETAK

U radu je detaljno analizirana promjena mikrostrukture, mehaničkih svojstava, temperatura faznih transformacija, te korozivskih svojstava CuAlNi slitine s prisjetljivošću oblika (kontinuirano lijevana šipka ϕ 8 mm) u ovisnosti o toplinskoj obradi pri različitim temperaturama. Mikrostrukturna ispitivanja su provedena optičkom, pretražnom i transmisijskom elektronskom mikroskopijom te rendgenskom faznom analizom. Utvrđeno je da je u lijevanom stanju, nakon kaljenja i popuštanja mikrostruktura potpuno martenzitna te je utvrđen mehanizam nastanka martenzita. Analizom temperatura faznih transformacija utvrđena je potpuna stabilnost temperature početka nastajanja martenzita (M_s). Statičkim vlačnim pokusom dobiveni su rezultati mehaničkih svojstava u ovisnosti o postupku toplinske obrade. Također su provedena i detaljna elektrokemijska ispitivanja u 0,9 % NaCl otopini pri različitim vrijednostima pH i različitoj koncentraciji kloridnih iona u otopini. Utvrđeno je da sniženje pH otopine i povećanje koncentracije kloridnih iona negativno utječe na korozivsku otpornost CuAlNi slitine s prisjetljivošću oblika.

PROŠIRENI SAŽETAK

Detaljnim proučavanjem literature nisu u potpunosti utvrđeni mehanizmi utjecaja toplinske obrade (kaljenje 850 – 920 °C i popuštanje 150 – 300 °C) na svojstva (mikrostruktura, tvrdoća, istezljivost, obradivost) kontinuirano lijevane CuAlNi slitine, stoga postoji opravdani razlog za provođenje ovog istraživanja.

U radu je detaljno analizirana promjena mikrostrukture i mehaničkih svojstava CuAlNi slitine s prisjetljivošću oblika (kontinuirano lijevana šipka ϕ 8 mm) toplinskom obradom pri različitim temperaturama. Toplinska obrada je obuhvaćala postupak kaljenja na temperaturama 850 °C, 885 °C i 920 °C u trajanju od 60 minuta te naglog hlađenja u vodi sobne temperature. Nakon postupka kaljenja provedeno je popuštanje na 150 °C, 200 °C, 250 °C i 300 °C u trajanju od 60 minuta te hlađenje u vodi.

Ispitivanje mikrostrukture je provedeno optičkim, pretražnim i transmisivskim elektronskim mikroskopom te rendgenskom faznom analizom. Utvrđeno je da je martenzitna mikrostruktura prisutna u svim uzorcima (lijevano, kaljeno i popušteno stanje). Rendgenskom faznom analizom utvrđeno je postojanje dvije vrste martenzita u mikrostrukturi nakon kaljenja i popuštanja (β_1' i γ_1'), što znači da temperatura i postupak toplinske obrade značajno utječe na razvoj mikrostrukturnih konstituenata slitine, koji imaju važan utjecaj na funkcionalna svojstva slitine. Analizom prijelomnih površina utvrđeno je postojanje transkristalnog prijeloma u uzorcima nakon lijevanja, kaljenja i popuštanja na 150 °C. Međutim, gotovo potpuni interkristalni tip prijeloma zamijećen je u uzorcima popuštenim na 300 °C.

Ispitivanjem mehaničkih svojstava utvrđeno je da najveći iznos vlačne čvrstoće ima uzorak kaljen 850 °C/60'/H₂O (498,6 MPa), a najnižu vrijednost vlačne čvrstoće nakon kaljenja ima uzorak kaljen 885 °C/60'/H₂O (367,5 MPa). Uočeno je da granica razvlačenja s porastom temperature kaljenja opada. Vrijednost istezanja je niska za sve ispitane uzorke (< 5 %). Najveća vrijednost istezanja izmjerena je za uzorak slitine nakon lijevanja (4,75 %). Postupak kaljenja nepovoljno utječe na istezanje slitine, gdje je uočeno smanjenje vrijednosti istezanja (3,55 %, 2,72 % i 2,95 %) u odnosu na lijevano stanje. Istezanje nakon popuštanja opada s porastom temperature popuštanja, s iznimkom uzorka kaljenog 920 °C/60'/H₂O i popuštenog 200 °C/60'/H₂O.

S obzirom na uvjete primjene CuAlNi slitine, provedena su detaljna elektrokemijska ispitivanja u 0,9% NaCl, pri različitim pH vrijednostima te različitoj koncentraciji kloridnih iona, kako bi se pratio utjecaj promjena u okolini (otopini) na ponašanje CuAlNi slitine.

Zamijećeno je da dolazi do pada gustoće korozijske struje na uzorcima kaljenim na 850 °C i 920 °C u odnosu na lijevano stanje. Iznimka je uzorak kaljen na 885 °C kod kojeg dolazi do porasta što upućuje na intenzivnije otapanje slitine. Također, negativan utjecaj uočen je smanjenjem pH i povećanjem koncentracije kloridnih iona na korozijsko ponašanje CuAlNi slitine s prisjetljivošću oblika. Brzina korozije s porastom temperature kaljenja opada, iznimka je uzorak kaljen na 885 °C. Sa smanjenjem pH otopine uočen je porast brzine korozije, a porastom koncentracije kloridnih iona zamijećen je porast brzine korozije osobito u 0,9 % i 1,5 % NaCl.

EXPANDED SUMMARY

Through a detailed study of literature it is noticed that the mechanisms of influence of heat treatment (solution annealing at 850 – 920 °C and tempering at 150 – 300 °C) on properties (microstructure, hardness, ductility, formability) in continuously cast CuAlNi alloy are not fully determined, and therefore exists a justified reason for the following research.

In this work, a detailed analysis of changes in microstructure and mechanical properties of the CuAlNi shape memory alloy (continuously cast bar of 8 mm in diameter) with heat treatment at different temperatures will be carried out. The heat treatment processes included solution annealing at temperatures of 850 °C, 885 °C and 920 °C for 60 minutes and rapidly cooling in room temperature water. After the annealing process, tempering is performed at 150 °C, 200 °C, 250 °C and 300 °C for 60 minutes, followed by cooling in water.

Microstructural analysis was performed by optical, scanning and transmission electron microscopy, and X-ray diffraction analysis. It was found that the as-cast sample and samples after quenching and tempering had fully martensitic microstructure. X-ray diffraction analysis showed the existence of two types of martensite in the microstructure after solution annealing and tempering (β_1' and γ_1'), which means that the temperature of the heat treatment has significant influence on the development of alloys' microstructural constituents, which have an important influence on the functional properties of the alloy. The analysis of the fracture surfaces, the existence of transgranular type of fracture in the samples after casting, quenching and tempering at 150 °C was noticed. However, almost complete intergranular type of fracture can be observed in the samples tempered at 300 °C.

During the study of the mechanical properties it was found that the largest value of tensile strength has the sample solution annealed at 850 °C/60'/H₂O (498.6 MPa), and the lowest tensile strength has the sample solution annealed at 885 °C/60'/H₂O (367.5 MPa). It was observed that the yield strength with the increasing of tempering temperature decreases. Elongation has very low values for all tested samples (below 5%). The maximum value of elongation was measured for the sample of the alloy after casting (4.75%). Solution annealing process has no favourable influence on alloys' elongation, where there is visible decrease of the elongation (3.55%, 2.72% and 2.95%) compared to the value obtained in as-cast condition. Elongation after tempering decreases as the tempering temperature decreases, with the exception of the sample solution annealed at 920 °C/60'/H₂O and tempered 200 °C/60'/H₂O.

Considering to a CuAlNi alloys application conditions a detailed electrochemical tests in 0.9% NaCl were performed. Electrochemical tests were performed at different solution pH and different concentrations of chloride ions, in order to observe the influence of environmental changes (solution) on the behaviour of the CuAlNi alloy. It was noticed that corrosion current density decreases on the samples solution annealed at 850 °C and 920 °C compared to the as-cast state sample. The exception is the sample annealed at 885 °C in which there is an increase of corrosion current density indicating a more intensive dissolution of the alloy. Also, the negative impact on the corrosion behaviour of CuAlNi shape memory alloy was observed by decreasing the pH of the solution and increasing the concentration of chloride ions in the solution. Corrosion rate decreases with the increase of solution annealing temperature; the exception is sample solution annealed at 885 °C. Corrosion rate increases with decreasing pH of the solution and increasing the concentration of chloride ions, especially in 0.9 and 1.5% NaCl solution.

KLJUČNE RIJEČI

CuAlNi slitina s prisjetljivošću oblika

Mikrostruktura

Toplinska obrada

Mehanička svojstva

Korozija

Toplinska analiza

KEY WORDS

CuAlNi shape memory alloy

Microstructure

Heat treatment

Mechanical properties

Corrosion

Thermal analysis

CILJ I HIPOTEZE ISTRAŽIVANJA

Fundamentalni cilj doktorskog rada bio je utvrđivanje utjecaja toplinske obrade na mikrostrukturna, mehanička i fizikalna svojstva istraživane CuAlNi slitine pomoću korelacije između sastava, procesnih parametara, mikrostrukture i funkcionalnih svojstava. Osnovna pretpostavka je bila da će se optimiranjem postupaka toplinske obrade značajno utjecati na razvoj mikrostrukture te postizanje željenih mehaničkih i funkcionalnih svojstava slitine. Postavljeni cilj je ostvaren utvrđivanjem mehanizama nastanka različitih vrsta martenzita i njegovog utjecaja na mehanizam prijeloma te utvrđivanjem mehanizama korozijskih procesa i djelovanja filmova korozijskih produkata nastalih na površini slitine.

Očekivani znanstveni doprinos u okviru ovog doktorskog rada na istraživanoj CuAlNi slitini s prisjetljivošću oblika ogleda se u sljedećem:

- utvrđivanje mehanizama nastanka različitih vrsta martenzita i mehanizama prijeloma nakon toplinske obrade,
- objašnjenje nastanka korozijskih procesa i djelovanja tankih filmova na međupovršini slitina/elektrolit,
- uspostavljanje korelacije između mikrostrukture te mehaničkih i funkcionalnih svojstava istraživane slitine.

Rezultati dobiveni navedenim istraživanjem dovode do novih saznanja o mikrostrukturnim, mehaničkim i funkcionalnim svojstvima CuAlNi slitine, a njihova neposredna veza omogućuje obogaćivanje znanja za njenu pripremu, lijevanje i toplinsku obradu. Istraživanja doprinose u detaljnom pojašnjenju utjecaja toplinske obrade na mehanizam nastanka različitih vrsta martenzita, mehanizam prijeloma, te objašnjenju nastanka korozijskih produkata i djelovanja tankih filmova na površini slitine.

POPIS OZNAKA

| | |
|-----------|----------------------------------------------------------------------------|
| A | - austenit |
| A_s | - temperatura početka austenitne transformacije, °C |
| A_f | - temperatura završetka austenitne transformacije, °C |
| B2 | - oblik kristalne strukture poznate uređenosti |
| bcc | - volumno-centrirana kubična kristalna rešetka |
| C_{DL} | - kapacitet dvosloja, F |
| D | - promjer cilindra koji se koristi za test savijanja, mm |
| d_{hkl} | - razmak između kristalografskih ravnina (hkl), nm |
| DM | - martenzit induciran naprezanjem |
| DM_k | - martenzit induciran naprezanjem (varijanta k) |
| DM_l | - martenzit induciran naprezanjem (varijanta l) |
| DO_3 | - kristalna struktura |
| d_u | - debljina uzorka, mm |
| d_1 | - duljina dijagonale 1 otiska pri mjerenju tvrdoće Vickersovom metodom, mm |
| d_2 | - duljina dijagonale 2 otiska pri mjerenju tvrdoće Vickersovom metodom, mm |
| E | - potencijal, V |
| E° | - standardni elektrodni potencijal, V |
| E' | - modul pohrane, Pa |
| E'' | - modul gubitka, Pa |
| E_{oc} | - potencijal otvorenog strujnog kruga, V |
| E.W. | - ekvivalentna masa korodiranog metala, $g\text{mol}^{-1}$ |
| F | - sila, N |
| F | - Faradayeva konstanta, $F = 9,648 \times 10^4 \text{ Cmol}^{-1}$ |
| f | - frekvencija, Hz |
| fcc | - plošno-centrirana kubična kristalna rešetka |
| F_e | - sila razvlačenja ili tečenja, N |
| F_k | - konačna sila, N |
| F_m | - maksimalna sila, N |
| G^m | - Gibbsova slobodna energija za martenzitnu fazu, Jmol^{-1} |
| G^p | - Gibbsova slobodna energija za austenitnu fazu, Jmol^{-1} |
| h | - dubina otiska pri mjerenju tvrdoće Vickersovom metodom, mm |
| HV | - tvrdoća mjerena Vickersovom metodom |

| | |
|-------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------|
| I | - struja, A |
| i | - korozivna struja, A |
| i_0 | - gustoća struje izmjene, Am^{-2} |
| i_A | - gustoća anodne struje, Am^{-2} |
| i_K | - gustoća katodne struje, Am^{-2} |
| i_{kor} | - gustoća korozivne struje, Am^{-2} |
| j | - imaginarni broj |
| L | - induktivitet, H |
| L_0 | - početna mjerna duljina epruvete, mm |
| L_u | - konačna mjerna duljina epruvete, mm |
| L_{21} | - kristalna struktura |
| M | - martenzit |
| $m_{\text{Cu, Al, Ni}}$ | - masa bakra, aluminijska, nikla, g |
| $M_{\text{Cu, Al, Ni}}$ | - molarna masa bakra, aluminijska, nikla, gmol^{-1} |
| M_d | - najviša temperatura pri kojoj martenzit više ne može biti induciran naprežanjem, °C |
| Me | - metal |
| M_f | - temperatura završetka martenzitne transformacije, °C |
| M_s | - temperatura početka martenzitne transformacije, °C |
| n_1 | - eksponent konstantnog faznog elementa, može iznositi od -1 do 1 |
| n_2 | - eksponent konstantnog faznog elementa, može iznositi od -1 do 1 |
| TM | - samoprilagođavajući martenzit |
| T_0 | - kritična temperatura, °C |
| Q | - površinski fazni element, Fs^{n-1} |
| Q_1 | - konstantni fazni element, Fs^{n-1} |
| Q_2 | - konstantni fazni element površinskog sloja, Fs^{n-1} |
| Q_e | - zbroj pojedinačnih ekvivalenata glavnih komponenti slitine, g/ekvivalentu |
| R | - opća plinska konstanta, $R = 8,314 \text{ JK}^{-1}\text{mol}^{-1}$ |
| R_1 | - otpor prijenosu naboja, Ω |
| R_2 | - otpor površinskog sloja, Ω |
| R_e ili $R_{p0,2}$ | - granica razvlačenja, MPa |
| R_{el} | - otpor elektrolita, Ω |
| R_m | - vlačna čvrstoća, MPa |

| | |
|------------------------------|---------------------------------------------------------------------|
| R_{Ω} | - Faradayevski otpor, Ω |
| S_0 | - površina poprečnog presjeka epruvete, mm^2 |
| T | - temperatura, K |
| t | - vrijeme, s |
| T_P | - temperatura ispitivanog uzorka |
| T_R | - temperatura referentnog uzorka |
| v_{kor} | - brzina korozije, mmgod^{-1} |
| W | - Warburgova impedancija, $\Omega^{-1}\text{s}^{0,5}\text{cm}^{-2}$ |
| z | - broj izmijenjenih elektrona |
| Z | - impedancija, Ω |
| $z_{\text{Cu, Al, Ni}}$ | - broj izmijenjenih elektrona za Cu, Al i Ni |
| Z_{KFE} | - impedancija konstantnog faznog elementa, Ω |
| Z_{imag} | - imaginarna komponenta impedancije, Ω |
| Z_{real} | - realna komponenta impedancije, Ω |
| $ Z $ | - apsolutna vrijednost impedancije, Ω |
| 2H | - oblik kristalne strukture poznate uređenosti |
| 6M | - oblik kristalne strukture poznate uređenosti |
| 9R | - oblik kristalne strukture poznate uređenosti |
| 18R | - oblik kristalne strukture poznate uređenosti |
| α | - faza, primarna čvrsta otopina Al i Ni u bakru, fcc strukture |
| α_1 | - koeficijent prijenosa |
| α_1' | - martenzitna faza |
| β | - austenitna faza |
| β_1 | - austenitna faza |
| β_1' | - martenzitna faza |
| β_1'' | - martenzitna faza |
| β_a | - anodni Tafelov nagib |
| β_k | - katodni Tafelov nagib |
| γ_1' | - martenzitna faza |
| γ_2 | - kompleksna faza Cu_9Al_4 , kubične strukture |
| δ | - kut faznog pomaka, $^\circ$ |
| ΔE | - promjena potencijala, V |
| $\Delta G^{p \rightarrow m}$ | - promjena slobodne energije, J |

| | |
|-----------------|------------------------------------------------------------|
| Δi | - promjena struje, A |
| ΔL | - produljenje, mm |
| ΔT_{PR} | - razlika temperatura ispitivanog i referentnog uzorka, °C |
| ΔT_s | - pothlađenje potrebno za transformaciju, °C |
| ε | - istežanje, % |
| ε_0 | - početno istežanje, % |
| η | - elastična deformacija, % |
| η_1 | - prenapon, V |
| θ | - kut difrakcije, ° |
| θ_{max} | - maksimalna vrijednost faznog kuta, ° |
| θ_s | - odklon kuta, ° |
| λ | - valna duljina, nm |
| π | - matematička konstanta, $\pi = 3,14159$ |
| ρ | - gustoća, gcm^{-3} |
| σ | - naprezanje, Pa |
| σ_0 | - početno naprezanje, Pa |
| ω | - kutna frekvencija, $rads^{-1}$ |

Popis kratica

| | |
|-----|--------------------------------------------------------|
| BSE | - raspršeni elektroni (elektroni povratnog raspršenja) |
| DC | - istosmjerna struja |
| DMA | - dinamičko mehanička analiza |
| DSC | - diferencijalna pretražna kalorimetrija |
| DTA | - diferencijalna toplinska analiza |
| EDS | - energetska disperzijski spektrometar |
| EIS | - elektrokemijska impedancijska spektroskopija |
| OM | - optička mikroskopija |
| SE | - sekundarni elektroni |
| SEM | - pretražna elektronska mikroskopija |
| SMA | - slitina s prisjetljivošću oblika |
| TEM | - transmisijska elektronska mikroskopija |
| TGA | - termogravimetrijska analiza |
| XRD | - rendgenska fazna analiza |
| ZKE | - zasićena kalomel elektroda |

POPIS SLIKA

- Slika 1. Podjela materijala s prisjetljivošću oblika
- Slika 2. Shematski prikaz šest faznih transformacija slitina s prisjetljivošću oblika; A – austenit, TM – samoprilagođavajući martenzit, DM – naprezanjem inducirani martenzit, DM_k – naprezanjem inducirani martenzit (varijanta k) i DM_l – naprezanjem inducirani martenzit (varijanta l)
- Slika 3. Shematski prikaz temperaturne histereze i karakterističnih temperatura martenzitne transformacije
- Slika 4. Shematski prikaz slobodne energije austenitne i martenzitne faze te njihova ovisnost o M_s i A_s temperaturi. ΔT_s je pothlađenje potrebno za transformaciju
- Slika 5. Shematski prikaz kristala β faze (a), spontano nastali martenzit, dvojnikovanje A, B, C i D varijanti nakon hlađenja i transformacije u martenzit (b), varijanta A je dominantna nakon podvrgavanja naprezanju (c)
- Slika 6. Dijagram naprezanje – deformacija slitine s prisjetljivošću oblika (a) i shematski prikaz pseudoelastičnosti (b); 1 i 3 prikazuju početni oblik slitine, a 2 prikazuje oblik slitine nakon deformacije
- Slika 7. Dijagram naprezanje – deformacija za slitinu s prisjetljivošću oblika (a) i shematski prikaz jednosmjernog efekta prisjetljivosti oblika (b); 1 i 4 prikazuju originalni oblik slitine, 2 prikazuje oblik nakon hlađenja, a 3 prikazuje oblik slitine nakon naprezanja
- Slika 8. Shematski prikaz mjerenja efekta prisjetljivosti oblika
- Slika 9. Promjena oporavka oblika (η) ovisno o broju ciklusa deformacije i oporavka
- Slika 10. Shematski prikaz dvosmjernog efekta prisjetljivosti oblika
- Slika 11. Tijek deformacije tijekom treninga i tijekom slobodnih toplinskih ciklusa
- Slika 12. Shematski prikaz područja efekta prisjetljivosti oblika i superelastičnosti u ovisnosti o temperaturi i naprezanju
- Slika 13. SMA faze i kristalne strukture
- Slika 14. Ternarni dijagram CuZnAl slitine – vertikalni presjek kod 6 mas. % Al
- Slika 15. Shematski fazni dijagram CuAlNi slitine (temperatura u odnosu na naprezanje)
- Slika 16. Ternarni fazni dijagrami CuAlNi slitine: vertikalni presjek kod 3 mas.% Ni (a) i vertikalni presjek kod 14 mas.% Al (b)
- Slika 17. Ravnotežni dijagram za CuAl i CuAlNi slitinu s 4 % Ni
- Slika 18. Poprečni (a) i uzdužni (b) presjek štapa CuAlNi slitine nakon kontinuiranog

lijevanja

- Slika 19. SEM mikrografije CuAlNi slitine s prisjetljivošću oblika pri različitim povećanjima
- Slika 20. Promjena temperatura faznih transformacija CuAlNi slitine u ovisnosti o temperaturi starenja
- Slika 21. Utjecaj temperature toplinske obrade na mehanička svojstva CuAlNi slitine
- Slika 22. Shematski prikaz „melt spinning“ tehnike („Free Jet Melt Spinner“)
- Slika 23. Primjeri primjene slitina s prisjetljivošću oblika
- Slika 24. Shematski prikaz lijevanja slitine CuAlNi tehnologijom vertikalnog lijevanja
- Slika 25. Fotografski snimak unutrašnjosti vakuum peći (a), ulaganja materijala u peć (b), lijevanja štapa CuAlNi slitine (c) i štapova CuAlNi slitine dobivenih nakon lijevanja (d)
- Slika 26. Shematski prikaz provedenog postupka toplinske obrade CuAlNi slitine s prisjetljivošću oblika
- Slika 27. Fotografija uzorka pripremljenog za mikrostrukturnu analizu
- Slika 28. Fotografija optičkog mikroskopa Olympus GX 51 (a), pretražnog elektronskog mikroskopa TESCAN VEGA TS 5136 MM (b) i pretražnog elektronskog mikroskopa JEOL JSM-5610 (c)
- Slika 29. Fotografija difraktometra Shimadzu XRD-6000
- Slika 30. Shematski prikaz optičkog mikroskopa; 1- okular, 2- tubus, 3- objektiv, 4- stolić, 5- kondenzor, 6- dijafragma, 7- Zrcalo
- Slika 31. Shematski prikaz signala i područja informacija kod djelovanja elektronskog snopa s uzorkom
- Slika 32. Shematski prikaz pretražnog elektronskog mikroskopa: a) nastanak elektronskog snopa i fokusiranje u točku na površini uzorka; b) pojačavanje detektiranih signala za različite analize
- Slika 33. Transmisijski elektronski mikroskop, presjek uređaja (lijevo); put elektronskog snopa (desno): 1- elektronski top, 2- kondenzorske leće, 3- zapornica za umetanje uzoraka, 4- leća objektivna, 5- projektorska leća, 6- kamera, 7- fluorescentni zaslon, 8- elektronski sklop
- Slika 34. Shematski prikaz rendgenske cijevi (a) i difrakcije rendgenskih zraka na mrežnim ravninama kristala
- Slika 35. Shematski prikaz ćelije DSC instrumenta na principu toplinskog toka: 1 – peć, 2

– postolje za posudice s ispitivanim i referentnim uzorkom, 3 – termoparovi, T_P – temperatura ispitivanog uzorka, T_R – temperatura referentnog uzorka, ΔT_{PR} – razlika temperatura ispitivanog i referentnog uzorka

- Slika 36. Primjer DSC krivulja CuAlNi slitine
- Slika 37. Fotografija aparature za mjerenje električnog otpora uzoraka
- Slika 38. Shematski prikaz uzorka na nosaču: uzorak (A), jezgra (B), keramička osnova (C), kontakti (D) i Pt-linije (F)
- Slika 39. Shematski prikaz epruvete za mehanička ispitivanja
- Slika 40. Fotografija kidalice Zwick/Roell Z050
- Slika 41. Dijagram sila F - produljenje ΔL
- Slika 42. Dijagram naprezanje σ - istezanje ε
- Slika 43. Mjerenje tvrdoće po Vickersu
- Slika 44. Aparatura za provedbu elektrokemijskih mjerenja
- Slika 45. Određivanje polarizacijskog otpora iz nagiba polarizacijske krivulje u blizini korozijskog potencijala
- Slika 46. Tafelova metoda određivanja korozijskih parametara iz polarizacijskih mjerenja
- Slika 47. Nyquistov prikaz za jednostavni elektrokemijski sustav
- Slika 48. Bodeov prikaz za jednostavni elektrokemijski sustav
- Slika 49. Ekvivalentni električni krug za sustav metal/pasivni sloj/otopina
- Slika 50. Optičke mikrografije CuAlNi slitine s prisjetljivošću oblika u lijevanom stanju uz rub uzorka (a) i sredina uzorka (b), povećanje 50x i pri povećanju 200x (c)
- Slika 51. Optičke mikrografije kaljene CuAlNi slitine s prisjetljivošću oblika; 850 °C/60'/H₂O (a), 885 °C/60'/ H₂O (b) i 920 °C/60'/ H₂O (c); povećanje 200x
- Slika 52. Optičke mikrografije CuAlNi slitine s prisjetljivošću oblika nakon kaljenja 850 °C/60'/voda i popuštanja: 150 °C/60'/ H₂O (a), 200 °C/60'/ H₂O (b), 250 °C/60'/ H₂O (c) i 300 °C/60'/ H₂O (d); povećanje 200x
- Slika 53. Optičke mikrografije CuAlNi slitine s prisjetljivošću oblika nakon kaljenja 885 °C/60'/voda i popuštanja: 150 °C/60'/ H₂O (a), 200 °C/60'/ H₂O (b), 250 °C/60'/ H₂O (c) i 300 °C/60'/ H₂O (d); povećanje 200x
- Slika 54. Optičke mikrografije CuAlNi slitine s prisjetljivošću oblika nakon kaljenja 920 °C/60'/voda i popuštanja: 150 °C/60'/ H₂O (a), 200 °C/60'/ H₂O (b), 250 °C/60'/ H₂O (c) i 300 °C/60'/ H₂O (d); povećanje 200x
- Slika 55. SEM mikrografije CuAlNi slitine s prisjetljivošću oblika u lijevanom stanju pri

različitim povećanjima; a – 3000x, b – 5000x

- Slika 56. SEM mikrografija CuAlNi slitine s prisjetljivošću oblika u lijevanom stanju (a) i EDS spektar pozicije 1 (b)
- Slika 57. SEM mikrografije CuAlNi slitine s prisjetljivošću oblika u kaljenom stanju 850 °C/60'/ H₂O (a), 885 °C/60'/ H₂O (b) i 920 °C/60'/ H₂O (c)
- Slika 58. SEM mikrografija CuAlNi slitine s prisjetljivošću oblika u kaljenom stanju 850 °C/60'/H₂O (a) i EDS spektar pozicije 1 (b)
- Slika 59. SEM mikrografije CuAlNi slitine s prisjetljivošću oblika u lijevanom (a) i kaljenom stanju 850 °C/60'/ H₂O (b), pri velikim povećanjima 260 000x (a) i 240 000x (b)
- Slika 60. SEM mikrografije CuAlNi slitine s prisjetljivošću oblika nakon kaljenja 850 °C/60'/ H₂O i popuštanja: 150 °C/60'/ H₂O (a), 200 °C/60'/ H₂O (b), 250 °C/60'/ H₂O (c) i 300 °C/60'/ H₂O (d)
- Slika 61. SEM mikrografija CuAlNi slitine s prisjetljivošću oblika nakon kaljenja 850 °C/60'/H₂O (a) i popuštanja 300 °C/60'/H₂O i EDS spektar pozicije 1 (b)
- Slika 62. SEM mikrografije CuAlNi slitine s prisjetljivošću oblika nakon kaljenja 885 °C/60'/H₂O i popuštanja: 150 °C/60'/ H₂O (a), 200 °C/60'/ H₂O (b), 250 °C/60'/ H₂O (c) i 300 °C/60'/ H₂O (d)
- Slika 63. SEM mikrografije CuAlNi slitine s prisjetljivošću oblika nakon kaljenja 920 °C/60'/ H₂O i popuštanja: 150 °C/60'/ H₂O (a), 200 °C/60'/ H₂O (b), 250 °C/60'/ H₂O (c) i 300 °C/60'/H₂O (d)
- Slika 64. TEM mikrografije uzorka CuAlNi slitine u lijevanom stanju (a) i kaljenom (920 °C/60'/H₂O) (b), svijetlo polje
- Slika 65. XRD rendgenogrami CuAlNi slitina s prisjetljivošću oblika u lijevanom stanju (a), kaljenom stanju 850 °C/60'/H₂O (b) i popuštenom stanju 300 °C/60'/H₂O (c)
- Slika 66. DSC krivulje CuAlNi slitine nakon lijevanja
- Slika 67. DSC krivulje CuAlNi slitine nakon kaljenja 850 °C/60'/H₂O
- Slika 68. DSC krivulje CuAlNi slitine nakon kaljenja 885 °C/60'/H₂O
- Slika 69. DSC krivulje CuAlNi slitine nakon kaljenja 920 °C/60'/H₂O
- Slika 70. Krivulja zagrijavanja (a) i hlađenja (b) dobivena mjerenjem električnog otpora CuAlNi slitine u lijevanom stanju
- Slika 71. Krivulja zagrijavanja (a) i hlađenja (b) dobivena mjerenjem električnog otpora CuAlNi slitine nakon kaljenja 885 °C/60'/ H₂O

- Slika 72. Krivulja zagrijavanja (a) i hlađenja (b) dobivena mjerenjem električnog otpora CuAlNi slitine nakon kaljenja 885 °C/60'/H₂O i popuštanja 300 °C/60'/ H₂O
- Slika 73. DMA spektar CuAlNi slitine s prisjetljivošću oblika u lijevanom stanju
- Slika 74. DMA spektar CuAlNi slitine s prisjetljivošću oblika nakon kaljenja 885 °/60'/H₂O
- Slika 75. DMA spektar CuAlNi slitine s prisjetljivošću oblika nakon kaljenja 885 °/60'/H₂O i popuštanja 300 °C/60'/H₂O
- Slika 76. Mikrofraktografije CuAlNi slitine nakon kaljenja 850 °C/60'/H₂O; povećanje: a – 35x, b – 5000x
- Slika 77. Mikrofraktografije CuAlNi slitine nakon kaljenja 885 °C/60'/H₂O; povećanje: a – 35x, b – 5000x
- Slika 78. Mikrofraktografije CuAlNi slitine nakon kaljenja 920 °C/60'/H₂O; povećanje: a – 35x, b – 300x
- Slika 79. Mikrofraktografije CuAlNi slitine nakon kaljenja 850 °C/60'/H₂O i popuštanja 150 °C/60'/H₂O; povećanje: a – 35x, b – 5000x
- Slika 80. Mikrofraktografije CuAlNi slitine nakon kaljenja 850 °C/60'/H₂O i popuštanja 300 °C/60'/H₂O; povećanje: a – 35x, b – 300x
- Slika 81. Mikrofraktografije CuAlNi slitine nakon kaljenja 885 °C/60'/H₂O i popuštanja 150 °C/60'/H₂O; povećanje: a – 35x, b – 5000x
- Slika 82. Mikrofraktografije CuAlNi slitine nakon kaljenja 885 °C/60'/H₂O i popuštanja na 300 °C/60'/H₂O; povećanje: a – 35x, b – 500x
- Slika 83. Mikrofraktografije CuAlNi slitine nakon kaljenja 920 °C/60'/H₂O i popuštanja 150 °C/60'/H₂O; povećanje: a – 35x, b – 5000x
- Slika 84. Mikrofraktografije CuAlNi slitine nakon kaljenja 920 °C/60'/H₂O i popuštanja 300 °C/60'/H₂O; povećanje: a – 35x, b – 100x
- Slika 85. Usporedni prikaz linearnih dijelova krivulje linearne polarizacije CuAlNi slitine u lijevanom i kaljenom stanju
- Slika 86. Usporedni prikaz potenciodinamičkih polarizacijskih krivulja CuAlNi slitine u lijevanom i kaljenom stanju
- Slika 87. Nyquistov (a) i Bodeov (b) prikaz za CuAlNi slitinu (lijevano stanje) u 0.9% NaCl otopini pri T = 37 °C i pH = 7,4
- Slika 88. Nyquistov (a) i Bodeov (b) prikaz za toplinski obrađenu CuAlNi slitinu (različita toplinska obrada)

- Slika 89. Vremenska ovisnost potencijala otvorenog strujnog kruga CuAlNi slitine u 0,9 % NaCl otopini pri različitim pH vrijednostima otopine
- Slika 90. Usporedni prikaz linearnih dijelova krivulje linearne polarizacije za toplinski obrađenu CuAlNi slitinu (885 °C/60'/H₂O) pri različitim pH vrijednostima otopine
- Slika 91. Usporedni prikaz potenciodinamičkih polarizacijskih krivulja za toplinski obrađenu CuAlNi slitinu (885 °C/60'/H₂O) pri različitim pH vrijednostima otopine
- Slika 92. Nyquistov (a) i Bodeov (b) prikaz za CuAlNi slitinu kaljeno stanje 885°C/60'/H₂O u 0.9% NaCl otopini pri T = 37 °C i različitim pH vrijednostima otopine
- Slika 93. Vremenska ovisnost potencijala otvorenog strujnog kruga CuAlNi slitine u otopinama s različitom koncentracijom kloridnih iona
- Slika 94. Krivulje linearne polarizacije za CuAlNi slitine u otopinama s različitom koncentracijom kloridnih iona
- Slika 95. Potenciodinamičke polarizacijske krivulje za CuAlNi slitine u otopinama s različitom koncentracijom kloridnih iona
- Slika 96. Nyquistov (a) i Bodeov (b) prikaz impedancijskog spektra za CuAlNi slitinu u otopinama s različitom koncentracijom kloridnih iona
- Slika 97. SEM mikrografija CuAlNi slitine nakon potenciodinamičkih mjerenja – uzorak lijevanog stanja (a), povećani dio ispitan EDS analizom (b) i pripadajući EDS spektar (c)
- Slika 98. SEM mikrografija CuAlNi slitine nakon potenciodinamičkih mjerenja – uzorak kaljen 850 °C/60'/H₂O (a), povećani dio površine uzorka (b), pozicije označene za ispitivanje EDS analizom (c) i pripadajući EDS spektar pozicije 1 (d)
- Slika 99. SEM mikrografija CuAlNi slitine nakon potenciodinamičkih ispitivanja – uzorak kaljen 920 °C/60'/H₂O (a), povećana površina korozijskog produkta (b), pozicije označene za ispitivanje EDS analizom (c) i pripadajući EDS spektar pozicije 1 (d)
- Slika 100. SEM mikrografije korozijskih produkata nakon mjerenja nakon potenciodinamičkog polarizacijskog mjerenja u 0,9 % NaCl otopini pri pH = 7,4 (a), pH = 5,4 (b) i pH = 3,4 (c)
- Slika 101. SEM mikrografija površine uzorka CuAlNi slitine nakon potenciodinamičkog

- polarizacijskog mjerenja u 0,1 % NaCl; a – 500x, b – 1000x
- Slika 102. SEM mikrografije površine uzorka CuAlNi slitine nakon potenciodinamičkog polarizacijskog mjerenja u 1,5 % NaCl otopini nakon ultrazvučnog čišćenja korozijskog produkta; a – 50x, b – 1000x
- Slika 103. SEM mikrografija površine uzorka CuAlNi slitine nakon potenciodinamičkog polarizacijskog mjerenja u 1,5 % NaCl otopini nakon ultrazvučnog čišćenja korozijskog produkta (a) i EDS spektar pozicije 1 s analizom (b)
- Slika 104. Utjecaj toplinske obrade na temperature faznih transformacija CuAlNi slitine nakon lijevanja i kaljenja
- Slika 105. Utjecaj toplinske obrade na temperature faznih transformacija CuAlNi slitine nakon kaljenja 850 °C/60'/H₂O i popuštanja
- Slika 106. Utjecaj toplinske obrade na temperature faznih transformacija CuAlNi slitine nakon kaljenja 885 °C/60'/H₂O i popuštanja
- Slika 107. Utjecaj toplinske obrade na temperature faznih transformacija CuAlNi slitine nakon kaljenja 920 °C/60'/H₂O i popuštanja
- Slika 108. Utjecaj kaljenja i popuštanja na temperature faznih transformacija – ispitivanja provedena metodom mjerenja električnog otpora
- Slika 109. Utjecaj kaljenja na granicu razvlačenja i vlačnu čvrstoću CuAlNi slitine s prisjetljivošću oblika
- Slika 110. Utjecaj temperature popuštanja nakon kaljenja 850 °C/60'/H₂O na granicu razvlačenja i vlačnu čvrstoću CuAlNi slitine s prisjetljivošću oblika
- Slika 111. Utjecaj temperature popuštanja na vlačnu čvrstoću CuAlNi slitine s prisjetljivošću oblika
- Slika 112. Utjecaj temperature kaljenja (a) i popuštanja (b) obrade na istezanje CuAlNi slitine s prisjetljivošću oblika
- Slika 113. Utjecaj temperature kaljenja (a) i popuštanja (b) na tvrdoću CuAlNi slitine s prisjetljivošću oblika
- Slika 114. Utjecaj temperature kaljenja na vrijednosti polarizacijskog otpora
- Slika 115. Utjecaj temperature kaljenja na vrijednost korozijske struje
- Slika 116. Utjecaj temperature kaljenja na brzinu korozije
- Slika 117. Primjenjeni ekvivalentni strujni krug
- Slika 118. Utjecaj pH otopine na vrijednost polarizacijskog otpora
- Slika 119. Utjecaj pH na vrijednost korozijske struje

- Slika 120. Utjecaj pH otopine na brzinu korozije CuAlNi slitine
- Slika 121. Utjecaj koncentracije kloridnih iona na brzinu korozije
- Slika 122. Rezultati XRD analize površinskih korozijskih produkata

POPIS TABLICA

- Tablica 1. Faze prisutne u ravnotežnim dijagramima CuAlNi slitine prikazanim na slici 16
- Tablica 2. Usporedba svojstava CuAlNi slitine u odnosu na NiTi i CuZnAl
- Tablica 3. Oznake uzoraka i pripadajući parametri toplinske obrade ispitivane CuAlNi slitine
- Tablica 4. Najčešći elementi ekvivalentnog strujnog kruga
- Tablica 5. Kemijski sastav pozicija označenih na slici 56a, mas. %
- Tablica 6. Kemijski sastav pozicija označenih na slici 58a, mas. %
- Tablica 7. Kemijski sastav pozicija označenih na slici 61a, mas. %
- Tablica 8. Temperature austenitne i martenzitne transformacije CuAlNi slitine s prisjetljivošću oblika, °C
- Tablica 9. Temperature faznih transformacija dobivenih mjerenjem električnog otpora, °C
- Tablica 10. Mehanička svojstva CuAlNi slitine nakon lijevanja i kaljenja pri različitim temperaturama
- Tablica 11. Mehanička svojstva CuAlNi slitine nakon kaljenja na 850 °C/60'/H₂O i popuštanja pri različitim temperaturama
- Tablica 12. Mehanička svojstva CuAlNi slitine nakon kaljenja na 885 °C/60'/H₂O (uzorak K-2) i 920 °C/60'/H₂O (uzorak K-3) i popuštanja pri različitim temperaturama
- Tablica 13. Tvrdoa uzoraka CuAlNi slitine s prisjetljivošću oblika u lijevanom, kaljenom i popuštenom stanju
- Tablica 14. Korozijski parametri CuAlNi slitine u lijevanom i kaljenom stanju
- Tablica 15. Korozijski parametri za toplinski obrađenu slitinu (885 °C/60'/H₂O) pri različitim pH vrijednostima otopine
- Tablica 16. Korozijski parametri za CuAlNi slitinu u ovisnosti o koncentraciji kloridnih iona
- Tablica 17. Kemijski sastav korozijskog produkta CuAlNi slitine dobiven EDS analizom prije (slika 97) i nakon toplinske obrade (slika 98 i 99), mas.%
- Tablica 18. Impedancijski parametri za CuAlNi slitinu prije i nakon toplinske obrade
- Tablica 19. Impedancijski parametri za CuAlNi slitinu pri različitim pH otopine
- Tablica 20. Impedancijski parametri za CuAlNi slitinu u NaCl otopini pri različitoj koncentraciji kloridnih iona

1. UVOD

Slitine s prisjetljivošću oblika (*engl. shape memory alloy – SMA*) pripadaju skupini funkcionalnih, „pametnih“ materijala s jedinstvenim svojstvom prisjetljivosti oblika. Danas je poznat veliki broj slitina s prisjetljivošću oblika, a njihova podjela ovisna je o kemijskom sastavu (slitine na bazi nikla i titana, slitine na bazi bakra, slitine na bazi željeza, slitine na bazi plemenitih metala itd.).

Termin slitine s prisjetljivošću oblika (SMA) primjenjuje se na grupu metalnih materijala koji pokazuju sposobnost vraćanja u njihovo prethodno definirano stanje ili oblik, pri određenom postupku toplinske obrade. Navedeni materijali mogu se plastično deformirati na relativno niskim temperaturama te nakon izloženosti višim temperaturama, vraćaju se u oblik prije deformacije. Promjena oblika posljedica je austenitno – martenzitne transformacije u strukturi slitine. Cjelokupni ciklus austenitno – martenzitne transformacije karakteriziran je slijedećim temperaturama: A_s – temperatura početka austenitne transformacije, A_f – temperatura završetka austenitne transformacije, M_s – temperatura početka martenzitne transformacije i M_f – temperatura završetka martenzitne transformacije [1-7].

Efekt prisjetljivosti oblika uočio je švedski istraživač Ölander 1932. godine, na slitini zlata i kadmija, kod koje se pokazalo da martenzitna faza može poprimiti oblik koji se s promjenom temperature mijenja. Veća pažnja se počela posvećivati ovoj pojavi kada je otkriven efekt prisjetljivosti oblika u nikal-titan slitini [6, 7].

Nedugo nakon toga dolazi do još većeg zanimanja za istraživanja navedenih slitina. Postoji velik broj slitina koje posjeduju efekt prisjetljivosti oblika:

- slitine na bazi nikla: NiTi (tzv. nitinol), NiMnGa;
- slitine na bazi bakra: Cu-Zn-X (X = Al, Si, Sn, Ga, Mn), Cu-Al-X (X = Ni, Be, Zn, Mn), Cu-Zn-Al-X (X = Ni, Mn);
- slitine na bazi željeza: Fe-Mn, FePt, FeMnSi, FeCoNiTi itd;
- slitine na bazi plemenitih metala: AuCd, AuAg, PtAl, PtTi, PtGa;
- tzv. „egzotične“ slitine: InTe, InCd, VNb [8].

Slitina NiTi, kao najpoznatija slitina s prisjetljivošću oblika, ima široku primjenu u strojarскоj industriji, elektroničkoj industriji, svemirskoj industriji i medicini zbog povoljnih termomehaničkih i termoelektričnih svojstava te biokompatibilnosti [2, 9, 10].

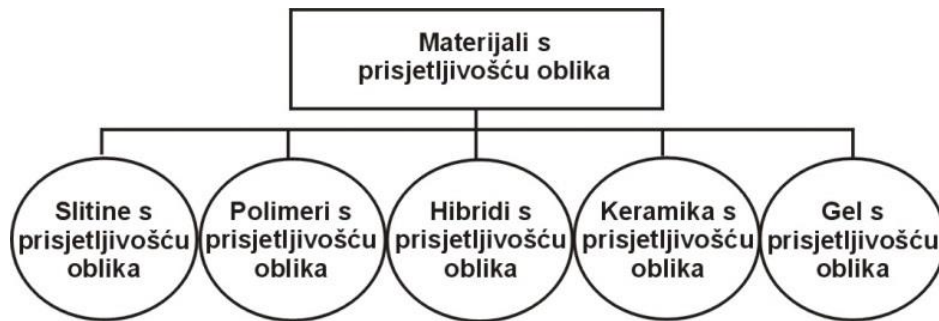
Slitine na bazi bakra komercijalno su privlačne za primjenu prvenstveno kao zamjena za skupe NiTi slitine u nemedicinskim uvjetima primjene [11]. Međutim, ograničavajući faktor za industrijsku primjenu slitine s prisjetljivošću oblika na bazi bakra je niska toplinska stabilnost, krhkost i nezadovoljavajuća čvrstoća [12].

Osnovna prednost CuAlNi slitina pred ostalim slitinama s prisjetljivošću oblika je niska cijena te mogućnost primjene na višim temperaturama (do 200 °C). S druge strane, njena praktična primjena je ograničena zbog teške obradljivosti i sklonosti krhkom lomu po granici zrna [12-17]. Međutim, postoji niz prednosti CuAlNi slitine u odnosu na NiTi slitinu s prisjetljivošću oblika: lakše taljenje, lijevanje i kontrola kemijskog sastava, veći Youngov modul elastičnosti, viša radna temperatura i što je najvažnije bolja stabilnost dvosmjernog efekta prisjetljivosti oblika [9, 13, 18].

Cilj doktorskog rada je bio utvrđivanje utjecaja toplinske obrade na mikrostrukturna, mehanička i fizikalna svojstva istraživane slitine pomoću korelacije između sastava, procesnih parametara, mikrostrukture i funkcionalnih svojstava.

2. TEORIJSKI DIO

Poznati su brojni materijali koji imaju svojstvo prisjetljivosti oblika (slika 1), a među njima su najpoznatije slitine s prisjetljivošću oblika.



Slika 1. Podjela materijala s prisjetljivošću oblika [19]

Budući da slitine s prisjetljivošću oblika spadaju u kategoriju tzv. "prilagodljivih" materijala, iznimno su zanimljive za industriju. One ne samo da su korisne kao konstrukcijski elementi, sa zadovoljavajućim mehaničkim svojstvima, nego su sposobne za ispunjavanje odgovarajućih uvjeta pri radu npr. poput senzora ili aktuatora.

SMA se široko koriste u slijedećim područjima:

- biomedicinska industrija: SMA slitine se koriste za implantate, proteze ili stentove;
- aeronautika: filteri za štetne frekvencije, smanjenje šuma (npr. kod Boeing-a);
- svemirska industrija: koriste se pri funkciji razmještaja antena;
- urarska industrija: umetanje SMA opruge u mehanizam sata;
- nuklearna industrija: za cijevi [20].

Postoje različite slitine koje pokazuju efekt prisjetljivosti oblika, npr. Au-Cd, In-Tl, Au-Cu, Fe-Pd, Fe-Pt, i druge, ali se vrlo mali broj tih slitina industrijski koristi, prvenstveno zbog troškova (cijene) ili njihovih nepovoljnih svojstava.

U određenim područjima primjene najčešće se koriste samo dvije kategorije slitina s prisjetljivošću oblika:

- slitine na bazi nikla koje uključuju prvenstveno NiTi binarnu slitinu ili uz dodatak trećeg elementa poput bakra, željeza ili elemenata kao što su Pd ili Hf, te
- slitine na bazi bakra koje uključuju Cu-Zn, Cu-Al, Cu-Sn, Cu-Zn-Al, Cu-Al-Ni, Cu-Al-Be i Cu-Al-Mn [20].

Svojstva slitina s prisjetljivošću oblika na bazi bakra iznimno su bitna za njenu primjenu, a pri tome se misli prvenstveno na svojstva značajna za prisjetljivost oblika (pseudoelastičnost i efekt prisjetljivosti oblika), toplinska i električna svojstva, te funkcionalna svojstva. Sva navedena svojstva uvelike ovise o kemijskom sastavu, postupku pripreme i proizvodnje slitine, mikrostrukтури, veličini zrna, temperaturi faznih transformacija, prirodi martenzitne transformacije itd.

2.1. Razvoj slitina s prisjetljivošću oblika

Prvi koraci prema otkriću efekta prisjetljivosti oblika dogodili su se tridesetih godina 20. stoljeća (1930.-tih godina). Prema Otsuki i Waymanu [6], A. Ölander je 1932. godine otkrio pseudoelastično ponašanje AuCd slitine. U literaturi [21] navedeno je da su Greninger i Mooradian (1938. godine) uočili nastanak i nestanak martenzitne faze pri snižavanju i porastu temperature kod Cu-Zn legure što je detaljnije objašnjeno desetljeće kasnije na istraživanjima provedenim na slitinama CuZn i CuAl, te također na slitini AuCd.

Nikal-titan slitine su razvijene 1962. godine, kada su, prema Osuki i Waymanu [6] William J. Buehler i suradnici u laboratoriju *United States Naval Ordnance Laboratory* uočili efekt prisjetljivosti oblika. Slitina je komercijalizirana pod trgovačkim imenom Nitinol (što je skraćenica za Ni-Ti Naval Ordnance Laboratory). Njihova izvanredna svojstva otkrivena su sasvim slučajno [22].

Jedan od suradnika Buehlera, dr. David S. Muzzey, odlučio je vidjeti što će se dogoditi ako se NiTi uzorak izloži toplini, te je uočio da se uzorak vratio natrag u svoj prvobitni oblik. Buehler je povezo ovakvo djelovanje s ponašanjem koje je i ranije uočio na istoj slitini. Nakon ovih zapažanja na NiTi slitini povećao se interes za razvoj proizvoda baziranih na slitinama s prisjetljivošću oblika [21].

Do 1953. godine termoelastična martenzitna transformacija uočena je i u nekim drugim slitinama, ali tada još one nisu pronašle svoju praktičnu primjenu [23].

Postoje i feromagnetske slitine s prisjetljivošću oblika (FSMA), koje mijenjaju oblik pod jakim djelovanjem magnetskog polja. One se uglavnom koriste kada je potreban puno brži i učinkovitiji odgovor slitine u odnosu na slitine koje mijenjaju oblik djelovanjem promjene temperature.

Uz navedene slitine, razvijeni su i polimeri s prisjetljivošću oblika koji su postali poznati na tržištu u kasnim 1990-tim godinama [23].

2.2. Martenzitna transformacija

Ključna transformacija odgovorna za ponašanje slitina s prisjetljivošću oblika je martenzitna transformacija. Martenzitna transformacija je povratni kristalografski reorijentacijski proces između dvije stabilne faze. Transformacija nastaje kada slobodna energija martenzita postaje manja od slobodne energije austenita pri temperaturi ispod kritične temperature T_0 , koja predstavlja temperaturu termodinamičke ravnoteže pri kojoj su slobodne energije obaju faza jednake [6, 7].

Ponašanje slitina s prisjetljivošću oblika mnogo je kompleksnije od uobičajenih materijala. Njihova upotreba zahtjeva jedinstvena svojstva, a to su pseudoelastičnost i efekt prisjetljivosti oblika koja su posljedica fazne transformacije austenita u martenzit [1-5, 9, 16].

Dvije faze najznačajnije za slitine s prisjetljivošću oblika su: austenit – A (stabilan na višim temperaturama) i martenzit – M (stabilan na nižim temperaturama). Navedene faze razlikuju se u kristalnim strukturama. U odnosu na kristalno zrno austenitne faze moguće je nastajanje 6 grupa martenzitnih pločica s po 4 međusobno različite orijentacije martenzita, tj. ukupno su moguće 24 varijante martenzita. Morfologija martenzita može biti samoprilagođavajuća ili naprežanjem inducirana, a martenzitna faza nastaje u obliku tankih pločica, iglica ili letvica s dobro definiranom kristalnom orijentacijom u odnosu na kristal početne austenitne faze [24].

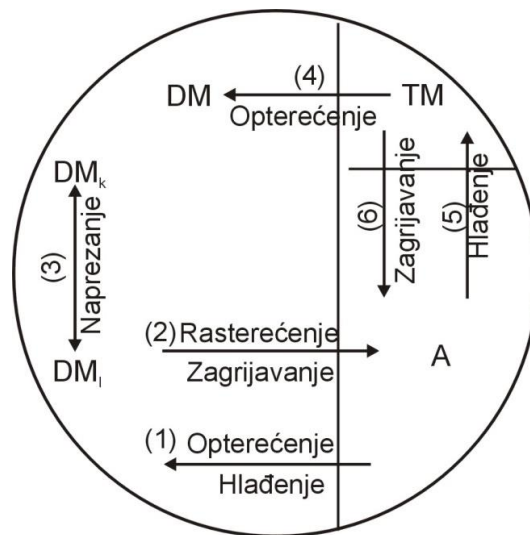
Za samoprilagođavajuću morfologiju martenzita potrebni su slijedeći uvjeti:

- geometrijski (prisutnost najmanje dvije varijante martenzita),
- makroskopski (komponente deformacije osnove slitine svesti na minimum) i
- mikroskopski (nastajanje kristalografski povoljnih, koherentnih ravnina između martenzitnih varijanti) [2].

Austenit i samoprilagođavajući martenzit mogu koegzistirati tijekom toplinskih ciklusa bez naprežanja. Veze između austenita, samoprilagođavajućeg martenzita i martenzita induciranog naprežanjem i šest mogućih transformacija između njih su (slika 2):

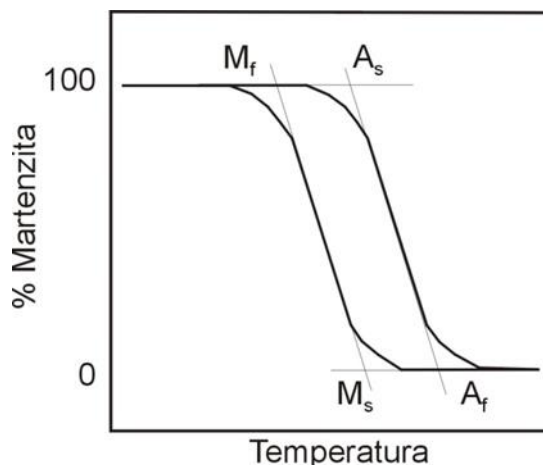
1. Austenit se transformira u naprežanjem induciran martenzit pod djelovanjem naprežanja ($A \rightarrow DM$).
2. Naprežanjem induciran martenzit se transformira povratno u austenit nakon rasterećenja na visokim temperaturama ($DM \rightarrow A$).
3. Naprežanjem induciran martenzit (varijanta k) transformira se u drugi naprežanjem induciran martenzit (varijanta l) pri naprežanju ($DM_k \rightarrow DM_l$).

4. Samoprilagođavajući martenzitet transformira se u naprežanjem inducirani martenzitet pri određenom naprežanju (TM→DM).
 5. Austenit se transformira u naprežanjem inducirani martenzitet pri naprežanju (A→DM).
 6. Samoprilagođavajući martenzitet se transformira u austenit pri zagrijavanju (TM→A)
- [25].



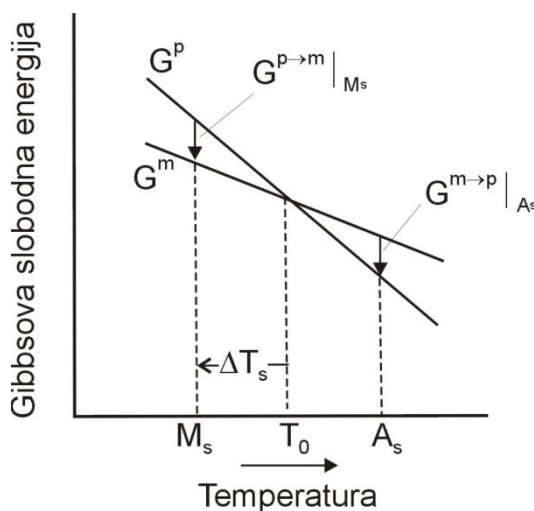
Slika 2. Shematski prikaz šest faznih transformacija slitina s prisjetljivošću oblika; A – austenit, TM – samoprilagođavajući martenzitet, DM – naprežanjem inducirani martenzitet, DM_k – naprežanjem inducirani martenzitet (varijanta k) i DM_l – naprežanjem inducirani martenzitet (varijanta l) [25]

Cjelokupni ciklus transformacije karakteriziran je A_s , A_f , M_s i M_f temperaturama. Temperature A_s i A_f označavaju temperature početka i završetka nastajanja austenita, a M_s i M_f temperature početka i završetka nastajanja martenzita. Tijekom transformacije iz A→M i iz M→A dolazi do pojave temperaturne histereze, jer se transformacije koje se odvijaju zagrijavanjem i hlađenjem slitine ne odvijaju na istim temperaturama (slika 3) [26].



Slika 3. Shematski prikaz temperaturne histereze i karakterističnih temperatura martenzitne transformacije [26]

Poznato je da transformacija nastaje kada slobodna energija martenzita postaje manja od slobodne energije austenita pri temperaturi ispod kritične temperature (T_0) (slika 4). Međutim, martenzit ne nastaje točno na temperaturi T_0 , ako nije na slitinu primjenjeno naprezanje, nego na temperaturi M_s (temperatura početka stvaranja martenzita) koja je niža od T_0 . Promjena slobodne energije $\Delta G^{p \rightarrow m} = G^m - G^p$ predstavlja pokretačku snagu za nukleaciju martenzita, dok su G^m i G^p Gibbsove slobodne energije za martenzitnu i austenitnu fazu. Kada se slitina zagrijava iz područja martenzitne faze, ne primjenjujući naprezanje, povratna transformacija (martenzit \rightarrow austenit) započinje pri A_s temperaturi, koja je viša od T_0 . Prema literaturnim podacima [6, 7, 27] kritična temperatura (T_0) može se prikazati kao $T_0 = (M_s + A_s)/2$.

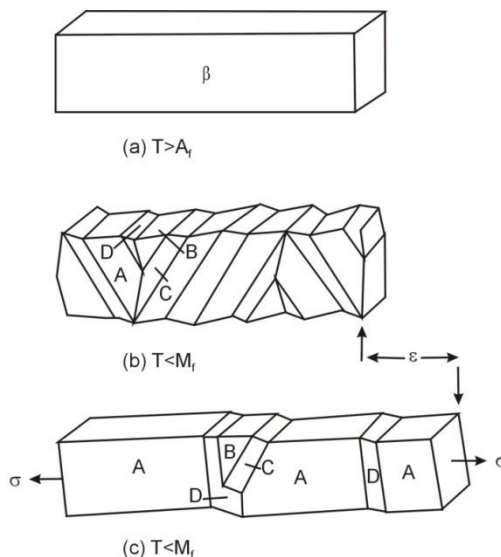


Slika 4. Shematski prikaz slobodne energije austenitne i martenzitne faze te njihova ovisnost o M_s i A_s temperaturi. ΔT_s je pothlađenje potrebno za transformaciju [6, 7]

Za slitine s prisjetljivošću oblika temperature faznih transformacija (M_s , M_f , A_s , A_f) te razlike M_s - M_f i A_f - A_s vrlo su važni čimbenici za karakterizaciju ponašanja slitine. Temperature faznih transformacija najviše ovise o kemijskom sastavu i procesu proizvodnje slitine. Međutim, mikrostrukturni defekti, stupanj uređenja osnovne faze i veličina zrna osnovne faze također mogu promijeniti temperature faznih transformacija [27]. Osnovni faktori koji utječu na temperaturu transformacija slitine s prisjetljivošću oblika su kemijski sastav slitine, te postupak toplinske obrade, brzina hlađenja, veličina zrna i broj transformacijskih ciklusa [6].

Tijekom fazne transformacije mijenja se nekoliko fizikalnih svojstava materijala. Primjerice latentna toplina transformacije ovisi o smjeru transformacije (energija se dovodi ili oslobađa). Transformacija austenita u martenzit povezana je s oslobađanjem topline (egzotermna fazna transformacija). Povratna transformacija martenzita u austenit je povezana s dovodenjem energije za odvijanje reakcije (endotermna fazna transformacija).

Kada slitina s prisjetljivošću oblika prolazi kroz faznu transformaciju, ona se transformira iz faze visoke uređenosti (austenitne faze) u fazu niske uređenosti (martenzitnu fazu). Početna faza je austenitna β faza (slika 5a). U izostanku primjenjenog naprezanja pločice martenzita nastaju spontano, dvojniskovanjem ili klizanjem (slika 5b), pri čemu nema promjene oblika. Pri mehaničkom opterećenju martenzitne pločice se reorijentiraju (slika 5c), te nastaje makroskopski gledano neelastično istežanje gdje je dominantna varijanta A martenzita nastala u smjeru primjenjenog naprezanja. Nakon zagrijavanja iznad određene temperature, odvija se transformacija martenzita u austenit te dolazi do nestanka deformacije [1, 5, 24].



Slika 5. Shematski prikaz kristala β faze (a), spontano nastali martenzit, dvojnikanje A, B, C i D varijanti nakon hlađenja i transformacije u martenzit (b), varijanta A je dominantna nakon podvrgavanja napreznju (c) [1, 5]

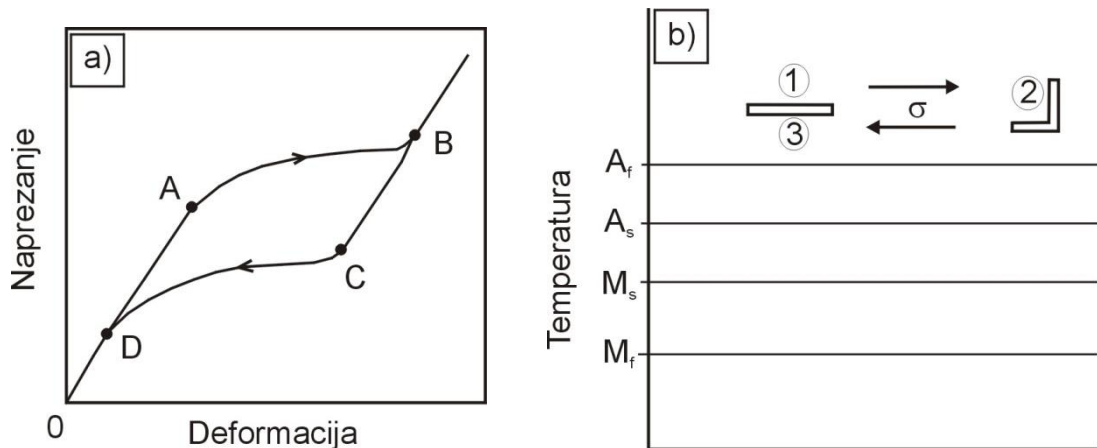
2.3. Termomehaničko ponašanje slitina s prisjetljivošću oblika

Slitine s prisjetljivošću oblika karakterizira nekoliko specifičnih pojava poput pseudoelastičnosti, superelastičnosti, efekta prisjetljivosti oblika i tzv. „rubber – like“ ponašanja [6, 7, 27]. Dva su najvažnija oblika termomehaničkog ponašanja slitina s prisjetljivošću oblika – pseudoelastičnost i efekt prisjetljivosti oblika.

2.3.1. Pseudoelastičnost

Pseudoelastičnost je pojava nastajanja martenzitne faze primjenom termomehaničkog opterećenja tijekom kojeg iz austenitne faze nastaje napreznjem inducirani martenzit pri konstantnoj temperaturi. Proces je povezan sa znatnom neelastičnom deformacijom, koja nestaje nakon rasterećenja, odnosno martenzitno - austenitne transformacije.

Pseudoelastičnost se odvija na temperaturama iznad A_f temperature, tj. u području gdje je austenitna faza stabilna. Mehaničkim ispitivanjem na konstantnoj temperaturi iznad A_f dobiva se dijagram *napreznje – deformacija* koji prikazuje makroskopsko ponašanje pseudoelastičnosti kod slitina s prisjetljivošću oblika (slika 6) [3].



Slika 6. Dijagram naprezanje – deformacija slitine s prisjetljivošću oblika (a) i shematski prikaz pseudoelastičnosti (b); 1 i 3 prikazuju početni oblik slitine, a 2 prikazuje oblik slitine nakon deformacije [3]

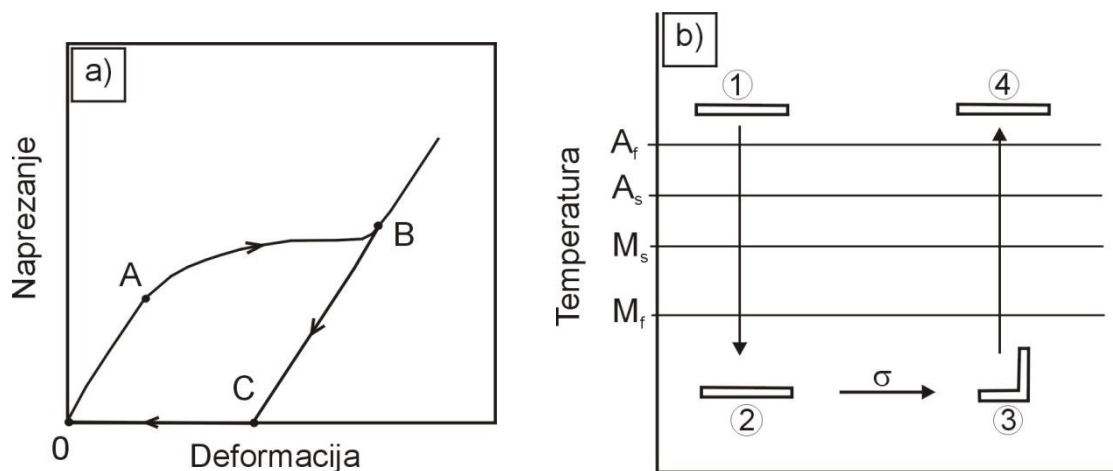
Tijekom mehaničkog ispitivanja u uzorku se javlja elastična deformacija dok se ne dostigne kritična vrijednost do točke A. Tada se odvija martenzitna transformacija (austenit → martenzit), tj. povećava se udio martenzita, te se transformacija završava u točki B. U točki B mikrostruktura se u potpunosti sastoji od martenzita induciranog naprezanjem. Tijekom procesa rasterećenja, slitina se elastično oporavlja (B → C). Od točke C → D mikrostruktura slitine transformira se iz martenzita u austenit. Kada je proces ispitivanja gotov slitina nema zaostalog istežanja [1, 3, 5].

2.3.2. Efekt prisjetljivosti oblika

Drugi oblik termomehaničkog ponašanja slitina s prisjetljivošću oblika je efekt prisjetljivosti oblika. Termin efekt prisjetljivosti oblika u početku je korišten za pojavu oporavka oblika koji je primjećen u nekim slitinama. U svim materijalima s prisjetljivošću oblika trenutni oblik dobiva se određenim postupkom, tj. toplinskom ili termomehaničkom obradom (tzv. „treening“ ili programiranje slitine). Najpoznatija metoda programiranja je deformiranje na povišenim temperaturama, iznad A_f temperature, zatim hlađenje na sobnu temperaturu pri čemu je slitina konstantno podvrgnuta naprezanju [27, 28].

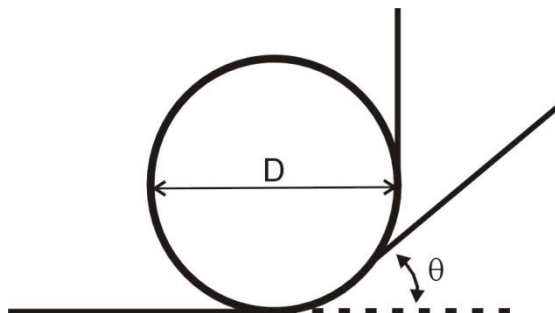
2.3.2.1. Jednosmjerni efekt prisjetljivosti oblika

Kada se uzorak podvrgne mehaničkom opterećenju, naprezanje dosegne kritičnu vrijednost do točke A (slika 7). Tada započinje transformacija samoprilagodavajućeg martenzita u deformacijski inducirani martenzit, te završava u točki B. Kada proces opterećenje – rasterećenje završi slitina zadržava određeno istežanje, tj. određeni oblik (točka C). To zaostalo istežanje može se oporaviti zagrijavanjem slitine te se inducira povratna fazna transformacija. Ovaj efekt je poznat i kao jednosmjerni efekt prisjetljivosti oblika [3].



Slika 7. Dijagram naprezanje – deformacija za slitinu s prisjetljivošću oblika (a) i shematski prikaz jednosmjernog efekta prisjetljivosti oblika (b); 1 i 4 prikazuju originalni oblik slitine, 2 prikazuje oblik nakon hlađenja, a 3 prikazuje oblik slitine nakon naprežanja [3]

U literaturi [29, 30] je navedeno da se mjerenje jednosmjernog efekta prisjetljivosti oblika može provesti na traci ili žici slitine s prisjetljivošću oblika koja se savije za 90° oko cilindra promjera D (slika 8).



Slika 8. Shematski prikaz mjerenja efekta prisjetljivosti oblika [30]

Za mjerenje oporavka, kao pokazatelja efekta prisjetljivosti oblika, savijeni uzorak se zagrijava u uljnoj kupki na 250°C. Istezanje (ε) i elastična deformacija (η) izračunaju se prema jednadžbama:

$$\varepsilon = \left(\frac{d_u}{D+d_u} \right) \cdot 100\% \quad (1)$$

$$\eta = \left(\frac{90^\circ - \theta_s}{90^\circ} \right) \cdot 100\% \quad (2)$$

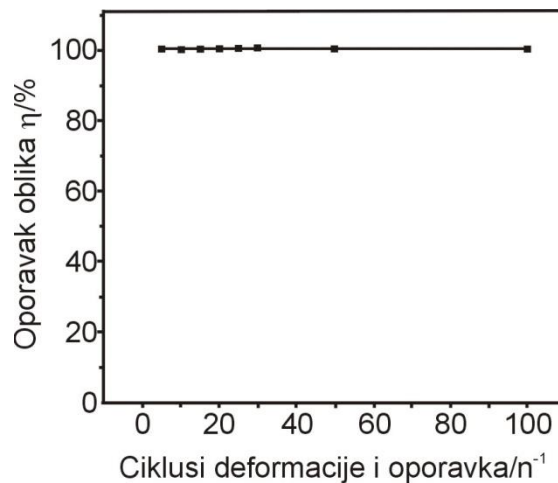
gdje su:

θ_s - odklon kuta, °

d_u - debljina uzorka, mm i

D - promjer cilindra, mm, koji se koristi za test savijanja.

Z. Li i suradnici [29] su navedenom metodom proučavali efekt prisjetljivosti oblika na CuAlNiMn slitini dimenzija 20×2×0,5 mm koja je bila homogenizirana na 850°C/10 minuta te hlađena u vodi. Nakon savijanja trake za 90° slitina je stavljena u kipuću vodu u trajanju od 40 sekundi i zatim je izmjerena kut θ_s . Uočeno je da i nakon 100 ciklusa deformacije i oporavka, oporavak oblika η iznosi 100% (slika 9).

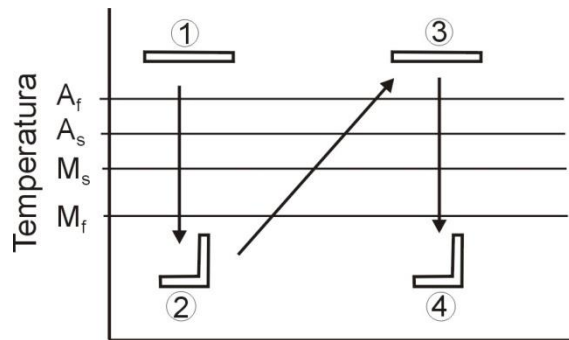


Slika 9. Promjena oporavka oblika (η) ovisno o broju ciklusa deformacije i oporavka [29]

2.3.2.2. Dvosmjerni efekt prisjetljivosti oblika

Kod jednosmjernog efekta prisjetljivosti oblika slitina „zapamti“ samo oblik austenitne faze [6]. Dvosmjerni efekt prisjetljivosti oblika omogućuje da slitina mijenja svoj oblik tijekom toplinskih ciklusa (zagrijavanja i hlađenja), između visokotemperaturnog i niskotemperaturnog oblika (slika 10). Unutarnje elastično naprezanje je pokretačka sila

niskotemperaturnog oblika. Kako bi slitina mogla „zapamtiti“ oba oblika slitinu je potrebno „naučiti“ željeni oblik, koji se postiže tzv. „trenomom“ slitine [3].

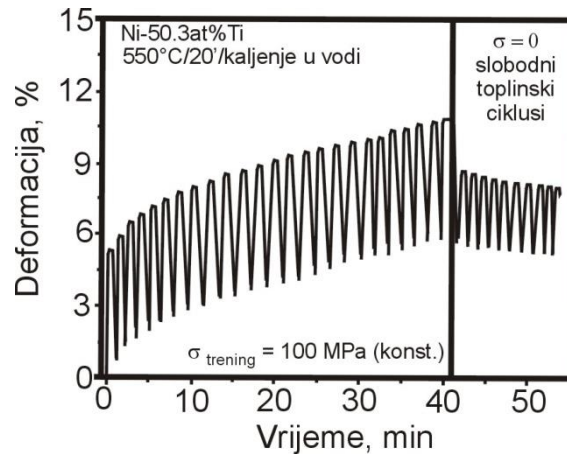


Slika 10. Shematski prikaz dvosmjernog efekta prisjetljivosti oblika [3]

Međutim, problem se javlja kada se slitina s prisjetljivošću oblika s dvosmjernim efektom podvrgne vrlo malom stupnju naprezanja. Rezultat toga je značajno pogoršanje dvosmjernog efekta prisjetljivosti oblika. Stoga je jednosmjerni efekt prisjetljivosti oblika još uvijek najkorišteniji efekt [28].

Dvosmjerni efekt prisjetljivosti oblika slitine može se dobiti na dva načina. Prvi način je termomehaničko cikliranje (tzv. trening) gdje slitina „pamti“ oblik visokotemperaturne i niskotemperaturne faze, te promjenom temperature dolazi do promjene oblika. Drugi oblik je stabilizacija naprezanjem inducirano martenzita (metoda „treninga“ u jednom ciklusu), gdje se prate precipitati γ faze i deformacijsko polje koje nastaje/nestaje oko njih tijekom promjene temperature [31, 32].

A. C. Kneissl i suradnici [33] proveli su „trening“ na trima različitim slitinama (NiTi, NiTiW i CuAlNi slitini) u obliku žice. Na slici 11 je vidljivo malo plastično (ireverzibilno) istežanje koje se inducira tijekom postupka zagrijavanja i hlađenja (25 ciklusa) pri konstantnom opterećenju od 100 MPa. Zaključeno je da najveći dvosmjerni efekt prisjetljivosti oblika ima NiTi slitina u zakaljenom stanju (2,9 %). Dodatak volframa NiTi slitini značajno smanjuje dvosmjerni efekt prisjetljivosti oblika (0,9 %). Dvosmjerni efekt prisjetljivosti oblika CuAlNi slitina iznosio je 1,5 % te se može smatrati da je slitina vrlo stabilna i u tom pogledu se može dugotrajno primjeniti [33].



Slika 11. Tijek deformacije tijekom treninga i tijekom slobodnih toplinskih ciklusa [33]

Drugi način dobivanja dvosmjernog efekta prisjetljivosti oblika je stabilizacija naprezanjem inducirano martenzita. Naprezanje kojim je podvrgnuta slitina uzrokuje usmjereni i orijentirani rast precipitata γ faze u β osnovi. Asimetrični rast martenzitne faze potpomaže nastajanju dvosmjernog efekta prisjetljivosti oblika bez prethodnog klasičnog procesa „treniranja“ slitine. X. M. Zhang i suradnici [31] su u CuZnAl slitini utvrdili postojanje velikog polja deformacije oko eliptičnih precipitata γ faze u β fazi te precipitate γ faze okruglog oblika u martenzitu. Općenito se smatra da orijentirani precipitati γ faze u β fazi doprinose nastanku elastičnog deformacijskog polja u martenzitnim iglicama te poboljšavaju dvosmjerni efekt prisjetljivosti oblika [31, 32].

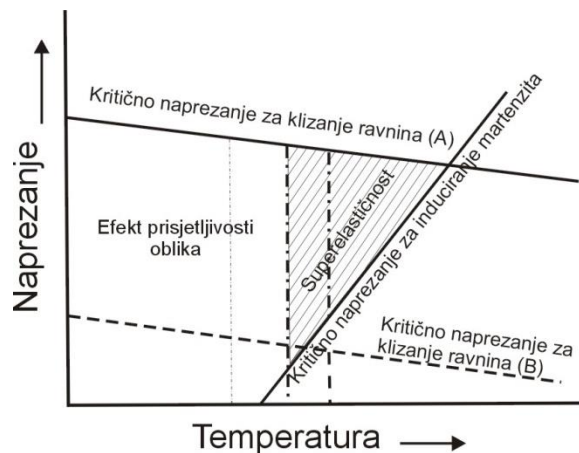
2.3.2.3. Višestruki efekt prisjetljivosti oblika

Razvojem slitina s prisjetljivošću oblika došlo je i do razvoja višestrukog efekta prisjetljivosti oblika. Ovaj efekt se odnosi na pojavu da nakon programiranja materijal s prisjetljivošću oblika ima jedan ili više međublika tijekom oporavka od trenutnog do polaznog oblika. Kasnije je dokazano da je višestruki efekt svojstvo svih polimera s prisjetljivošću oblika [28].

2.3.3. Superelastičnost, pseudoelastičnost i „rubber – like“ ponašanje slitina s prisjetljivošću oblika

Pseudoelastična deformacija s naprežanjem induciranom transformacijom austenita u martenzit može se okarakterizirati kao superelastičnost. Pseudoelastičnost je elastična deformacija koja nestaje uklanjanjem naprežanja. „Rubber – like“ ponašanje slitine je deformacija martenzita čija je osnova kretanje granica dvojnika koja je veća od stvarne elastične deformacije, ali još uvijek manja od pseudoelastične deformacije [27].

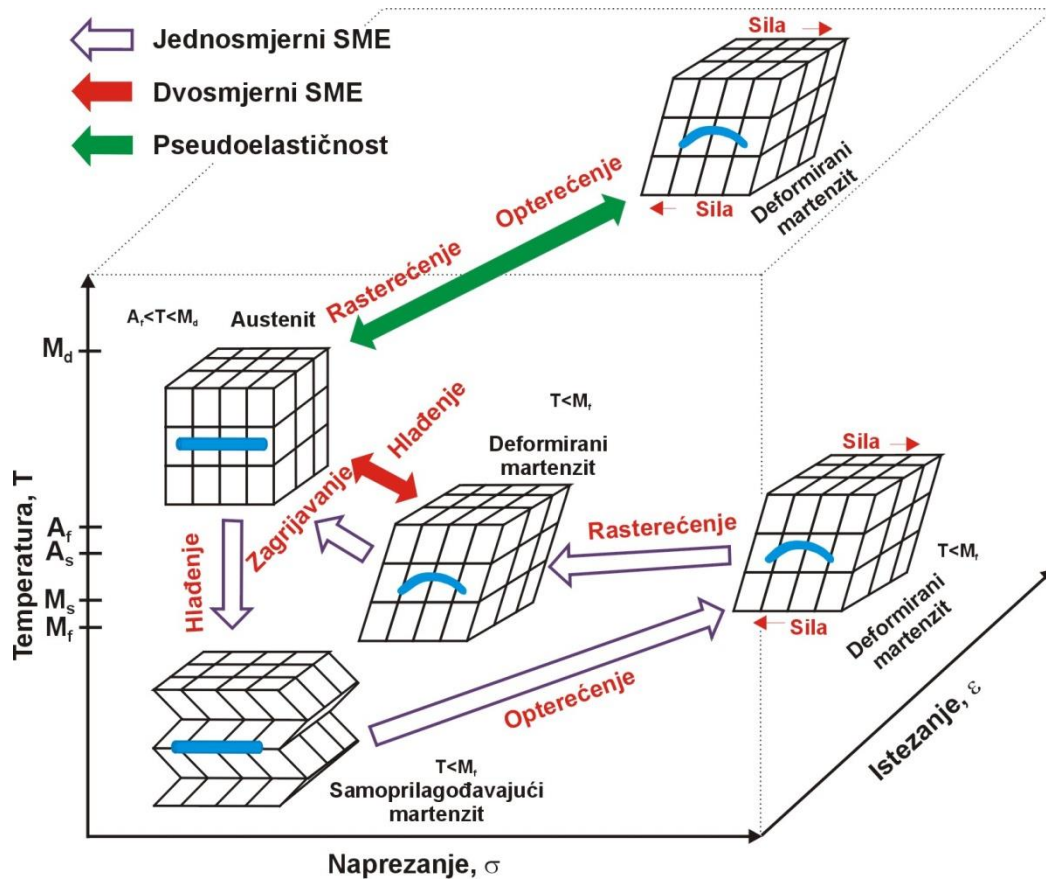
Superelastičnost i efekt prisjetljivosti oblika su uglavnom bili objašnjeni odvojeno, ali su to vrlo usko povezane pojave. Odnos između efekta prisjetljivosti oblika i superelastičnosti prikazan je na slici 12. Efekt prisjetljivosti oblika se javlja na temperaturama ispod A_s , zatim slijedi zagrijavanje iznad A_f , dok se superelastičnost javlja iznad A_f temperature, gdje je martenzit potpuno nestabilan u odsutnosti naprežanja. U temperaturnom intervalu između A_s i A_f može postojati i efekt prisjetljivosti oblika i superelastičnost.



Slika 12. Shematski prikaz područja efekta prisjetljivosti oblika i superelastičnosti u ovisnosti o temperaturi i naprežanju [6]

Pravac s pozitivnim koeficijentom smjera pokazuje kritično naprežanje koje je potrebno za inducirano martenzit (slika 12). Pravci s negativnim koeficijentom smjera (A i B) predstavljaju kritično naprežanje za klizanje. Osnovni uvjet za postizanje efekta prisjetljivosti oblika i superelastičnosti je kristalografski povratna martenzitna transformacija i izbjegavanje klizanja tijekom deformacije [6].

Na slici 13 dan je shematski prikaz faza koje se javljaju u slitinama s prisjetljivošću oblika, kristalne strukture, procesi zagrijavanja i hlađenja, te opterećenja i rasterećenja kojima se utječe na promjenu strukture [34].



Slika 13. SMA faze i kristalne strukture [34]

3. SLITINE S PRISJETLJIVOŠĆU OBLIKA NA BAZI BAKRA

Slitine s prisjetljivošću oblika na bazi bakra karakterizira visokotemperaturno stabilna β faza, s povišenim temperaturama martenzitne fazne transformacije (prvenstveno temperature početka nastanka martenzita - M_s) iznad 100°C . Temperatura M_s ima tendenciju porasta s porastom sadržaja aluminijske. Dodatak male količine srebra Cu-Al slitini, povećava tvrdoću slitine i poboljšava otpornost na naponsku koroziju. Malim dodatkom berilija u CuAl slitinu blizu eutektoidnog sastava dolazi do stabilizacije β faze i snižavanja M_s temperature, dok se sama priroda martenzitne transformacije ne mijenja. Slitine s dodatkom berilija korisne su za primjenu u seizmički otpornim konstrukcijama zbog sposobnosti razvijanja velikog nelinearnog oporavka istezanja pri mehaničkom opterećenju i rasterećenju što je povezano s nastankom naprežanjem inducirano martenzita [35, 36]. Komercijalno dostupne slitine s prisjetljivošću oblika na bazi bakra su CuZnAl i CuAlNi slitine te njihove četverokomponentne inačice [1, 37, 38].

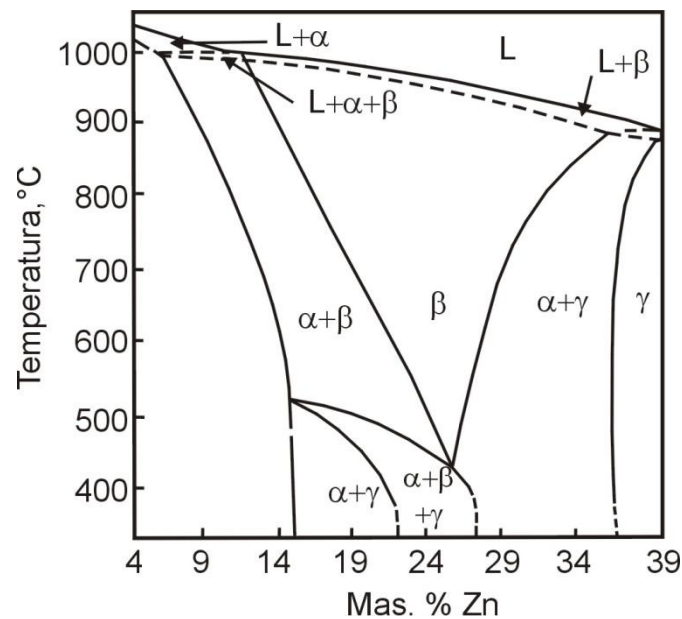
3.1. CuZnAl slitine s prisjetljivošću oblika

Slitina CuZnAl je druga komercijalno primjenjena slitina s prisjetljivošću oblika, odmah nakon NiTi. U usporedbi s NiTi slitinom, CuAlZn slitina je jednostavnija i jeftinija za proizvodnju, ima bolju električnu i toplinsku provodljivost te veću duktilnost. Međutim CuZnAl slitina ima znatno lošija svojstva prisjetljivosti oblika [39].

CuZnAl slitine s prisjetljivošću oblika pokazuju značajan efekt prisjetljivosti oblika u određenom području kemijskog sastava. Slitina ima β faznu bcc (volumno-centriranu kubičnu) strukturu koja je stabilna na visokim temperaturama. Uobičajeni postupak je da se slitina toplinski obrađuje (betatizacija) kako bi se zadržala β faza. Nakon betatizacije slijedi hlađenje u vodi kako bi se β faza transformirala u martenzit [40, 41]. Slitine CuZnAl imaju vrlo veliku tendenciju raspada na ravnotežne faze tijekom pregrijavanja, što dovodi do potrebe provođenja stabilizacije martenzita.

Slika 14 prikazuje ravnotežni fazni dijagram CuZnAl slitine pri vertikalnom presjeku kod 6 mas. % aluminijske. Visoko temperaturna β faza je neuređene bcc strukture. Nakon brzog hlađenja na sobnu temperaturu nastaje složena B2 i $D0_3$ (ili $L2_1$) struktura koja se zatim transformira u 9R (6M) ili 18R (6M) martenzit sa ili bez daljnjeg hlađenja, ovisno o sastavu

slitine. Povećanjem sadržaja aluminija β faza je podložna raspadu na α (fcc primarnu čvrstu otopinu Cu) i γ (Cu_5Zn_8 kubičnu fazu) pri 427 °C [6, 7, 42].



Slika 14. Ternarni dijagram CuZnAl slitine –
vertikalni presjek kod 6 mas. % Al [6]

Prisutnost dodataka poput kobalta, cirkonija, bora ili titana nužni su za dobivanje zrna od 50 do 100 μm . Dodatak bora koristi se kako bi se poboljšala duktilnost slitine s prisjetljivošću oblika [24].

3.2. CuAlNi slitine s prisjetljivošću oblika

CuAlNi slitine koriste se zbog svoje niže cijene i lakše proizvodnje u odnosu na NiTi slitinu [19]. Njihova proizvodnja (taljenje) se najčešće provodi u vakuum indukcijskim pećima uz zaštitnu atmosferu inertnog plina, kako bi se spriječila oksidacija aluminija, dok se postupci metalurgije praha i tehnologije brzog skrućivanja koriste za proizvodnju sitnozrnatih slitina bez korištenja elemenata koji služe za usitnjavanje zrna [1, 29, 42].

Polikristalične CuAlNi slitine proizvedene konvencionalnim putem vrlo su krhke, što je povezano s velikom elastičnom anizotropijom i krupnozrnatom mikrostrukturom. Anizotropija martenzitne transformacije ima izravne posljedice na makroskopsko ponašanje polikristala. Polikristali imaju niski stupanj oporavka oblika zbog nasumično raspoređene

orijentacije te je pseudoelastični efekt ograničen na 2%, što predstavlja premalu vrijednost za praktičnu upotrebu [43].

Bolja kontrola kemijskog sastava i sitnozrnata mikrostruktura nakon lijevanja može se dobiti proizvodnjom slitina postupcima brzog skrućivanja, te metalurgijom praha i procesima mehaničkog legiranja. Međutim, navedene metode još uvijek nemaju sustavne i pogodne uvjete proizvodnje za dobivanje zadovoljavajućeg efekta prisjetljivosti oblika [29, 30].

3.2.1. Utjecaj kemijskog sastava na CuAlNi slitine s prisjetljivošću oblika

Temperatura M_s slitina s prisjetljivošću oblika iznimno je ovisna o kemijskom sastavu. Međutim, isto tako i svojstva poput pseudoelastičnosti i efekta prisjetljivosti oblika ovise o kemijskom sastavu. Stoga se navedena svojstva i temperature faznih transformacija mogu prilagođavati promjenom kemijskog sastava. S obzirom da slitine na bazi bakra imaju veliko zrno, dodaju se određeni elementi poput titana, bora, cirkonija kako bi spriječili rast zrna. Za CuAlNi slitinu najčešći mikrolegirajući element je titan koji stvara precipitate χ -faze ((Cu,Ni)₂ TiAl) koji spriječavaju porast zrna [1, 37, 38]. Mangan se kao legirajući element dodaje zbog povećanja duktilnosti CuAlNi slitina, te je odgovoran za nastanak beta faznog područja i poboljšanje termomehaničkih svojstva slitina s prisjetljivošću oblika [1, 16, 29].

Praktična primjena CuAlNi slitina je ograničena zbog slabe obradivosti i osjetljivosti krhkom interkristalnom lomu. Visoka elastična anizotropija i precipitacija krhke γ_2 faze (Cu₉Al₄) proizlazi iz hipereutektoidnog sastava slitine i povećanja zrna kada je slitina otapajuće žarena na visokim temperaturama u β -faznom području. Rezultat žarenja je smanjenje duktilnosti i obradljivosti slitina [13, 37]. Područje β -faze uvelike ovisi o kemijskom sastavu slitine na što veliki utjecaj ima omjer elektron/atom (e/a). Pri tom je β -fazno područje najstabilnije kada je omjer e/a = 1,48. Kod CuAlNi slitina omjer e/a je uvijek >1,48 (3-5 % Ni, 11-14 % Al) pa se precipitacija vrlo krhke γ_2 faze ne može izbjeći [16].

Porast zrna i prisutnost krhke γ_2 faze u polikristalnoj CuAlNi slitini uzrokuje krhkost i povećava sklonost prema interkristalnom lomu tijekom obrade. Dodatak legirajućih elemenata, kao npr. mangana u količini od 2%, zamijenjujući udio aluminijskog, otežava eutektoidnu reakciju $\beta_1 \rightarrow \alpha + \gamma_2$ uz održavanje potrebnih transformacijskih temperatura. Titan u količini od 1% utječe na smanjenje veličine zrna i smanjuje interkristalni lom [44].

Nikal u ternarnoj slitini omogućuje usporavanje difuzije bakra i aluminijskog, stoga tijekom hlađenja dolazi do zadržavanja jednofaznih uvjeta dok se ne dosegne M_s temperatura.

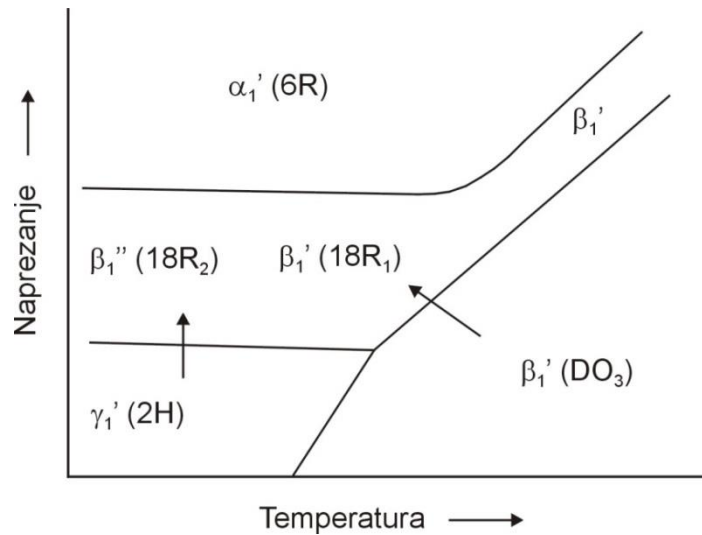
Povećanjem sadržaja nikla krhkost slitine se povećava i eutektoidna točka se pomiče prema većem udjelu aluminijsa. Povećavanjem sadržaja aluminijsa povećava se stabilnost martenzita, međutim dolazi do snižavanja temperatura faznih transformacija. Stoga je optimalni sastav slitine Cu-(11-14) mas.%Al-(3-4,5) mas.%Ni [16].

CuAlNi imaju bolju toplinsku stabilnost i više radne temperature od drugih slitina s prisjetljivošću oblika [29, 37]. Karakteristične temperature martenzitnih transformacija su od -200 °C do 200°C i ovise o udjelu aluminijsa i nikla, pri čemu je mnogo utjecajniiji udio aluminijsa [27, 33].

Pojava toplinski induciranog martenzita isključivo ovisi o kemijskom sastavu. Martenzit induciran naprežanjem, odnosno deformacijom ovisi isključivo o kristalografskoj orijentaciji, temperaturi ispitivanja i vrsti naprežanja [45]. Proces stabilizacije svodi se na homogenizacijsko žarenje u β – faznom području i nužan je, kako bi se inducirala reverzibilna martenzitna transformacija [27, 46, 47].

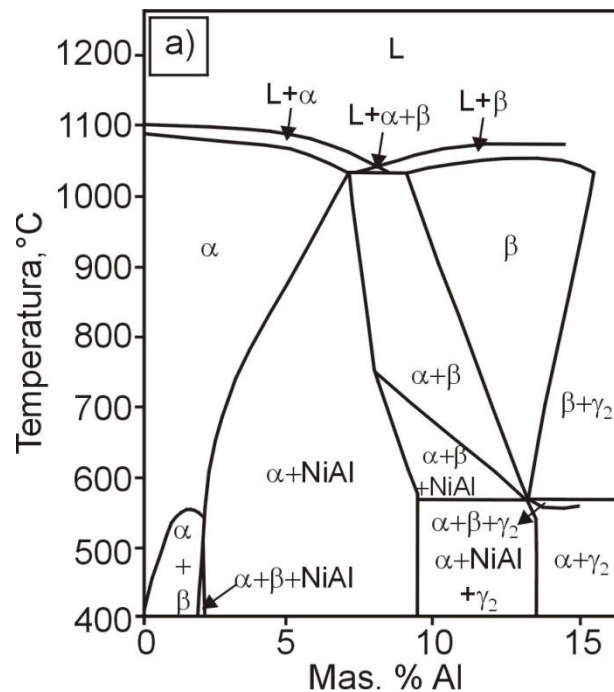
3.2.2. Martenzitna mikrostruktura CuAlNi slitine

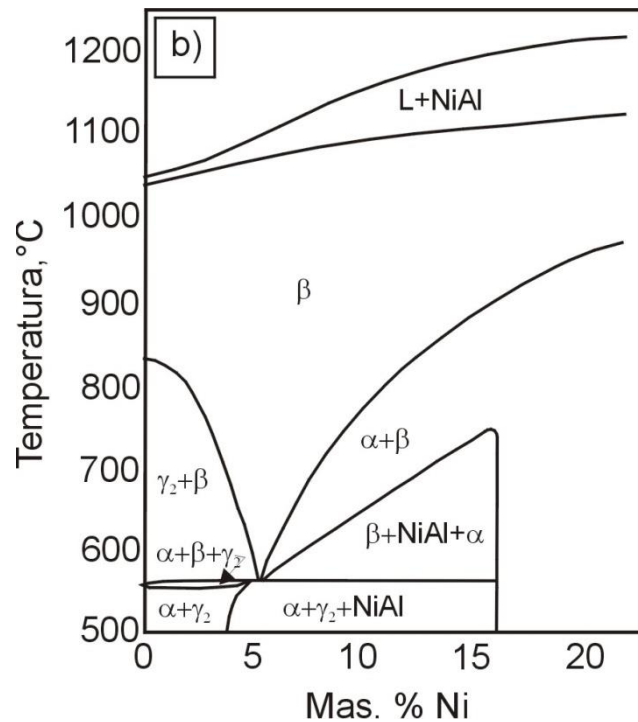
Kod CuAlNi slitina s prisjetljivošću oblika iz početne austenitne β faze mogu nastati dva tipa toplinski induciranog martenzita 18R (β_1') i 2H (γ_1'), što ovisi o kemijskom sastavu slitine, toplinskoj obradi i uvjetima naprežanja. Kod slitina s niskim sadržajem aluminijsa (11-13 mas. %), hlađenjem nastaje 18R martenzit. Viši sadržaj aluminijsa (>13 mas. %) osigurava nastajanje 2H martenzita. Ukoliko je kemijski sastav takav da je na granici između nastanka oba martenzita, tada oba mogu postojati u mikrostrukturi. S druge strane, oba martenzita pokazuju različite transformacijske karakteristike [27, 48-53]. Uz ove dvije navedene vrste martenzita postoje i druge (α_1' i β_1'') prikazane na slici 15 [27].



Slika 15. Shematski fazni dijagram CuAlNi slitine (temperatura u odnosu na naprezanje) [27]

Slika 16a prikazuje fazni dijagram slitine CuAlNi pri vertikalnom presjeku kod 3% Ni [6, 27, 40], a na slici 16b prikazan je fazni dijagram CuAlNi slitine pri vertikalnom presjeku kod 14% Al [54]. Faze koje se pojavljuju u faznim dijagramima (slika 16) i njihovo objašnjenje nalaze se u tablici 1.





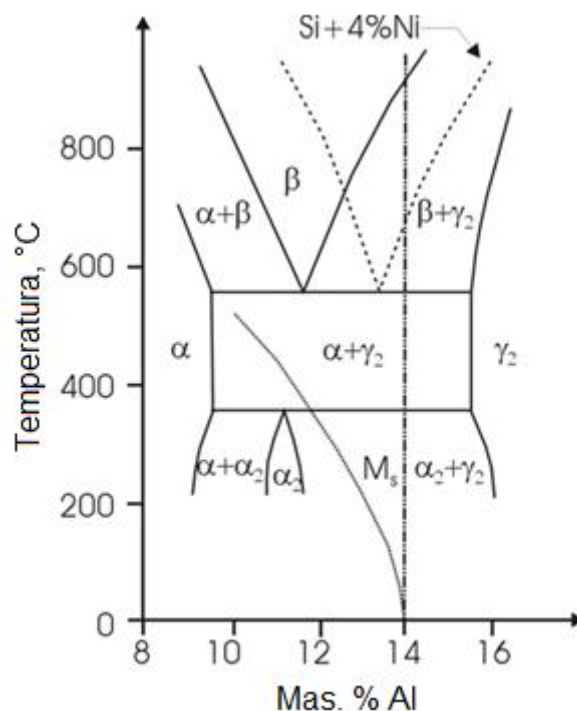
Slika 16. Ternarni fazni dijagrami CuAlNi slitine vertikalni presjek: kod 3 mas.% Ni (a) i vertikalni presjek kod 14 mas.% Al (b) [6, 54]

Tablica 1. Faze prisutne u ravnotežnim dijagramima CuAlNi slitine prikazanim na slici 16 [54]

| Faza | Opis |
|------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------|
| α | Primarna čvrsta otopina Al i Ni u bakru, fcc strukture |
| β | Visokotemperaturna neuređena faza bazirana na Cu_3Al , bcc strukture |
| β_1 | Niskotemperaturna neuređena faza bazirana na Cu_3Al , D0_3 strukture |
| γ_2 | Kompleksna faza Cu_9Al_4 , kubične strukture |
| martenzit | Uređena faza ortorombske strukture |
| NiAl | Uređena faza bcc strukture |

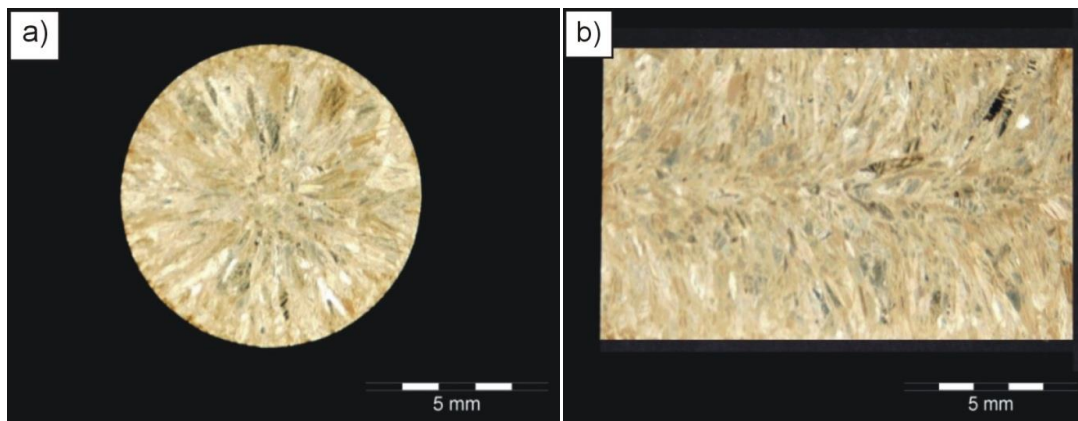
U ravnotežnom stanju pri temperaturi 565 °C i 11,8 mas. % aluminija β faza s volumno-centriranom kubičnom rešetkom (bcc) raspada se na α fazu (primarna čvrsta otopina aluminija i nikla u bakru, fcc strukture) i γ_2 fazu. Krhke faze kao što su γ_2 faza (kubična intermetalna faza Cu_9Al_4) i NiAl (bcc struktura) počinju precipitirati tijekom izlaganja slitine ispod eutektoidne temperature. Brzim hlađenjem iz β faznog područja eutektoidni raspad je zaustavljen i odvija se martenzitna transformacija [27, 40, 48].

Isprekidana krivulja na slici 17 pokazuje položaj za CuAl legure s 4 mas. % nikla. Pri toj koncentraciji nikla od 4 mas. % i 13,2 mas. % aluminijsa β faza je najstabilnija (eutektoidni sastav) s temperaturom početka nastajanja martenzita oko 150 °C. Međutim, kada se poveća sadržaj aluminijsa na 14 mas. %, smanjuje se M_s temperatura na oko 50 °C. Iznad ove koncentracije od 14% Al, martenzit nastaje u obliku 2H kristalne rešetke (umjesto 9R, kao što je slučaj sa CuZnAl koja je previše bogata aluminijem) te slitine postaju krhke. Dakle, u praktičnom smislu, CuAlNi slitine ne mogu imati M_s temperaturu nižu od 50 °C. S druge strane, ove slitine imaju dobru otpornost na visoke temperature do oko 200 °C. Stoga su dobro prilagođene za područja primjene gdje efekt prisjetljivosti oblika može izdržati visoke temperature, ali uz napomenu da je uvijek iznad 50 °C [20].

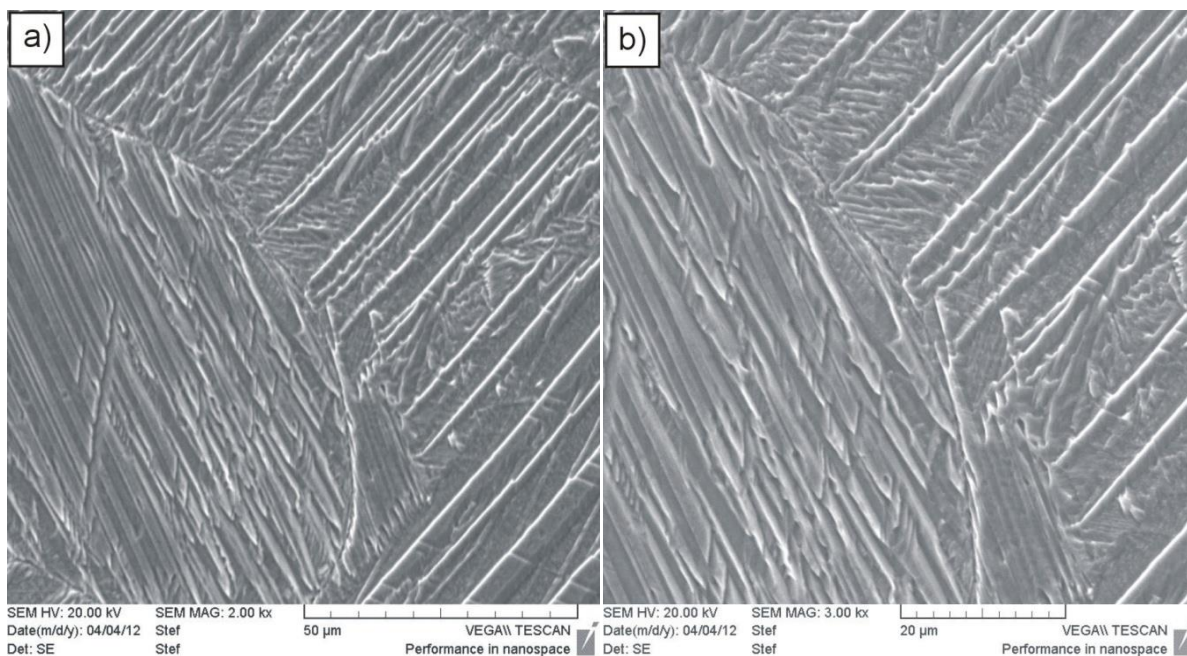


Slika 17. Ravnotežni dijagram za CuAl i CuAlNi slitinu s 4 % Ni [20]

Mikrostruktura kontinuirano lijevane Cu-13,16%Al-4,11%Ni (mas. %) slitine prikazana je na slici 18, gdje je vidljiva prisutnost sitnozrnate strukture uz rub štapa, stubičasta zrna kao posljedica usmjerenog skrućivanja, te istoosna zrna u središnjem dijelu štapa. Martenzitna mikrostruktura prikazana je na slici 19. Vidljivo je da se mikrostruktura sastoji od spontano nastalog martenzita igličastog oblika. Prosječna veličina zrna kontinuirano lijevane Cu – 13,16 mas. % Al – 4,11 mas. % Ni iznosila je 98,78 μm [55].



Slika 18. Poprečni (a) i uzdužni (b) presjek štapa CuAlNi slitine nakon kontinuiranog lijevanja [55]



Slika 19. SEM mikrografije CuAlNi slitine s prisjetljivošću oblika pri različitim povećanjima [55]

3.2.3. Toplinska obrada slitina s prisjetljivošću oblika na bazi bakra

Termomehaničko ponašanje neke slitine s prisjetljivošću oblika vrlo je osjetljivo na provedeni postupak toplinske obrade. To se događa prije svega zbog utjecaja zagrijavanja na visoke temperature te naglog hlađenja, što ima značajan utjecaj na slitinu na mikroskopskoj razini.

Osim utjecaja na mikroskopskoj razini, može doći do pomaka u temperaturama faznih transformacija koje zatim utječu na sposobnost slitine, tj. pojedini termomehanički efekti se mogu poboljšati ili narušiti (npr. pseudoelastičnost).

Kao i toplinska obrada pri proizvodnji slitina s prisjetljivošću oblika, zagrijavanje i hlađenje prilikom tople deformacije, te hladna deformacije značajno mogu izmijeniti ponašanje materijala. Tijekom tople i/ili hladne deformacije (izvlačenje materijala u oblik žice ili valjanje u oblik ploče) dolazi do trajne deformacije koja može izazvati značajne unutarnje napetosti, te promijeniti mikrostrukturu [20].

CuAlNi slitina s prisjetljivošću oblika, kao i svaka druga slitina s prisjetljivošću oblika, može imati svojstvo prisjetljivosti oblika samo ako se odvije martenzitna transformacija. Kako bi se osiguralo dovoljno pothlađenje potrebno za odvijanje martenzitne transformacije postupak toplinske obrade se ne može izbjeći. Najčešći postupak toplinske obrade kod CuAlNi slitina s prisjetljivošću oblika je homogenizacijsko žarenje u β faznom području te hlađenje u vodi (na sobnoj temperaturi) [27].

Svojstva slitina s prisjetljivošću oblika na bazi bakra su vrlo zanimljiva, međutim svojstva mogu biti ograničena nizom pojava koje moraju biti poznate ukoliko ove slitine trebamo praktično upotrijebiti: pojava starenja, stabilizacije martenzita i zamora materijala [20].

Što se tiče starenja, poznato je da je martenzitna transformacija odgovorna za efekt prisjetljivosti oblika, transformacijom iz stabilne β faze. Budući da β faza nije stabilna na sobnoj temperaturi, martenzit se u mikrostrukturi slitine dobiva postupkom kaljenja iz β -faznog područja. Međutim, ako se uz kaljenje slitina zagrijava na temperaturu koja olakšava difuziju atoma, metastabilna β faza će se raspadati prema uvjetima termodinamičke ravnoteže. Ovaj raspad dovodi do niza pojava koje su štetne za martenzitnu transformaciju: izmjena kemijskog sastava i nastanak precipitata, koji će ometati i sprječavati martenzitnu transformaciju. Navedeni procesi za tri bakrene slitine mogu se objasniti na sljedeći način:

- a) Kod CuZnAl slitine β faza se raspada u skladu s ravnotežnim dijagramom u dvokomponentu smjesu α i β faze. Nastala β faza postaje postupno bogatija cinkom, što dovodi do smanjenja M_s temperature. Međutim, budući da to povećanje cinka nije homogeno, dolazi do postupnog slabljenja transformacije. Precipitati α faze uzrokuju povećanje histereze, te vrlo brzo martenzitna transformacija u potpunosti nestaje. Navedena pojava se počinje javljati na oko 130 °C, što može biti veliki problem u primjeni.

b) U slitinama CuAlNi i CuAlBe odvija se transformacija prilikom koje dolazi do raspadanja β faze u trokomponentnu smjesu $\beta + \alpha + \gamma_2$, što uzrokuje promjenu u sastavu β faze i promjenu vrijednosti M_s temperature. Međutim, ove dvije slitine daleko su stabilnije od CuZnAl, što znači da se mogu koristiti do temperature oko 200 °C [20].

Stabilizacija martenzitne faze je zamijećena za slitine čija je temperatura početka stvaranja austenita (A_s) viša od temperature okoline. Nakon što je slitina zadržavana na sobnoj temperaturi ili višoj (ali još uvijek u martenzitnoj fazi) tijekom duljeg vremenskog razdoblja, dolazi do degradacije efekta prisjetljivosti oblika.

Stabilizacija martenzita može rezultirati s dvije različite fizičke pojave:

- međudjelovanje između varijanata martenzita i slobodnih mjesta, te
- strukturna promjena u martenzitnoj fazi koja nastaje zbog preslagivanja atoma u strukturi.

Da bi se umanjio utjecaj fenomena stabilizacije, potrebno je smanjiti koncentraciju slobodnih mjesta (s obzirom da je sređivanje strukture difuzijski proces reguliran slobodnim mjestima). Stoga, ponovnim zagrijavanjem nakon kaljenja ili postupnim kaljenjem moguće je ukloniti gotovo sva prazna mjesta nastala kaljenjem [20].

CuAlNi slitina se teško plastično deformira kretanjem dislokacija [56]. Zbog loše hladne obradljivosti na ovim slitinama provodi se međuzarenje na temperaturama iznad 800 °C, tj. u β – faznom području [27, 43].

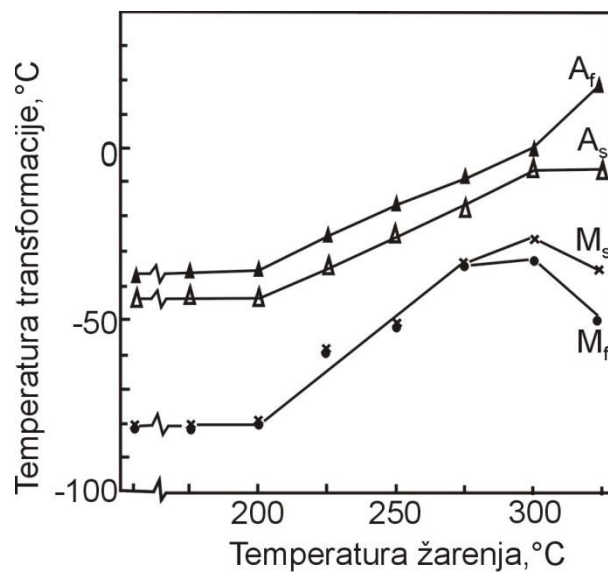
Efekt prisjetljivosti oblika u CuAlNi slitinama podložan je starenju nakon kaljenja [9]. Stoga je potrebno prilagoditi i stabilizirati temperaturu martenzitne transformacije, optimizirati toplinsku stabilnost i mehanička svojstva [57]. Toplinska stabilnost Cu-slitina s prisjetljivošću oblika ograničena je brzinom raspada martenzita, stoga treba izbjegavati duže zadržavanje slitina na temperaturama iznad 150 – 200 °C. Starenje na nižim temperaturama može pomaknuti temperature faznih transformacija [1]. Gornja granica za transformaciju je 200 °C iznad koje slijedi nagla degradacija u transformaciji zbog efekta starenja. CuAlNi slitine podložne su niskotemperaturnom efektu starenja koji značajno može mijenjati njihovo transformacijsko ponašanje [49]. Starenje martenzita smanjuje efekt prisjetljivosti oblika i pseudoelastičnost [44].

Slitine s prisjetljivošću oblika na bazi bakra mogu se vruće obrađivati na zraku, a zbog iznimne krhkosti pri niskim temperaturama postupak vruće deformacije je neizbježan. CuAlNi slitine su metastabilne stoga je potrebno provesti otapajuće žarenje u betafaznom području i kontrolirano hlađenje, radi zadržavanja efekta prisjetljivosti oblika. Kaljenje u vodi

se često upotrebljava, ali se također može provoditi i hlađenje na zraku kod slitina s povećanim sadržajem aluminija [1, 5].

Svojstva prisjetljivosti oblika CuAlNi slitine baziraju se na svojstvima binarne CuAl β -faze. Tijekom hlađenja ova faza prolazi eutektoidni raspad $\beta \rightarrow \alpha + \gamma_2$ pri 565 °C. Međutim, velike brzine hlađenja mogu spriječiti raspad i omogućiti martenzitnu transformaciju [27, 33].

Zarubova i suradnici [58] ispitivali su utjecaj starenja na martenzitnu transformaciju slitine Cu – 14,3 mas. % Al – 4,1 mas. % Ni. Promjena temperatura faznih transformacija slitine u ovisnosti o temperaturi starenja prikazana je na slici 20.



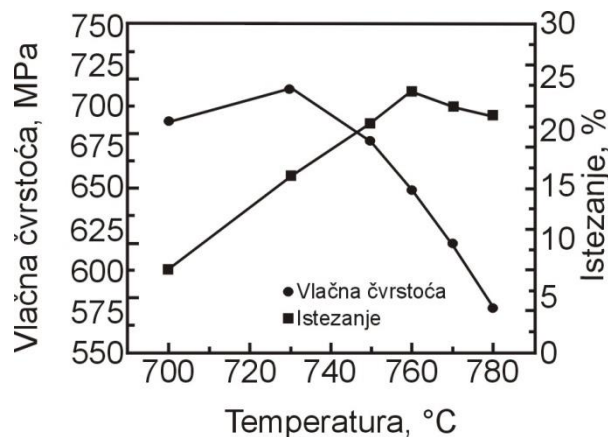
Slika 20. Promjena temperatura faznih transformacija CuAlNi slitine u ovisnosti o temperaturi starenja [58]

Tijekom starenja na temperaturi do 200 °C u vremenu od 30 minuta nema promjene u temperaturama faznih transformacija. Pri višim temperaturama starenja zabilježen je linearni porast svih temperatura transformacije. Nakon 300 °C M_s i M_f temperature se smanjuju, a A_f temperatura raste [58].

3.2.4. Mehanička svojstva CuAlNi slitina s prisjetljivošću oblika

Najveći nedostatak CuAlNi slitine je mali stupanj reverzibilnosti nakon deformacije (4 % za jednosmjerni efekt prisjetljivosti oblika i oko 1,5 % za dvosmjerni) kao posljedica interkristalnog loma pri niskom intenzitetu naprezanja [9, 27].

Sklonost CuAlNi slitine prema interkristalnom lomu tijekom plastične deformacije povezana je s prisutnošću vrlo krhke γ_2 faze. Raspored, količina, veličina i oblik γ_2 faze dobivene u određenim uvjetima imaju značajnu ulogu na mehanička svojstva CuAlNi slitine s prisjetljivošću oblika. Z. Wang i suradnici [13] su proučavali razvoj γ_2 faze kontinuirano lijevane žice Cu-14%Al-3,8%Ni (mas. %) prije i nakon toplinske obrade. Zaključili su da se udio γ_2 faze smanjuje s povećanjem temperature toplinske obrade i to 50,0% γ_2 faze na 700°C, 29,2% na 730°C, 16,6% na 750°C, 11,4% na 760°C, 0,8% na 770°C i potpuni raspad na 780°C. Također su zamijetili da povećanjem temperature toplinske obrade dolazi do promjene u morfologiji γ_2 faze raspadom dendritne mikrostrukture u eliptični oblik (2 – 5 μm) i poligonalni oblik (5 – 9 μm). S daljnim povišenjem temperature γ_2 faza poprima sferični oblik (2 – 4 μm). Ispitivanjem mehaničkih svojstava slitine uočili su da toplinski obrađena slitina ima bolju plastičnost, ali nisku vlačnu čvrstoću u odnosu na lijevano stanje (slika 21).



Slika 21. Utjecaj temperature toplinske obrade na mehanička svojstva CuAlNi slitine [18]

Parametar rešetke γ_2 faze je 0,856 nm, što je 3 puta veće od prisutnih čestica NiAl faze u CuAlNi slitini. S obzirom da γ_2 faza osigurava krhkost slitine, ona je i ograničavajući faktor za održavanje termoelastičnih svojstava [59].

Mjerenje tvrdoće slitine CuAlNi s različitim udjelom nikla (4 – 7 mas. %) pokazalo je da kod slitine s udjelom nikla od 4 mas. % tvrdoća s vremenom starenja opada, dok kod slitina s udjelom nikla od 5,5 i 7,0 mas. % tvrdoća s vremenom starenja raste. Maksimalna vrijednost tvrdoće se postigne nakon starenja 10^3 sekundi za slitinu s 5,5 mas. % Ni odnosno nakon 10^4 sekundi za slitinu s 7,0 mas. % Ni. Izduženje opada nakon što su tvrdoća i čvrstoća dosegnule maksimalnu vrijednost [60].

Svojstvo prigušenja vibracija ili pretvaranje mehaničke energije u toplinu nije karakteristično ponašanje koje je specifično samo za slitine s prisjetljivošću oblika. Navedeno svojstvo ovisi o martenzitnoj transformaciji i međufaznoj površini između austenita i martenzita, te različitim varijantama martenzita. Moguća su tri načina prigušenja u slitinama s prisjetljivošću oblika:

- Mala mogućnost prigušenja - ako je slitina u početnoj austenitnoj fazi, tj. temperatura slitine je iznad M_s temperature, a udio naprezanja u slitini je nizak.
- Na temperaturama ispod M_f – sposobnost prigušenja raste nastajanjem većeg broja međufaznih slojeva u martenzitnoj fazi.
- Sposobnost prigušenja vibracija doseže svoj maksimum ako je slitina na temperaturi iznad A_s , te je prisutno dovoljno mehaničko opterećenje za nastajanje martenzita inducirano naprežanjem [24].

S. H. Chang [53] je istraživao svojstvo prigušenja vibracija metodom dinamičke mehaničke analize na slitini Cu-X % Al-4% Ni (X=13,0 – 14,1 mas. %). Utvrđeno je da slitina s 14% Al, zahvaljujući velikoj koncentraciji pokretnih granica dvojnika u γ_1' (2H) martenzitu, zadovoljava primjenu u kojoj je potrebno svojstvo prigušenja vibracija u izotermalnim uvjetima.

S obzirom na sve navedeno, CuAlNi slitine mogu biti dobra zamjena za skupe NiTi slitine u nemedicinskim uvjetima primjene [61].

3.2.5. Usporedba svojstva CuAlNi slitine s CuZnAl i NiTi slitinom s prisjetljivošću oblika

Na temelju dosada navedenih svojstava slitina s prisjetljivošću oblika cijelokupan pregled i usporedba osnovnih svojstava CuAlNi, CuZnAl i NiTi navedene su u tablici 2.

Tablica 2. Usporedba svojstava CuAlNi slitine u odnosu na NiTi i CuZnAl [41]

| Svojstvo slitine | CuAlNi | NiTi | CuZnAl |
|----------------------------------|-----------|----------|---------|
| Temperatura taljenja, °C | 1000-1050 | 1250 | 1020 |
| Granica razvlačenja, MPa | 400 | 580 | 80-200 |
| Vlačna čvrstoća, MPa | 500-800 | 800-1000 | 500-600 |
| Duktilnost, % | 5-7 | 54 | 15 |
| Zamorna čvrstoća (10^6), MPa | 350 | 350 | 270 |

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

3.3. Proizvodnja slitina s prisjetljivošću oblika

Tijekom komercijalne proizvodnje slitina s prisjetljivošću oblika može se javiti nekoliko problema kao npr. kontrola kemijskog sastava slitine, postizanje uvjeta hladne deformacije i toplinske ili termomehaničke obrade za postizanje efekta prisjetljivosti oblika itd. Tehnologije za proizvodnju slitina s prisjetljivošću oblika su indukcijско taljenje, vakuum indukcijско taljenje, „melt spinning“ postupak, postupak kontinuiranog vertikalnog lijevanja, taljenje elektronskim snopom, plazma-lučno taljenje [27, 41, 55, 62]. Nakon toga slijedi obrada slitina vrućom deformacijom (kovanje, valjanje) i hladnom deformacijom (vučenje i valjanje) itd. Kombinacijom ovih tehnika i toplinske obrade nastaje konačni proizvod [6].

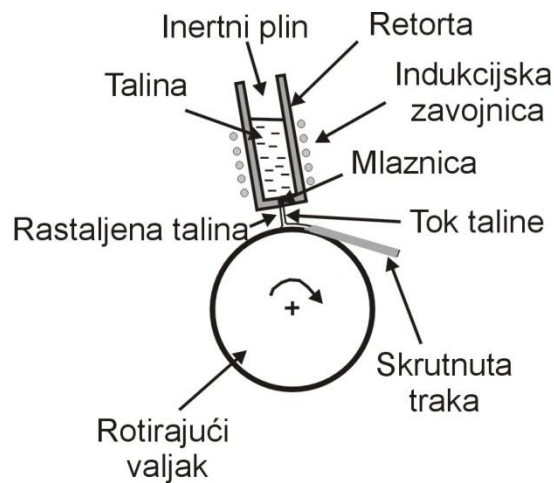
Prednost indukcijскоg taljenja je homogenost i mogućnost kontrole kemijskog sastava ingota s obzirom da izmjenična struja ima efekt miješanja taline. U tom slučaju retorta je napravljena od grafita ili CaO. U slučaju grafitne retorte kontaminacija taline kisikom i ugljikom je neizbježna. Udio ugljika u talini ovisi o temperaturi taline. Kod NiTi slitine temperatura taline ne smije biti iznad 1450°C jer tada grafitna retorta postaje neprimjenjiva. Udio ugljika u talini može iznositi od 200 do 500 ppm i takve male količine ne utječu na karakteristike prisjetljivosti kod NiTi slitine [6].

Iako je postupak proizvodnje slitina s prisjetljivošću oblika vrlo zahtjevan, metode brzog skrućivanja su prihvatljive. Brzo skrućivanje smatra se skrućivanje brzinama hlađenja 10³ K/s i više jer je pri visokim brzinama hlađenja, tijekom skrućivanja i hlađenja, dostupno vrlo kratko vrijeme za odvijanje difuzijskih procesa. Stoga, brzo skrućivanje može dovesti do nastanka sitnozrnate mikrostrukture, visoke topljivosti u krutom stanju, manje segregacija, bolje homogenosti sa malo ili bez sekundarnih faza. Zbog svega navedenog, tako proizvedene slitine imaju bolju stabilnost mehaničkih svojstava na povišenim temperaturama, manji porast zrna tijekom obrade, bolju otpornost na starenje i smanjenu krhkost, te može doći i do poboljšanja električnih i magnetskih svojstava te korozijske otpornosti slitine [27].

Kontinuiranim vertikalnim lijevanjem slitina skrućuje u kristalizatoru hlađenom vodom te štap određenog promjera izlazi između valjaka koji se okreću u smjeru istjecanja taline.

Pojam „melt-spinning“ označava različite tehnike, kod kojih fini mlaz taline skrućuje u hlađenom plinu, tekućini ili na čvrstoj podlozi za proizvodnju tankih traka, žice i/ili vlakana (slika 22). Najkorištenija metoda za proizvodnju brzo skrutnutih traka je „Free Jet Melt Spinning“ (također poznata kao „Chill Block Melt Spinning – CBMS“). Kod navedene metode talina kroz rasprskivač dolazi na površinu rotirajućeg valjka gdje skrućuje. Širina

traka može biti šira u odnosu na veličinu mlaznice, a debljina trake uobičajeno iznosi od 10 do 100 μm . Karakteristične brzine hlađenja su $10^5 - 10^7$ K/s.



Slika 22. Shematski prikaz „melt spinning“ tehnike („Free Jet Melt Spinner“) [27]

Brzine hlađenja za „melt spinning“ lijevane CuAlNi, CuZnAl i NiTi slitine dovoljno su velike da bi se zadržala homogena β faza neovisno o kemijskom sastavu, pri kojem bi se sporijim hlađenjem pojavile neke druge faze. Također, brzina hlađenja postignuta u slitinama s volumno-centriranom kubičnom strukturom omogućava nastanak martenzitne mikrostrukture u lijevanom stanju. Stoga, dobivene trake posjeduju efekt prisjetljivosti oblika već u lijevanom stanju [27].

S porastom brzine hlađenja, veličina zrna opada, a koncentracija grešaka rešetke se povećava, što rezultira u poboljšanju mehaničkih svojstava i smanjenju transformacijskih temperatura. Koncentracija grešaka rešetke (slobodna mjesta, dislokacije itd.) imaju vrlo velik utjecaj na temperature martenzitne transformacije. Greške rešetke sprječavaju rast martenzita i snižavaju temperature faznih transformacija.

Također postoji mogućnost proizvodnje homogenih slitina na bazi bakra metodom mehaničkog legiranja i praškaste metalurgije. Z. Li i suradnici [29] proizveli su Cu-12%Al-5%Ni-2%Mn slitinu metodama mehaničkog legiranja i metalurgije praha. Smjesa prahova dobivena mljevenjem komponenata je propuhivana argonom kako bi se izbjegla oksidacija smjese. Dobivena smjesa prahova se vruće kompaktira u kalup pri temperaturi od 850 °C u vakuumu od 10^{-1} Pa i pri tlaku od 30 MPa u trajanju od 120 minuta. Nakon toga se slitina vruće istiskuje pri 900 °C. U literaturi [42] je zabilježena i proizvodnja Cu-14%Al-4%Ni slitina s prisjetljivošću oblika metodom mehaničkog legiranja i metalurgije praha.

Međutim, zaključeno je da dobivene slitine još uvijek nemaju definirane sustavne i pogodne uvjete proizvodnje za dobivanje zadovoljavajućeg efekta prisjetljivosti oblika [29, 42].

3.4. Primjena slitina s prisjetljivošću oblika

Slitine s prisjetljivošću oblika kao relativno novi funkcionalni materijali imaju široku mogućnost primjene (slika 23). Zbog iznimnih svojstava pronalaze primjenu u mnogim industrijskim sektorima:

- strojarska industrija – cijevne spojnice, šipke za mostove, elementi za prigušenje vibracija;
- elektroindustrija – antene mobilnih uređaja, osjetnici (senzori), pokretači (aktuatori), električne spojnice i prekidači, sigurnosni ventili;
- medicina – kardiovaskularna kirurgija (filtri krvnih žila), ortopedska kirurgija (implantati – stentovi, vijci, fiksatori kralježnice), ortodontske naprave, okviri naočala;
- moda i dekoracija itd. [2, 3, 5, 10, 11, 19, 28, 63, 64].

Nitinol slitine dominiraju na komercijalnom tržištu (biomedicina, zrakoplovna industrija, automobilska industrija itd.), zbog njihovog visokog efekta prisjetljivosti oblika, dobre pseudoelastičnosti i superiornih svojstava poput duktilnosti, povoljnih mehaničkih svojstava, korozijske otpornosti, biokompatibilnosti, biofunkcionalnosti, kao i prisjetljivosti oblika (tablica 2).

Također se javlja interes za ugrađivanje žica slitine s prisjetljivošću oblika u kompozitne matrice kako bi se promjenila frekvencija vibracije strukture, kao i za kontrolu oblika strukturnih elemenata. Vrlo tanke trake NiTi slitine s prisjetljivošću oblika mogu poslužiti kao materijal za upotrebu u proizvodnji mikrouređaja za mikrosustave poput mikrocrpki, mikrovalova, mikrooomotača, mikrohvataljki, mikrozrcala, mikrokažeza itd. [65 66].

CuAlNi slitine znatno su jeftinije u odnosu na NiTi slitine. Smatraju se važnim funkcionalnim materijalom za akutatore i senzore, tzv. pametne ili inteligentne materijale. Također ove slitine mogu se koristiti kao konektori za mikroelektroničke čipove.

Feromagnetne slitine s prisjetljivošću oblika mogu se primjenjivati kao senzori ili magnetski akuatori zbog njihovog jedinstvenog svojstva - magnetski inducirane deformacije.



Slika 23. Primjeri primjene slitina s prisjetljivošću oblika [34]

4. KOROZIJA

Korozija je nenamjerno trošenje konstrukcijskih materijala djelovanjem fizikalnih, kemijskih i bioloških agenasa [67]. Područje korozije metala vrlo je široko i raznovrsno, te postoji više različitih podjela:

- prema mehanizmu procesa korozija može biti kemijska i elektrokemijska,
- prema izgledu korozijskog napada korozija može biti jednolika, pjegasta, jamičasta (*eng. pitting*), interkristalna i transkristalna,
- prema korozivnim sredinama korozija može biti atmosferska korozija, korozija u tlu, korozija u suhim plinovima, korozija u neelektrolitičkim tekućinama i korozija u elektrolitu [68].

4.1. Kemijska korozija

Kemijska korozija je proces reakcije atoma metala iz kristalne rešetke s molekulama nekog elementa ili spoja iz okoline pri čemu izravno nastaju korozijski produkti. Kemijska korozija se može odvijati u neelektrolitima i suhim plinovima. Vrući plinovi i organske tekućine su najvažniji mediji koji u praksi izazivaju kemijsku koroziju metala. Uvjet nastanka kemijske korozije u plinovima je suhoća plinova, prije svega njihova visoka temperatura koja ne dopušta nastanak vode ni vodene otopine na metalu, bilo kondenzacijom ili adsorpcijom, jer bi u protivnom došlo do odvijanja elektrokemijske korozije.

Drugi oblik kemijske korozije nastaje u tekućim neelektrolitima kao što su organske tekućine i otopine raznih tvari u njima (npr. razaranje metala u nafti pod utjecajem S ili njegovih spojeva). Organske tekućine mogu izazvati kemijsku koroziju, ali samo ako su bezvodne jer inače dolazi do elektrokemijske korozije [69]. Jedan od primjera ove vrste korozije je oksidacija metala s kisikom:



4.2. Elektrokemijska korozija

Elektrokemijska korozija je pojava kod koje atomi metala izlazeći iz kristalne rešetke gube elektrone, pri čemu primarno nastaju slobodni ioni koji tek sekundarnim procesima daju produkte korozije. Ova vrsta korozije odvija se prema zakonima elektrokemijske kinetike u otopinama elektrolita kao što su voda, vodene otopine kiselina, lužina i soli.

Elektrokemijska korozija odvija se putem najmanje jedne anodne i jedne katodne reakcije. Jedan od načina pojave elektrokemijske korozije je stvaranje mikroelemenata na tehničkim metalima koji nisu potpuno čisti pa time ni elektrokemijski homogeni. Razlika potencijala može nastati kao posljedica: neravnomjernih vanjskih i unutarnjih naprezanja i deformacije, kristalografske nehomogenosti površine metala, neravnomjerno nanesenih filmova i prevlaka na metalnoj površini, elektrolita neujednačenog sastava, koncentracije, brzine protjecanja i temperature, neravnomjerne pristupačnosti kisika otopljenog u elektrolitu i dr. Zbog lokalne razlike potencijala na površini uronjenoj u elektrolit, isti materijal postaje i anoda i katoda. Do stvaranja mikroelemenata, a time i do pojave elektrokemijske korozije, najčešće dolazi zbog diferencijalne aeracije, tj. različite koncentracije otopljenog kisika u točkama elektrolita. Drugi način nastanka elektrokemijske korozije je stvaranjem galvanskog članka. Korozijski članak je kratko spojen galvanski članak u korozijskom sustavu u kojem je korodirajući metal jedna od elektroda. U galvanskim člancima s elektrodama čiji potencijal ovisi o aktivnosti njihovih odgovarajućih iona otapa se elektroda s negativnijim potencijalom [70].

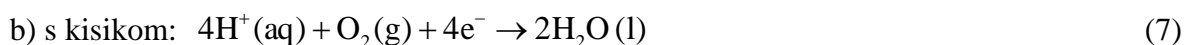
Elektrokemijska korozija je redukcijsko-oksidacijski proces između metala i okoline. Primjer otapanja metala u kiselini prikazan je sljedećom reakcijom:



Parcijalne elektrokemijske reakcije se mogu prikazati kao:



Katodni proces:



4.3. Utjecaj vanjskih čimbenika na koroziju metala

Budući da brzina korozije ovisi o karakteristikama okoliša, najznačajniji utjecaj imaju pH vrijednost, prisutnost kisika, prisutnost aniona koji sudjeluju u primarnim i sekundarnim reakcijama, temperatura, kretanje medija i dr.

Pri utjecaju pH medija H^+ ioni izravno sudjeluju u elektrodnoj reakciji kao katodni depolarizatori ili neizravno sudjelovanjem u sekundarnim reakcijama pri čemu dolazi do promjena svojstva okoliša ili zaštitnih slojeva na metalu. Ioni OH^- najčešće sudjeluju u sekundarnim reakcijama, pri čemu mogu nastati produkti koji prekrivaju površinu metala i smanjuju korozijski proces.

Prisutnost otopljenih mineralnih soli dovodi do povećanja električne vodljivosti vode i na taj način olakšavaju protok korozijske struje [71].

Promjena temperature, ovisno o obilježju korozijskog sustava, utječe na korozijski proces na različite načine. Porast temperature dovodi do povećanja brzine pojedinih korozijskih procesa. Međutim, ako je prevladavajuća katodna reakcija redukcija kisika i to u otvorenom sustavu, porastom temperature se smanjuje topljivost kisika, što izaziva smanjenje brzine korozije. Kod zatvorenog sustava, korozija se intenzivira porastom temperature jer u elektrolitu ostaje otopljen kisik [72].

4.4. Korozija bakra i njegovih slitina

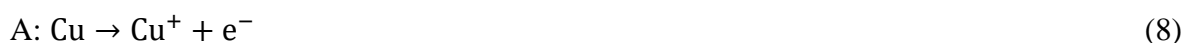
U neoksidirajućim kiselinama bakar je korozijski otporan. Ovu tvrdnju potkrepljuju njegovi standardni potencijali:

$$E^\circ(\text{Cu}/\text{Cu}^{2+}) = +0,337 \text{ V}$$

$$E^\circ(\text{Cu}/\text{Cu}^+) = +0,520 \text{ V}$$

prema kojima bakar ne korodira uz razvijanje vodika. Međutim, to ne vrijedi i za oksidirajući medij. U oksidirajućem mediju bakar se ne pasivira što za posljedicu ima stvaranje kompleksa ili otapanje bakra.

Primjer otapanja bakra u prisutnosti kiselina općenito prikazujemo parcijalnim reakcijama [71]:



U elektrolitima osnovni produkt korozije bakra je Cu^{2+} , dok Cu^+ nastaje samo ako nastaju stabilni kompleksi.

Čisti bakar se rijetko koristi kao konstrukcijski materijal pogotovo ako se izlaže utjecaju kloridnog medija. Stoga se u navedenom mediju umjesto bakra upotrebljavaju otpornije legure bakra [73].

Kloridni ioni imaju izuzetno jak utjecaj na koroziju bakra. Na površini bakra stvaraju su zaštitni filmovi koji se sastoje uglavnom od produkata korozije. Pretpostavka je bila da je bakrov klorid glavni korozijski produkt koji nastaje u neutralnim otopinama klorida. Pretpostavljeno je da bakrov klorid daljnjim reakcijama prelazi u bakrov oksid te da on s vremenom, u kontaktu sa morskom vodom, oksidira u bakrov hidroksid ($\text{Cu}(\text{OH})_2$), atakamit ($\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$) ili malahit ($\text{CuCO}_3 \times \text{Cu}(\text{OH})_2$) [74]. Daljnja istraživanja [74] su utvrdila da je CuCl_2^- dominantan kloridni kompleks bakra u morskoj vodi i elektrolitima čija je koncentracija klorida do $0,55 \text{ mol dm}^{-3}$.

Također, provedena su istraživanja korozijske otpornosti 90Cu-10Ni i 70Cu-30Ni slitine u protočnoj morskoj vodi s različitom koncentracijom otopljenog kisika. Utvrđeno je da je veća otpornost slitine 70Cu-30Ni kod koncentracija kisika ispod 6.6 ppm, dok je pri većim koncentracijama kisika korozijska otpornost bila niža i slična za obje slitine [75].

Badaway i suradnici [76] su ispitivali koroziju Cu-10Al-5Ni slitine u kloridno – sulfatnim elektrolitima te došli do zaključka da prisutnost niske koncentracije sulfatnih iona ($< 0.10 \text{ mol dm}^{-3}$) smanjuje brzinu korozije jer se na površini slitine stvara film $\text{Cu}(\text{SO}_4)$.

Provedenim ispitivanjima na slitini Cu-Al-Ni u deaeriranoj 0.5 mol dm^{-3} otopini NaCl utvrđeno je da izlaganjem slitine otopini NaCl tijekom vremena dolazi do povećanja impedancije sustava. Zaključeno je da je razlog povećanja impedancije sustava kontinuirani rast pasivnog filma na površini sastavljenog od $\text{Al}_7\text{Cu}_4\text{Ni}$, $\text{Al}_7\text{Cu}_{23}\text{Ni}$, CuO i CuCl, što je potvrđeno SEM/EDS i XRD analizom [77].

Istraživanjem procesa korozije bakra u kloridnim otopinama ustanovljeno je da se pri korozijskom potencijalu stvaraju najmanje dvije vrste korozijskih produkata: CuCl i $\text{Cu}_2\text{O} \times \text{CuCl}$ se brzo formiraju, a Cu_2O postaje glavna komponenta površinskog filma nakon duljeg vremena uranjanja u otopini NaCl [67]. Utvrđeno je da kod većih koncentracija kloridnih iona ($> 0,7 \text{ mol dm}^{-3}$) dolazi do stvaranja kloridnih kompleksa. Stvoreni pasivni film na metalu (npr. Cu_2O) nema dobra zaštitna svojstva pa u prisutnosti agresivnih iona može doći do pojave točkaste, tj. pitting korozije [68].

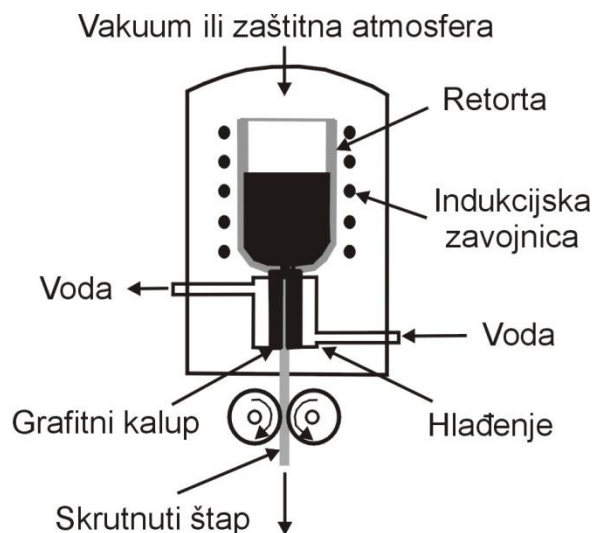
Provedeno je i ispitivanje mikrostrukture i korozijskog ponašanja CuAlNi slitine s nanočesticama srebra u NaCl otopini. Utvrđeno je da se dodatkom nanočestica srebra utječe

na temperaturu martenzitne transformacije zbog promjene u mikrostrukturi slitine zbog formiranja precipitata bogatih srebrom, kao i intermetalnih spojeva sa srebrom. Nanočestice srebra dovode do pozitiviranja korozijskog potencijala kao i do smanjenja gustoće korozijske struje uslijed formiranja korozijskih produkata na površini sastavljenih od srebrova klorida, bakrovog oksida, aluminijevog oksida/hidroksida i srebrovog oksida [78].

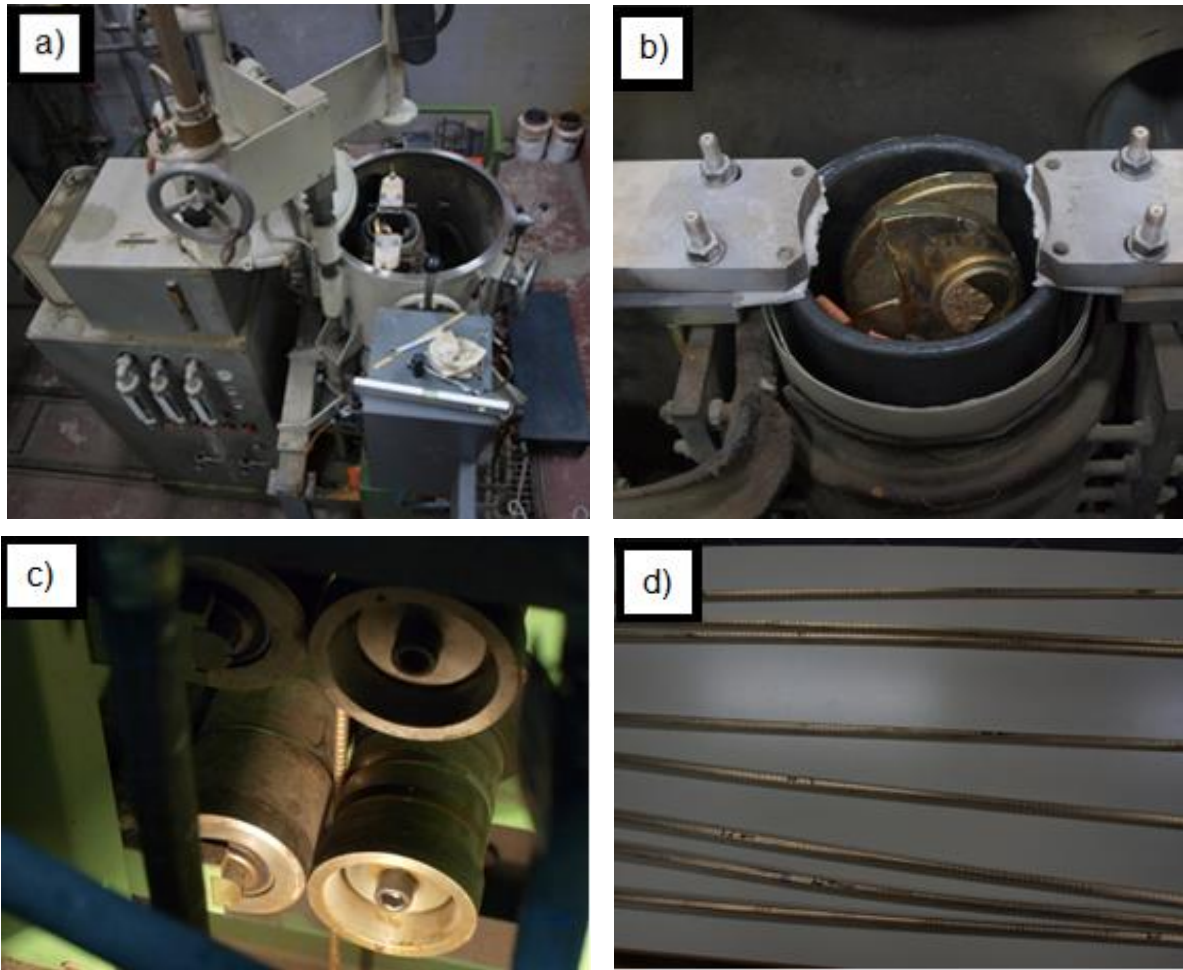
5. EKSPERIMENTALNI DIO

5.1. Lijevanje CuAlNi slitine s prisjetljivošću oblika

Za proizvodnju Cu – 12,8 mas. % Al – 4,1 mas. % Ni slitine s prisjetljivošću oblika provedeno je taljenje tehnički čistih komponenata (Cu, Al i Ni) u vakuum indukcijskoj peći u zaštitnoj atmosferi argona na Strojarskom fakultetu Sveučilišta u Mariboru. Peć za taljenje spojena je na uređaj za vertikalno kontinuirano lijevanje te se cijeli postupak (taljenje i lijevanje) provodi u zaštitnoj atmosferi. Na slici 24 shematski je prikazana tehnologija vertikalnog kontinuiranog lijevanja slitine CuAlNi. Vidljivo je da slitina skrućuje u kristalizatoru hlađenom vodom te štap određenog promjera izlazi između valjaka koji se okreću u smjeru istjecanja taline. Postupak kontinuiranog lijevanja slitine u obliku štapa promjera 8 mm može se smatrati postupkom brzog skrućivanja koji ima značajan utjecaj na svojstva dobivene slitine. Taljenje je provedeno pri temperaturi 1230°C, a lijevanje brzinom 295 mm/min. Fotografski snimci unutrašnjosti vakuum peći, ulaganja materijala u peć, lijevanja te konačnog proizvoda (štapa) CuAlNi slitine prikazani su na slici 25.



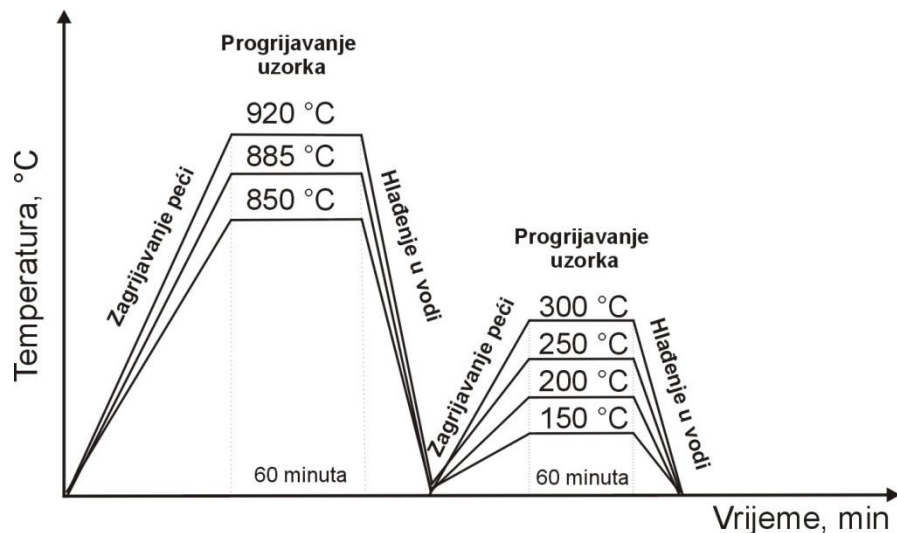
Slika 24. Shematski prikaz lijevanja slitine CuAlNi tehnologijom vertikalnog lijevanja [24]



Slika 25. Fotografski snimak unutrašnjosti vakuum peći (a), ulaganja materijala u peć (b), lijevanja štapa CuAlNi slitine (c) i štapova CuAlNi slitine dobivenih nakon lijevanja (d)

5.2. Toplinska obrada CuAlNi slitine s prisjetljivošću oblika

Toplinska obrada CuAlNi slitine s prisjetljivošću oblika provedena je u komornim elektrootpornim pećima za žarenje na Metalurškom fakultetu s ciljem utvrđivanja i praćenja mehanizma nastanka mikrostrukturnih konstituenata (martenzita i γ_2 faze). Toplinska obrada je provedena postupkom kaljenja i popuštanja. Slitina je zagrijavana na tri temperature (850 °C, 885 °C i 920 °C), zadržana na toj temperaturi 60 minuta, te nakon toga hlađena u vodi sobne temperature. Nakon kaljenja, provedeno je popuštanje uzoraka slitine na temperaturama 150 °C, 200 °C, 250 °C i 300 °C (vrijeme zadržavanja 60 minuta) te naglo hlađenje u vodi sobne temperature. Shematski prikaz toplinske obrade CuAlNi slitine prikazan je na slici 26. U tablici 3 su prikazani oznake uzoraka i pripadajući parametri toplinske obrade.



Slika 26. Shematski prikaz provedenog postupka toplinske obrade CuAlNi slitine s prisjetljivošću oblika

Tablica 3. Oznake uzoraka i pripadajući parametri toplinske obrade ispitivane CuAlNi slitine

| Oznaka uzorka | Parametri toplinske obrade CuAlNi slitine s prisjetljivošću oblika |
|---------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------|
| L | Lijevano stanje CuAlNi slitine |
| K-1 | Kaljeno stanje (850 °C/60'/H ₂ O) |
| K-1-1 | Kaljeno stanje (850 °C/60'/H ₂ O) i popušteno stanje (150 °C/60'/H ₂ O) |
| K-1-2 | Kaljeno stanje (850 °C/60'/H ₂ O) i popušteno stanje (200 °C/60'/H ₂ O) |
| K-1-3 | Kaljeno stanje (850 °C/60'/H ₂ O) i popušteno stanje (250 °C/60'/H ₂ O) |
| K-1-4 | Kaljeno stanje (850 °C/60'/H ₂ O) i popušteno stanje (300 °C/60'/H ₂ O) |
| K-2 | Kaljeno stanje (885 °C/60'/H ₂ O) |
| K-2-1 | Kaljeno stanje (885 °C/60'/H ₂ O) i popušteno stanje (150 °C/60'/H ₂ O) |
| K-2-2 | Kaljeno stanje (885 °C/60'/H ₂ O) i popušteno stanje (200 °C/60'/H ₂ O) |
| K-2-3 | Kaljeno stanje (885 °C/60'/H ₂ O) i popušteno stanje (250 °C/60'/H ₂ O) |
| K-2-4 | Kaljeno stanje (885 °C/60'/H ₂ O) i popušteno stanje (300 °C/60'/H ₂ O) |
| K-3 | Kaljeno stanje (920 °C/60'/H ₂ O) |
| K-3-1 | Kaljeno stanje (920 °C/60'/H ₂ O) i popušteno stanje (150 °C/60'/H ₂ O) |
| K-3-2 | Kaljeno stanje (920 °C/60'/H ₂ O) i popušteno stanje (200 °C/60'/H ₂ O) |
| K-3-3 | Kaljeno stanje (920 °C/60'/H ₂ O) i popušteno stanje (250 °C/60'/H ₂ O) |
| K-3-4 | Kaljeno stanje (920 °C/60'/H ₂ O) i popušteno stanje (300 °C/60'/H ₂ O) |

Napomena: Hlađenje je uvijek provedeno u vodi sobne temperature

5.3. Ispitivanje mikrostrukture CuAlNi slitine s prisjetljivošću oblika

Mikrostrukturna karakterizacija CuAlNi slitine s prisjetljivošću oblika provedena je metodama optičke mikroskopije (OM), pretražne elektronske mikroskopije (SEM) opremljene s energetske disperzijskim spektrometrom (EDS), transmisijske elektronske mikroskopije (TEM) te rendgenske fazne analize (XRD).

Za metalografsku pripremu uzorci su najprije odrezani (cca 10 mm) te su zatim uloženi u provodljivu masu na bazi ugljika postupkom vrućeg zalijevanja uzoraka na uređaju SimpliMet 1000 tvrtke Buechler.

Metalografska priprema uzoraka sastojala se od brušenja uzoraka na brusnim papirima različite gradacije (240-800), poliranja s vodenom otopinom $0,3 \mu\text{m Al}_2\text{O}_3$ te nagrivanja u otopini $2,5 \text{ g FeCl}_3 + 48 \text{ ml HCl} + 10 \text{ ml metanola}$, kako bi se istaknule granice zrna i pojedini mikrostrukturni konstituenti. Na slici 27 prikazan je uzorak nakon metalografske pripreme.

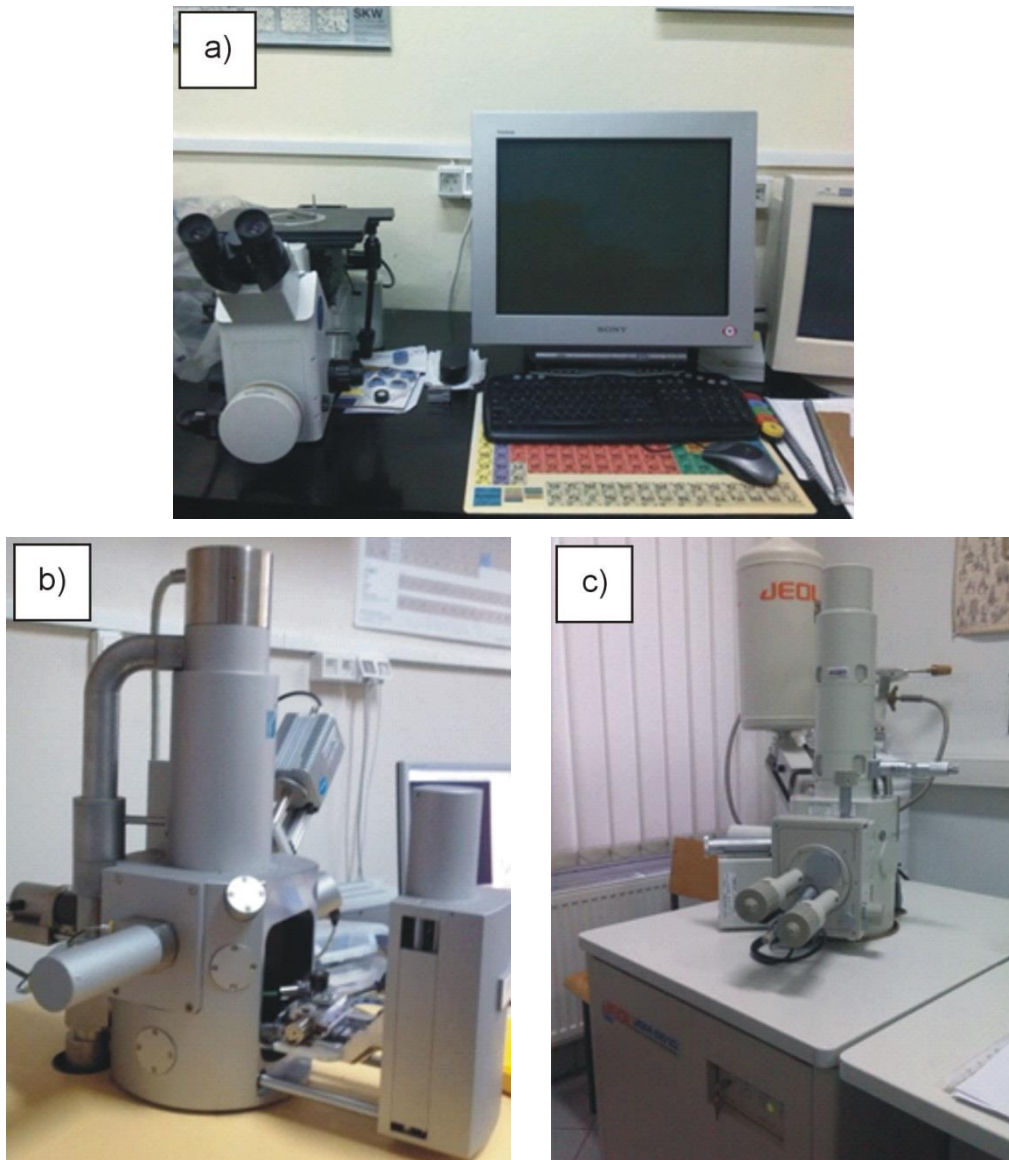


Slika 27. Fotografija uzorka pripremljenog za mikrostrukturnu analizu

Optička mikroskopija provedena je na OLYMPUS GX 51 optičkom mikroskopu s digitalnom kamerom (slika 28a) pri povećanjima 50x, 100x, 200x i 500x.

Nakon optičke mikroskopije provedena je pretražna elektronska mikroskopija na TESCAN VEGA TS 5136 MM (slika 28b) i JOEL JSM 5610 (slika 28c) mikroskopu opremljenom s energetske disperzijskim spektrometrom pri povećanjima 500x, 1000x, 2000x, 3000x, 5000x i 10000x. Prijelomne površine uzoraka također su analizirane navedenim

pretražnim elektronskim mikroskopom (JOEL JSM 5610). Nekoliko odabranih uzoraka snimljeno je i pri vrlo velikim povećanjima (40000x – 265000x) na pretražnom elektronskom mikroskopu MAIA3 tvrtke TESCAN. Transmisijska elektronska mikroskopija je provedena na uzorcima lijevanog i kaljenog stanja CuAlNi slitine s prisjetljivošću oblika. Uzorci za TEM analizu su pripremljeni postupkom elektro brušenja i poliranja kako bi se dobila folija za detaljnu analizu.



Slika 28. Fotografija optičkog mikroskopa Olympus GX 51 (a), pretražnog elektronskog mikroskopa TESCAN VEGA TS 5136 MM (b) i pretražnog elektronskog mikroskopa JEOL JSM-5610 (c)

Fazna analiza uzoraka CuAlNi slitine provedena je rendgenskom faznom analizom na uređaju Shimadzu XRD-6000 sa CuK α zračenjem (slika 29), uz ubrzavajući napon od 40 kV i struju 30 mA, u području 3 – 83° (kut 2 θ) s korakom 0.02° i vremenom zadržavanja od 0.3 sekunde.



Slika 29. Fotografija difraktometra Shimadzu XRD-6000

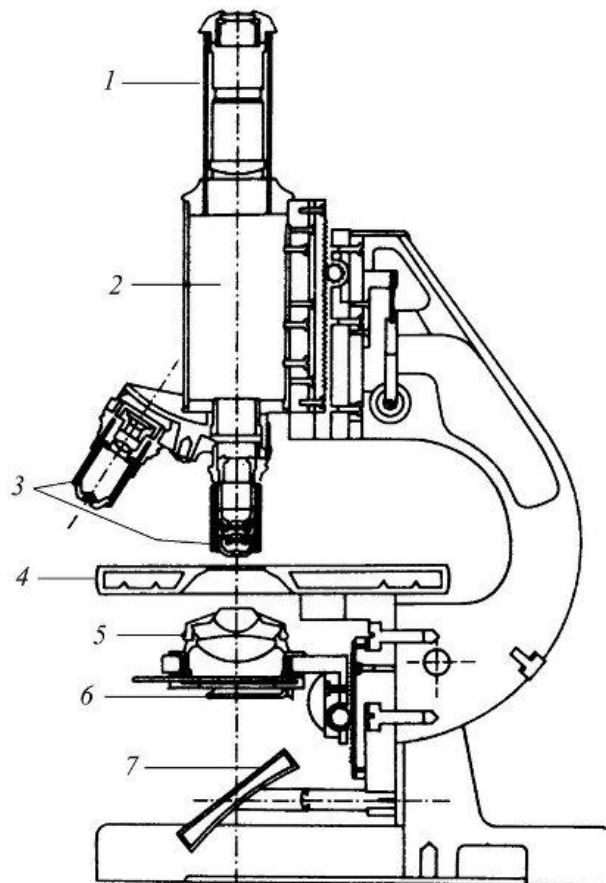
5.3.1. Optička mikroskopija

Metalografija je istraživačka metoda koja obuhvaća optičko istraživanje mikrostrukture sa svrhom njezina kvalitativnog i kvantitativnog opisa. Najčešća metalografska metoda je tzv. svjetlosna ili optička mikroskopija, u kojoj se za rasvjetu iskoristava vidljivi dio spektra, a osnovni je instrument svjetlosni mikroskop. Metalni uzorci se promatraju u reflektiranom svjetlu i zbog toga moraju biti pripremljeni na odgovarajući način. Također, pripremanje uzoraka za snimanje na pretražnom elektronskom mikroskopu identično je kao i za svjetlosni mikroskop.

Optički (svjetlosni) mikroskopi za stvaranje povećane slike predmeta koriste snop svjetlosti. Snop svjetlosti osvjetljava objekt koji promatramo i zatim prolazi kroz optički

sustav mikroskopa koji omogućuje stvaranje njegove povećane slike. Optički sustav mikroskopa sastoji se od niza leća, a može se podijeliti na dva osnovna dijela: okular i objektiv. Objektiv je građen od sustava leća, a okrenut je prema predmetu (objektu) koji promatramo [79].

Svjetlost kojom osvjetljavamo predmet prolazi kroz tzv. kondenzor koji može biti sastavljen od jedne ili više leća, a njegova je uloga da sakuplja zrake svjetlosti na uzorku koji promatramo kako bi on bio što bolje osvjetljen. Svjetlost se zatim reflektira od površinu uzorka i ulazi u leće objektivu koje stvaraju prvu povećanu sliku predmeta. Leće okulara imaju ulogu da još više povećaju sliku predmeta koju daje objektiv [80]. Na slici 30 dan je shematski prikaz optičkog mikroskopa.



Slika 30. Shematski prikaz optičkog mikroskopa; 1- okular, 2- tubus, 3- objektiv, 4- stolić, 5- kondenzor, 6- dijafragma, 7- zrcalo [81]

Moderni svjetlosni mikroskopi mogu postići povećanje od 1000-3000 \times te omogućavaju oku da razluči objekte koji su međusobno udaljeni i do 0,0002 mm. Kod mikroskopa koji koriste ultraljubičasti dio spektra mogu se razlučiti strukture koje su

međusobno udaljene i do 0,1 μm . U nastojanju da se postigne bolje razlučivanje i na taj način omogući promatranje još sitnijih struktura, utvrđeno je da moć razlučivanja mikroskopa nije ograničena samo brojem i kvalitetom leća, već također i valnom duljinom svjetlosti koja se koristi za osvjetljavanje promatranog objekta [79].

5.3.2. Elektronska mikroskopija

Elektronski mikroskopi umjesto snopa svjetlosti koriste snop elektrona čija mala valna duljina elektrona omogućava da postignu mnogo bolju moć razlučivanja. Današnji elektronski mikroskopi postižu moć razlučivanja od 0,1 nm i povećanje od čak nekoliko stotina tisuća puta.

Razlikujemo dva osnovna tipa elektronskih mikroskopa - pretražni elektronski mikroskop (SEM) i transmisijski elektronski mikroskop (TEM).

5.3.2.1. Pretražna elektronska mikroskopija (SEM)

U elektronskom mikroskopu umjesto svjetlosti na objekt koji promatramo pada snop elektrona. Put zraka elektrona i raspored njegovih leća u osnovi je sličan onome kod svjetlosnog mikroskopa. Međutim, umjesto izvora svjetlosti u elektronskom mikroskopu postoji izvor elektrona, a umjesto staklenih leća za sakupljanje ili rasipanje zraka elektrona koriste se tzv. elektronske leće. Elektronska leća može djelovati na snop elektrona pomoću električnog polja (elektrostatska leća) ili pomoću magnetskog polja (magnetska leća). Kod elektrostatskih leća električno polje stvara nabijeni prstenasti kondenzator, dok se kod magnetskih leća magnetsko polje stvara oko zavojnice kojom teče struja.

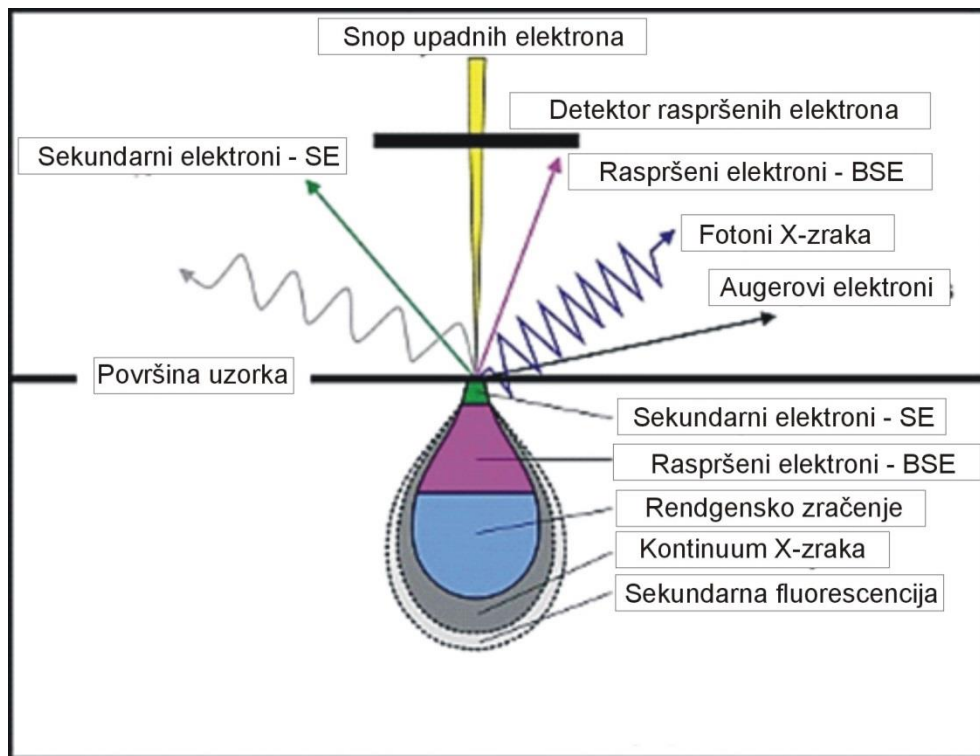
Kod SEM-a na uzorak se projicira uzak snop elektrona koji se pomiče (pretražuje) po njegovoj površini. Pri tome može doći do raspršivanja elektrona na uzorku ili stvaranja tzv. sekundarnih elektrona (elektroni koji se emitiraju s površine uzorka). Ovi raspršeni i sekundarni elektroni se zatim sakupljaju i detektiraju pomoću posebnog elektroničkog uređaja. Pri tome svakom pretraženom dijelu uzorka odgovara jedna točka na ekranu; što veći broj elektrona uređaj detektira, točka je svijetlija. Kako snop elektrona prelazi preko uzorka, na ekranu se stvara slika predmeta sastavljena od mnoštva točaka. Pretražni elektronski mikroskopi koriste se za istraživanje površina, te oni stvaraju detaljnu i realističnu trodimenzionalnu sliku površine objekta koji promatramo.

Uz pretražni elektronski mikroskop postavlja se i EDS sustav pomoću kojeg se može provesti analiza spektra rendgenskih zraka koje emitira uzorak kada na njega padne snop elektrona. Budući da atomi različitih elemenata emitiraju karakterističan spektar rendgenskog zračenja, pomoću analize njihovog spektra može se odrediti o kojem se elementu radi. Na taj način možemo dobiti ne samo povećanu sliku predmeta, već također saznati i kemijski sastav određenog mjesta na uzorku [82].

Prilikom sudara s atomskom jezgrom atoma koji grade uzorak, elektron iz elektronskog snopa mikroskopa se može odbiti natrag. Takve odbijene elektrone nazivamo elektroni povratnog raspršenja ili BSE (*engl. Back Scatter Electron*). Njih detektiramo pomoću BSE detektora povratnog raspršenja. BSE pokazuje uzorak u nijansama sive boje koje odgovaraju atomskim težinama atoma koji izgrađuju uzorak. BSE detektor koristi se za proučavanje razlika u kemijskom sastavu uzoraka, a ujedno smanjuje efekte izazvane nakupljanjem elektrona na površini uzorka (nabijanje), pa se uz njegovu upotrebu mogu snimati i uzorci koji nisu električki vodljivi. Drugi važan efekt koji nam se događa u trenutku sudara elektrona iz snopa i uzorka je izbijanje elektrona iz elektronskog omotača atoma iz uzorka. Te izbijene elektrone nazivamo sekundarni elektroni ili SE (*engl. Secondary Electrons*). SE detektor prikazuje površinu uzorka u velikoj rezoluciji, pa je posebno pogodan za proučavanje morfologije [83, 84].

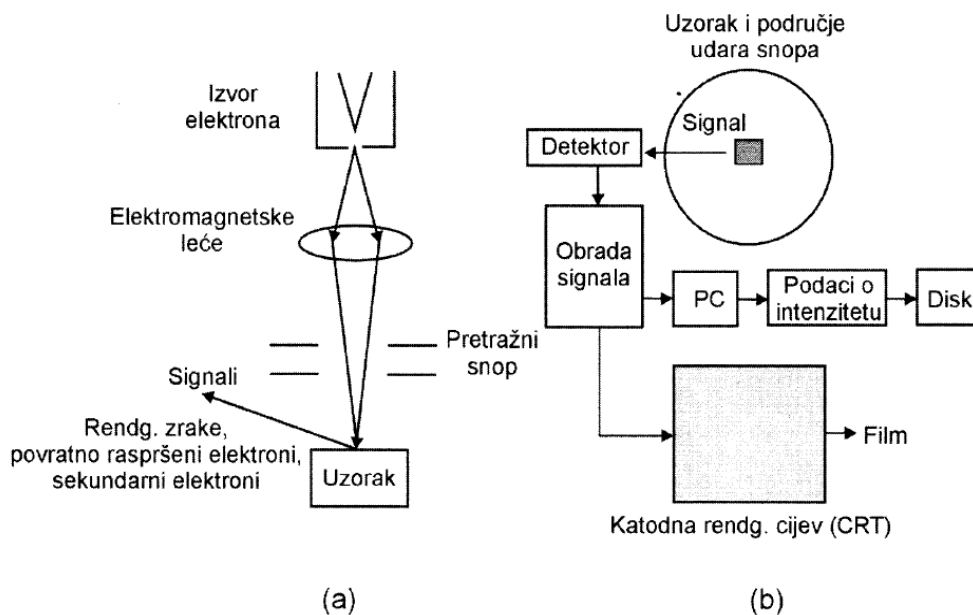
Kod izbijanja elektrona iz elektronskog omotača atoma ostaje prazno mjesto, koje se popuni elektronom iz druge elektronske ljuske više energije. Prilikom tog skoka elektrona emitira se jedan kvant energije ili X-zraka. Energija ovako nastalog zračenja karakteristična je za svaki kemijski element. Ovu vrstu zračenja detektira treća vrsta detektora, EDS detektor (*engl. Energy Dispersive Spectrometer*). Ovaj detektor služi za određivanje kemijskog sastava uzorka na temelju X zraka koje emitira uzorak pod elektronskim snopom mikroskopa. [83, 84].

Na slici 31 dan je shematski prikaz signala i područja informacija kod djelovanja elektronskog snopa s uzorkom.



Slika 31. Shematski prikaz signala i područja informacija kod djelovanja elektronskog snopa s uzorkom [85]

Ispitivanja se u pretražnom elektronskom mikroskopu provode u vakuumskoj komori pri tlaku 10^{-4} - 10^{-6} mbar. Elektroni iz elektronskog izvora (W-katoda, 30-60 kV) se sakupljaju pomoću elektromagnetskih leća u određeni snop promjera 5-10 nm (slika 32). Formirani elektronski snop usmjerava se na uzorak i pomoću elektromagnetskih leća vodi se duž njegove površine. Elektroni se s površine uzorka odvođuju u detektor gdje se pojačavaju te konačno upotrebljavaju za karakterizaciju površine. Interakcijski signali elektronski snop/površina uzorka su posljedica sekundarnih, odbijenih i absorbiranih elektrona, karakterističnog rendgenskog zračenja i katodne luminiscencije [86].



Slika 32. Shematski prikaz pretražnog elektronskog mikroskopa: a) nastanak elektronskog snopa i fokusiranje u točku na površini uzorka; b) pojačavanje detektiranih signala za različite analize [86]

5.3.2.2. Transmisijska elektronska mikroskopija (TEM)

Kod transmisijskog elektronskog mikroskopa (TEM), kao i kod pretražnog elektronskog mikroskopa za izvor elektrona služi tzv. elektronski top. Elektronski top sastoji se od elektroda (katoda i anoda) koje stvaraju uzak snop elektrona podjednake brzine. Razlika potencijala između katode i anode vrlo je velika i obično iznosi između 20 000 i 100 000 volti. Elektroni se izbijaju iz katode udarom pozitivnih iona ili žarenjem (pri tome se obično koristi užarena volframova nit). Pozitivno nabijena elektroda (anoda) privlači elektrone i propušta ih kroz središnji otvor. Elektronske leće koje imaju ulogu kondenzora sabiru snop elektrona na predmetu koji promatramo. Sljedeća elektronska leća ima ulogu objektiva i stvara prvu povećanu sliku predmeta. Ostale leće služe samo da povećaju sliku koju daju leće objektiva i da ju projiciraju na ekran te se zbog toga nazivaju projekcijske leće. Svi dijelovi mikroskopa kroz koje prolazi snop elektrona nalaze se u vrlo visokom vakuumu, jer bi čestice zraka mogle zaustaviti ili usporiti kretanje elektrona.

Pri izlaganju uzorka snop elektrona nastaju dvije osnovne pojave koje su važne za nastanak slike u transmisijskom elektronskom mikroskopu:

- elektroni prolaze kroz uzorak (zbog toga uzorak mora biti vrlo tanak) ili se

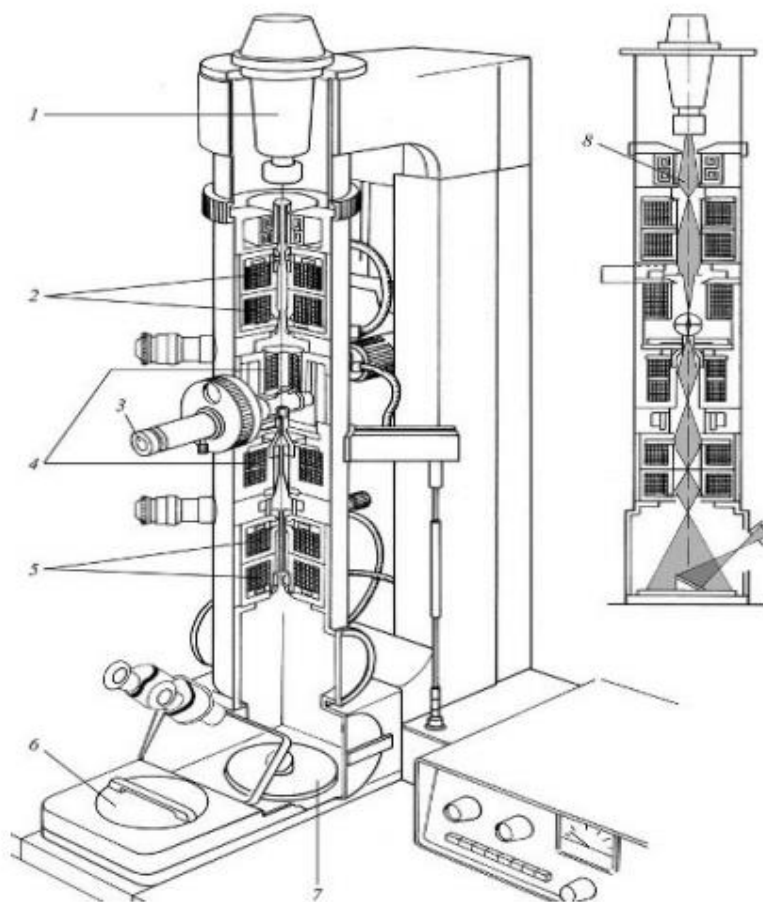
- elektroni na uzorku raspršuju u različitim smjerovima.

Dijelovi uzorka koji su deblji ili veće gustoće općenito će raspršiti više elektrona nego tanji uzorci ili uzorci manje gustoće. Ova pojava raspršenja snopa elektrona na uzorku omogućava stvaranje kontrasta na elektronsko-mikroskopskoj slici [83].

Konačna slika nastaje na fluorescentnom zaslonu, a njezini tamni dijelovi odgovaraju debljim i gušćim područjima uzorka. Kvaliteta slike ovisi o vrsti kontrasta, koji može biti ogibni ili fazni. U ogibnome kontrastu postoje slike svijetlog i tamnog polja, koje imaju inverzan kontrast, a povezane su s ogibnom slikom istog područja promatranog na mikrografiji. Iz ogibne se slike prepoznaje simetrija promatranog uzorka, a smjerovi iz ogibne slike izravno se prenose u elektronsku sliku svijetlog polja, tamnog polja ili u sliku visokog razlučivanja koja se temelji na faznome kontrastu. Na temelju ogibne slike moguće je odrediti kristalnu strukturu. Međutim, kvantitativna informacija o mikrostrukturi materijala može se dobiti detaljnom korelacijom ogibne i elektronske slike. Ogibni kontrast oslikava detalje veće od 1,5 nm, a fazni kontrast daje razlučivanje na razini atoma [82].

Današnja se granica razlučivanja najsnažnijih transmisijskih elektronskih mikroskopa približava iznosu od 0,1 nm uz povećanje slike od 1,5 mil. puta, a to je dovoljno za istraživanje molekularne strukture, pa i za raspoznavanje atoma u kristalima.

Transmisijski elektronski mikroskop se koristi za promatranje uzoraka koji su za elektrone propusni, pa zato debljina uzoraka rijetko može biti veća od 1 μm . Shematski izgled transmisijskog elektronskog mikroskopa prikazan je na slici 33.



Slika 33. Transmisijski elektronski mikroskop, presjek uređaja (lijevo); put elektronskog snopa (desno); 1- elektronski top, 2- kondenzorske leće, 3- zapornica za umetanje uzoraka, 4- leća objektiva, 5- projektorska leća, 6- kamera, 7- fluorescentni zaslon, 8- elektronski sklop [87]

5.3.3. Rendgenska fazna analiza

Tehnika rendgenske fazne analize jedna je od najkorisnijih tehnika za karakterizaciju kristalnih materijala poput metala, keramike, minerala, polimera, plastike i drugih organskih i anorganskih spojeva. Difrakcija X-zrakama može se koristiti za određivanje faza prisutnih u uzorku i to od sirovih materijala do gotovog proizvoda, a isto tako može dati informaciju o fizikalnom stanju uzorka (npr. veličini zrna i teksturi).

Tehnika rendgenske fazne analize je brza i nedestruktivna metoda. Uzorci koji se ispituju mogu biti u različitim oblicima, ovisno o dostupnosti materijala i tipu analize koja se provodi. Vrsta informacije koja se očekuje može dati odgovor o kristalnosti uzorka ili njegov iznimno detaljan sastav i stanje te orijentaciju kristala. Fazna analiza može se provesti na svim monokristalima ili praškastim uzorcima. Dobivena informacija može se kategorizirati prema položaju, intenzitetu i obliku difrakcijskih pikova. Prostorni položaji difrakcijskih zraka na izlazu sadržava sve podatke o geometriji kristala. Intenziteti zraka se odnose na vrste atoma i njihov raspored u kristalu. Oštrina difrakcijskih zraka mjera je savršenosti kristala. Difrakcijski eksperimenti mogu biti dizajnirani za mjerenje bilo koje ili sve od ovih značajki [88, 89].

Rendgenske zrake se dobiju kada katodne zrake odnosno brzi elektroni udaraju u metal. Rendgenska cijev je katodna cijev koja fokusira energetske tokove elektrona u metalnu metu čime uzrokuje da ona emitira rendgenske zrake (X-zrake) (slika 34a). Osnovni princip rendgenske cijevi nije se promijenio od Roentgenovog otkrića X-zraka 1895. Na katodu se dovodi visoki napon (oko 50 000 V) zbog čega elektroni velikom brzinom izlijeću s katode. Sudarom elektrona s anodom nastaju rendgenske zrake koje se šire u prostor.

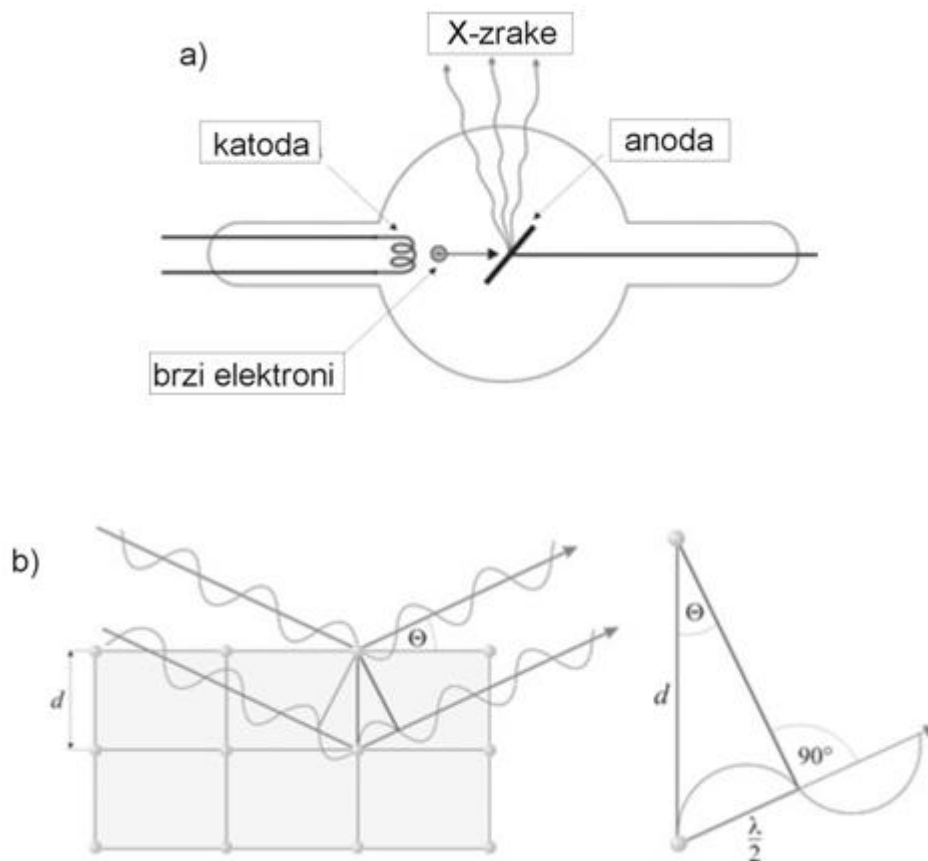
Pravilni raspored atoma u kristalnoj rešetki je zapravo trodimenzionalna rešetka za valove kratkih valnih duljina, kao što su rendgenske zrake. Na slici 34b prikazan je shematski prikaz atoma smještenih u ravninama međusobno udaljenim za razmak d , snop rendgenskih zraka valne duljine λ , koji upada na ravnine pod kutem θ . Difrakcijski maksimumi pojavljuju se u smjeru upadnog vala, a valna duljina zračenja može se odrediti pomoću Braggove jednadžbe:

$$2d\sin\theta = n\lambda \quad (11)$$

Snop reflektiran pod kutem θ može biti realan samo ako se zrake sa svake sukcesivne ravnine međusobno pojačavaju. Pojačanje rendgenske zrake nastupa kada je:

$$n\lambda = 2d\sin\theta \quad (12)$$

Iz Braggove jednadžbe možemo odrediti razmak između ravnina atoma d u kristalnoj rešetki eksperimentalnim određivanjem Braggovog kuta i poznavanjem valne duljine λ upotrijebljenih rendgenskih zraka. Isto tako iz Braggove jednadžbe možemo izračunati valnu duljinu λ ispitivanih rendgenskih zraka kad znamo d i θ [90].



Slika 34. Shematski prikaz rendgenske cijevi (a) i difrakcije rendgenskih zraka na ravninama kristala (b) [90]

5.4. Toplinska analiza CuAlNi slitine s prisjetljivošću oblika

Toplinska analiza, tj. određivanje temperatura austenitno – martenzitne fazne transformacije provedena je na uzorcima CuAlNi slitine s prisjetljivošću oblika simultanom tehnikom toplinske analize DSC/TG na uređaju NETZSCH STA Jupiter 449 F1. Ispitivanja su provedena u uvjetima zagrijavanja i hlađenja od sobne temperature do 400 °C, brzinom zagrijavanja/hlađenja od 10 Kmin⁻¹, u zaštitnoj atmosferi argona.

Također, na odabranim uzorcima provedeno je i određivanje temperature fazne transformacije i tehnikom mjerenja električnog otpora u vakuumu, zagrijavanjem i hlađenjem od sobne temperature do 400 °C, pri brzini od 5 Kmin⁻¹.

Temperature faznih transformacija te sposobnost prigušenja vibracija ispitane su tehnikom dinamičke mehaničke analize na uređaju TA Instruments, DMA 983, pri konstantnoj frekvenciji od 1Hz uz amplitudu od 0,5 mm i pri brzini zagrijavanja 2 °Cmin⁻¹.

5.4.1. Tehnike toplinske analize

Tehnike određivanja fizikalnih i kemijskih svojstava ispitivanog materijala u ovisnosti o temperaturi nazivaju se tehnikama toplinske analize. Tehnike toplinske analize podrazumijevaju praćenje fizikalnih i kemijskih svojstava materijala u ovisnosti o promjeni temperature, u kontroliranim uvjetima mjerenja. Pri tomu se mjerenja mogu provoditi izotermno, kada se prati ponašanje ispitivanog materijala tijekom izlaganja stalnoj temperaturi, ili neizotermno, kada se uzorak zagrijava ili hladi, u pravilu stalnom brzinom, do konačne temperature. Neke od najčešćih tehnika toplinske analize su termogravimetrijska analiza (TGA), diferencijalna toplinska analiza (DTA), diferencijalna pretražna kalorimetrija (DSC) i dinamičko mehanička analiza (DMA).

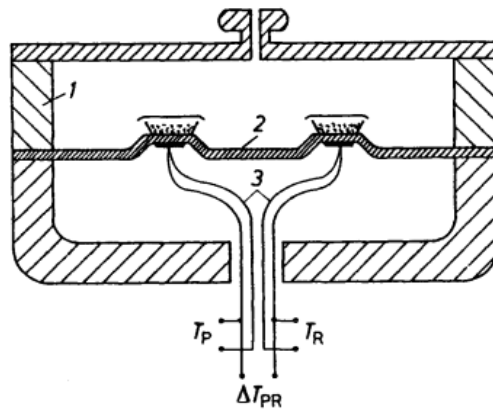
Diferencijalna toplinska analiza (DTA) mjeri razliku temperature između ispitivanog uzorka i inertnog referentnog uzorka u ovisnosti o temperaturi ili vremenu, dok se diferencijalnom pretražnom kalorimetrijom (DSC) prati promjena toplinskog toka materijala.

Po principu rada razlikuju se dvije vrste DSC uređaja:

- uređaji koji rade na principu toplinskog toka (*engl. Heat Flux DSC*), i
- uređaji koji rade na principu kompenzacije snage (*engl. Power Compensation DSC*).

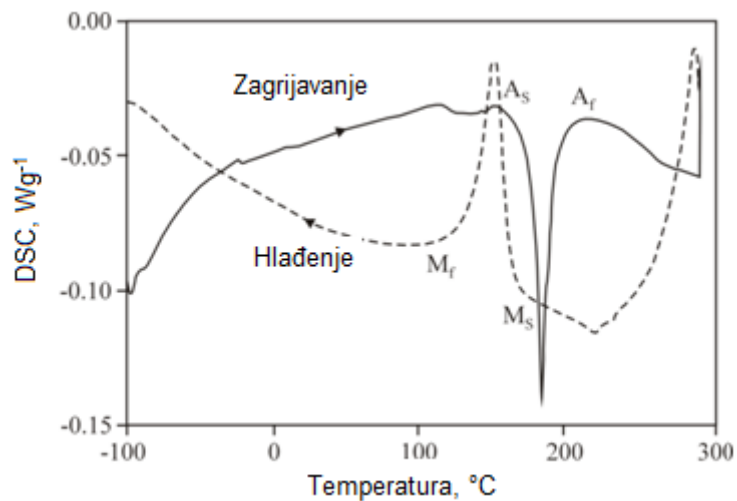
Kod DSC uređaja s toplinskim tokom, i referentni i ispitivani uzorak, zagrijavaju se zajedničkim grijačem te se toplina prenosi vodljivim diskom do oba materijala. Razlika temperature koja nastaje tijekom transformacije, upravo je proporcionalna toplinskom toku. Kod uređaja koji rade na principu kompenzacije snage izravno se mjeri razlika između snaga grijača koji održavaju uzorke na jednakim temperaturama. Slika 35 shematski prikazuje mjernu ćeliju DSC instrumenta koji radi na principu toplinskog toka [91].

Termogravimetrija je tehnika koja omogućuje praćenje promjene mase u ovisnosti o temperaturi ili vremenu, pomoću termovage. Ovom tehnikom mogu se dobiti informacije o toplinskoj razgradnji istraživanog sustava (temperaturi početka toplinske razgradnje i gubitku mase tijekom razgradnje) u inertnoj ili reaktivnoj atmosferi [91].



Slika 35. Shematski prikaz ćelije DSC instrumenta baziranog na principu toplinskog toka: 1 – peć, 2 – postolje za posudice s ispitivanim i referentnim uzorkom, 3 – termoparovi, T_P – temperatura ispitivanog uzorka, T_R – temperatura referentnog uzorka, ΔT_{PR} – razlika temperatura ispitivanog i referentnog uzorka [91]

DSC metoda se u metalurgiji najčešće koristi kako bi se odredile temperature faznih prijelaza koje se odvijaju u metalnom uzorku. Na slici 36 označene su temperature faznih transformacija karakteristične za slitine s prisjetljivošću oblika na bazi bakra [92].



Slika 36. Primjer DSC krivulja CuAlNi slitine [92]

5.4.2. Ispitivanje električnog otpora

Za praćenje mikrostrukturnih promjena postoji niz metoda koje dijelimo na diskontinuirane ex-situ i kontinuirane in-situ mjerne metode. Navedene metode omogućuju praćenje kinetike mikrostrukturnih promjena. Za vrednovanje kinetičkih uvjeta potreban je podatak koji se može dobiti iz mjerenja određenih fizikalnih parametara koji se mijenja u ovisnosti o vremenu i temperaturi. S obzirom da je električna otpornost jedna od najbolje strukturno osjetljivih svojstava materijala, može se koristiti za dobivanje informacija o mikrostrukturnim promjenama nastalim s faznom transformacijom ili kemijskom reakcijom [94].

Automatizirani sustav za mjerenje električnog otpora u ovisnosti od temperature omogućuje proučavanje toplinsko aktiviranih procesa u različitim uzorcima metalnih i nemetalnih materijala (slika 37).

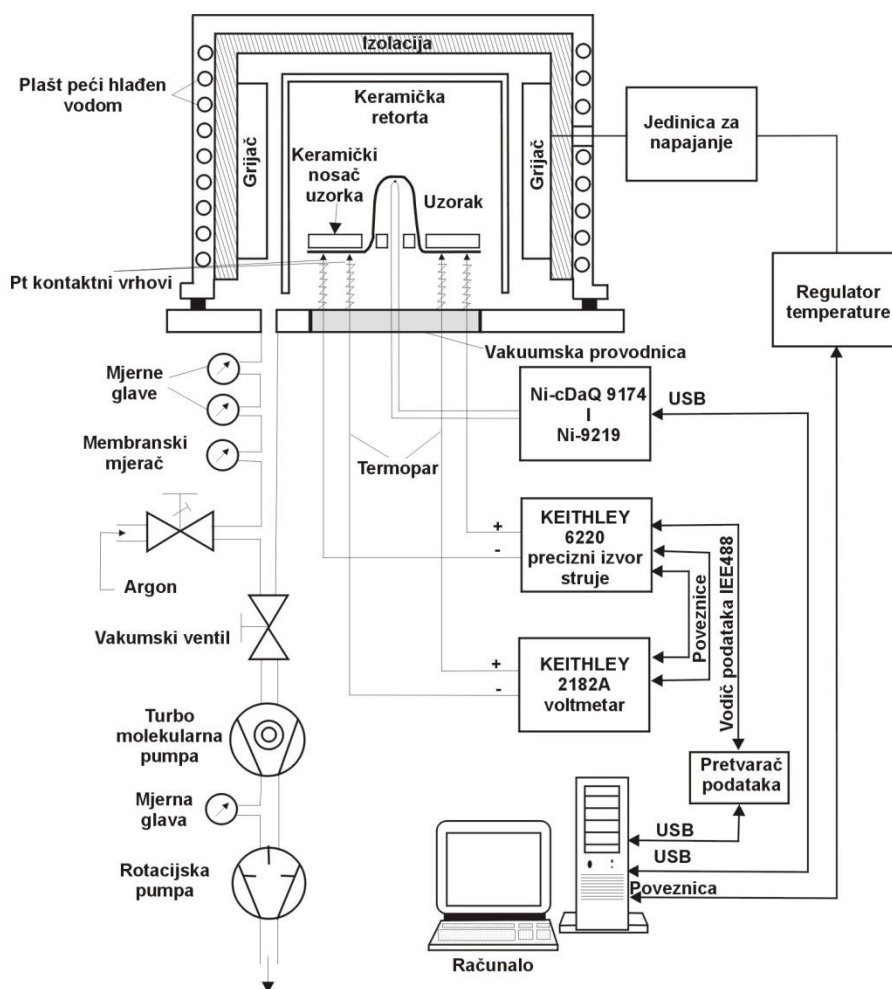


Slika 37. Fotografija aparature za mjerenje električnog otpora uzoraka

S obzirom da tanke pločice uzoraka već u početku imaju mali električni otpor, potrebna je pouzdana i odgovarajuća metoda koja može mjeriti tako mali iznos otpora (u području $\mu\Omega$). Cjelokupni mjerni sustav je napravljen tako da kompenzira pogreške koje mogu nastati zbog utjecaja kontaktnog otpora spojeva u mjernom lancu, otpora mjernih kablova, zagrijavanjem uzoraka, itd. [93].

Za mjerenje električnog otpora korištena je mjerna DC metoda u četiri točke. Princip s četiri mjerne točke uspješno eliminira utjecaj kontaktne otpornosti spojeva i otpornosti mjernih kablova [94].

Uzorci u obliku tankih pločica ili trakica montiraju se na keramički nosač (slika 38). Platinski kontaktni vrhovi u jednoj točki dotiču uzorak i na taj način mjere električni otpor. Platinski vrhovi su povezani s mjernim instrumentima s posebnim mjernim kablama koji prolaze kroz vakuumsku provodnicu. Uzorci su smješteni unutar keramičke retorte kojom se osigurava jednakomjerno raspoređivanje temperature u okolici uzorka te sprječava pojavu grešaka koje bi nastale pri direktnom zagrijavanju uzorka i priključnih kontakata [93].



Slika 38. Shematski prikaz mjernog sustava za mjerenje električnog otpora [93]

5.4.3. Dinamičko mehanička analiza

Dinamičko mehanička analiza (DMA) je tehnika koja se često koristi za karakterizaciju svojstva materijala kao funkcije temperature, vremena, frekvencije, napreznja, atmosfere ili kombinacije ovih parametara.

Dinamičko mehanička analiza je tehnika toplinske analize materijala kojom možemo pratiti odziv materijala na cikličko opterećenje pri kontroliranom zagrijavanju materijala. Sinusoidalno cikličko napreznje materijala rezultira deformacijom koja se sinusoidalno mijenja s vremenom pri istoj frekvenciji [95].

Napreznje (σ) i deformacija (ε) pri cikličkom opterećenju dani su jednadžbama:

$$\sigma = \sigma_0 \sin(\omega t + \delta) \quad (13)$$

$$\varepsilon = \varepsilon_0 \sin \omega t \quad (14)$$

gdje su:

ω – kutna frekvencija, rads^{-1} i

t – vrijeme, s.

Napreznje je dano sumom elastične komponente (napreznje i deformacija u fazi) i viskozne komponente (deformacija kasni za napreznjem za 90°).

$$\sigma = \sigma_0 \sin \omega t \cos \delta + \sigma_0 \cos \omega t \sin \delta \quad (15)$$

Napreznje je određeno realnom (E') i imaginarnom komponentom modula (E''):

$$\sigma = \varepsilon_0 E' \sin \omega t + \varepsilon_0 E'' \cos \omega t \quad (16)$$

Modul pohrane (E') vezan je uz svojstva elastične komponente i proporcionalan je pohranjenoj energiji koja se pri periodičkoj deformaciji vraća kao mehanička energija. Komponenta napreznja vezana za viskoznu komponentu određena je veličinom modula gubitka (E'') proporcionalnim izgubljenoj mehaničkoj energiji u obliku topline.

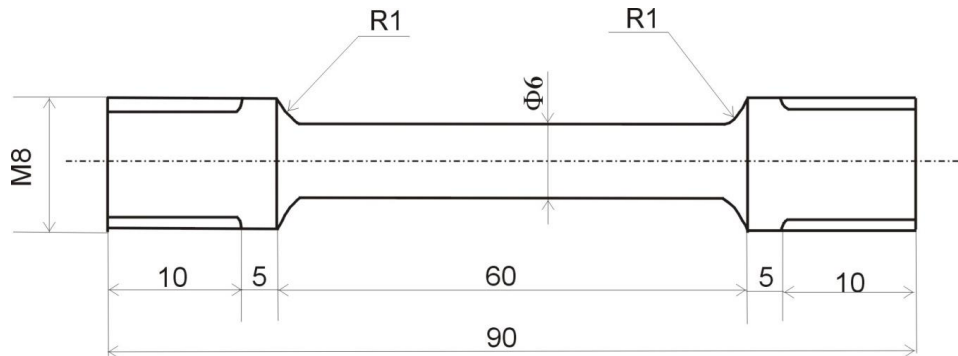
Kut faznog pomaka dan je omjerom modula gubitka (E'') i modula pohrane (E'):

$$\text{tg} \delta = \frac{E''}{E'} \quad (17)$$

i mjera je gubitka energije u materijalu uslijed viskoznog trenja [95].

5.5. Mehanička ispitivanja

Uzorci CuAlNi slitine s prisjetljivošću oblika za mehanička ispitivanja su pripremljeni iz štapa CuAlNi slitine, promjera 8 mm, u oblik epruvete za ispitivanje prikazane na slici 39. Ispitivanje mehaničkih svojstava provedeno je na univerzalnoj kidalici Zwick/Roell Z050 na sobnoj temperaturi (slika 40).



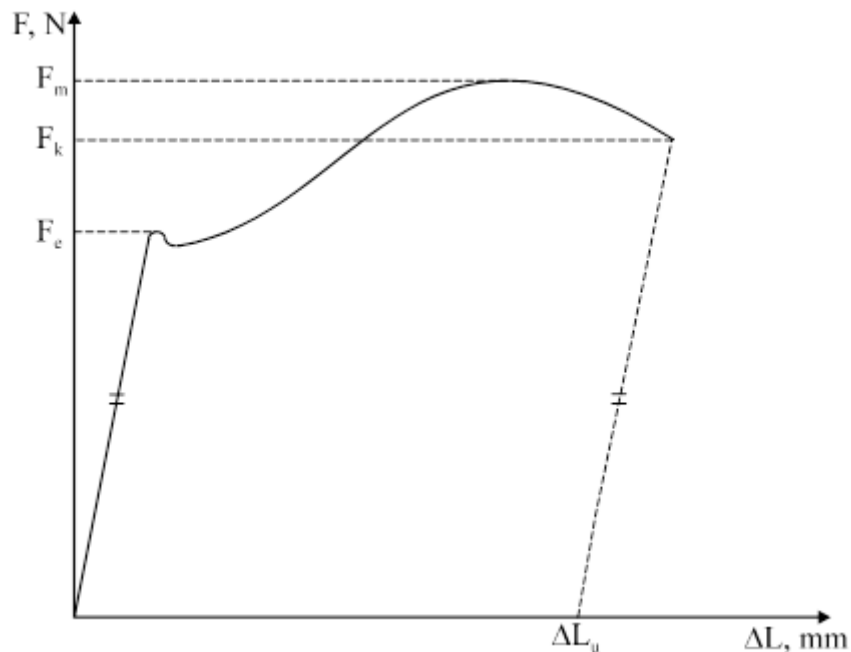
Slika 39. Shematski prikaz epruvete za mehanička ispitivanja



Slika 40. Fotografija kidalice Zwick/Roell Z050

Statički vlačni pokus je postupak ispitivanja kojim se utvrđuju osnovne značajke mehaničkih svojstava, a ujedno je i najčešće primjenjeno ispitivanje mehaničkih svojstava. Prirast sile pri statičkom vlačnom ispitivanju u jedinici vremena mora biti takav da prirast proizvedenog naprezanja bude $\leq 10 \text{ N/mm}^2$ u sekundi. Za takvo sporo opterećivanje je najprikladniji hidraulični pogon kidalice. Kod takvog hidrauličnog sustava moguće je u svakom trenutku rasteretiti ispitni uzorak. Ispitivanje se provodi na ispitnim uzorcima (epruvetama) okruglog ili četvrtastog poprečnog presjeka (trake).

Iznos sile kojom je opterećena epruveta za vrijeme statičkog vlačnog pokusa prikazuje se na skali kidalice u N. Budući da je pri svakom naprezanju prisutna deformacija, tako se i pri ovom ispitivanju epruveta produljuje. Na pisaču kidalice crta se dijagram odnosa sile (F) i produljenja (ΔL). Slikom 41 prikazan je primjer dijagrama F - ΔL (dijagram kidanja):



Slika 41. Dijagram sila F - produljenje ΔL [96]

U prvom dijelu dijagrama F - ΔL linearna je ovisnost sile i produljenja. Nakon dostizanja sile razvlačenja ili tečenja (F_e) epruveta se nastavlja produljivati uz mali pad sile. Za daljnje rastezanje materijala potrebno je opet povećanje sile. U tom dijelu statičkog vlačnog pokusa više ne postoji linearna ovisnost između prirasta sile i produljenja. Opterećenje se povećava sve do dosignuća maksimalne sile (F_m), nakon koje se epruveta nastavlja produljivati uz smanjenje potrebne sile zbog lokaliziranog intenzivnog smanjenja površine poprečnog presjeka. Konačno, pri vrijednosti konačne sile (F_k) dolazi do loma

epruvete. Sastavimo li puknutu epruvetu te izmjerimo razmak točaka koji je prije ispitivanja iznosio L_0 (početna mjerna duljina) dobit ćemo konačnu mjernu duljinu L_u .

Iznosi sila pri statičkom vlačnom pokusu ne daju pravi uvid u mehaničku otpornost materijala ukoliko se ne uzme u obzir površina poprečnog presjeka epruvete, odnosno ukoliko se umjesto sile F ne uvede naprezanje σ , koje se određuje izrazom:

$$\sigma = \frac{F}{S_0}, (\text{Nmm}^{-2}) \quad (18)$$

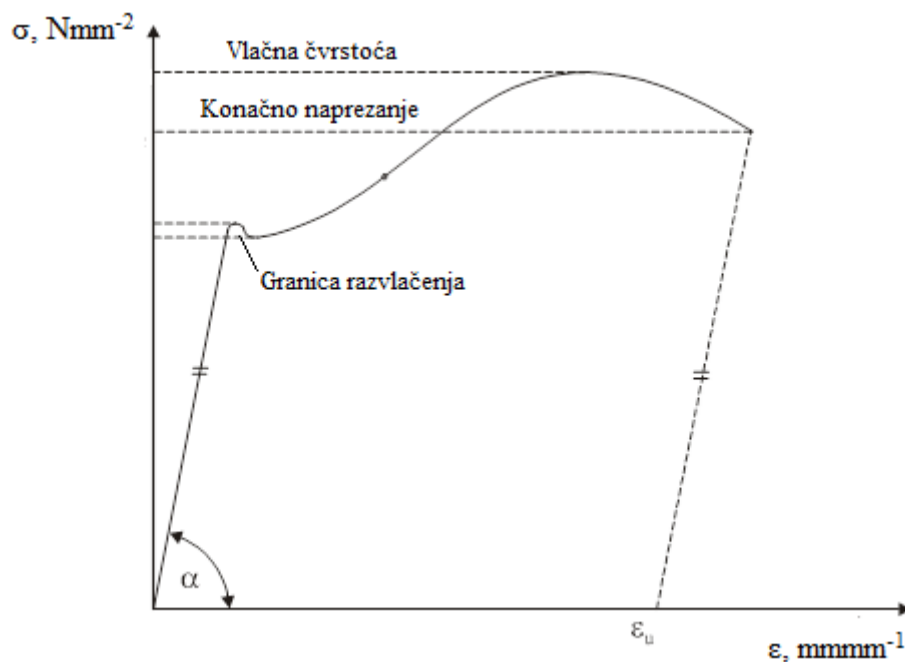
gdje su: F – sila, N,

S_0 – površina početnog poprečnog presjeka epruvete, mm^2 .

Ukoliko se produljenje ΔL podijeli s početnom mjernom duljinom L_0 dobiva se relativno produljenje ili istežanje ε prema izrazu :

$$\varepsilon = \frac{\Delta L}{L_0}, (\%) \quad (19)$$

Na taj se način iz dijagrama F - ΔL dobiva “inženjerski” ili “konvencionalni” dijagram naprezanje σ - istežanje ε (slika 42).



Slika 42. Dijagram naprezanje σ - istežanje ε [96]

Dijagram počinje iz ishodišta Hookeovim pravcem za koji vrijedi Hookeov zakon. Što je modul elastičnosti (Youngov modul) veći za isto istežanje ε biti će potrebno veće naprezanje σ , odnosno nagib Hookeovog pravca će biti strmiji. Modul elastičnosti je elastična

konstanta materijala koja ovisi o čvrstoći veze između atoma u kristalnoj rešetki ili amorfnoj strukturi. Što je veza između atoma jača, veći je modul elastičnosti.

Svako naprezanje u području gdje vrijedi Hookeov zakon izaziva samo elastičnu deformaciju. Hookeov pravac je, uz određeno pojednostavljenje, s gornje strane ograničen granicom razvlačenja R_e ili $R_{p0,2}$. Granica razvlačenja je ono naprezanje kod kojeg se epruveta produljuje uz konstantno ili čak privremeno smanjenje naprezanja.

Granica razvlačenja R_e utvrđuje se izrazom :

$$R_e = \frac{F_e}{S_0}, (\text{Nmm}^{-2}) \quad (20)$$

gdje su F_e sila tečenja izražena u N, a S_0 površina početnog presjeka izražena u mm^2 .

Naprezanje kod maksimalne sile naziva se vlačna ili rastezna čvrstoća (R_m ili σ_m) i jednako je omjeru maksimalne sile F_m i površine početnog presjeka S_0 [96]:

$$R_m = \frac{F_m}{S_0}, (\text{Nmm}^{-2}) \quad (21)$$

Vlačnu čvrstoću je pogrešno nazivati maksimalnim naprežanjem, nego je to naprežanje pri maksimalnoj sili. Naime površina presjeka epruvete od trenutka postizanja maksimalne sile počinje se naglo smanjivati pa stvarno naprežanje unatoč smanjenju sile raste. Vlačna čvrstoća predstavlja osnovno mehaničko svojstvo na temelju kojeg se materijali vrednuju prema njihovoj mehaničkoj otpornosti.

Naprežanje kod kojeg dolazi do loma epruvete predstavlja konačno naprežanje (R_k) koje je jednako [96]:

$$R_k = \frac{F_k}{S_0}, (\text{Nmm}^{-2}) \quad (22)$$

gdje su: F_k konačna sila, N,

S_0 površina početnog presjeka, mm^2 .

5.6. Ispitivanje tvrdoće CuAlNi slitine

Tvrdoća je otpornost materijala prema prodiranju drugog znatnije tvrđeg tijela. Najčešće primjenjivane metode za mjerenje tvrdoće su: Brinell, Vickers, Rockwell, Knoop, Poldi i Shore metoda.

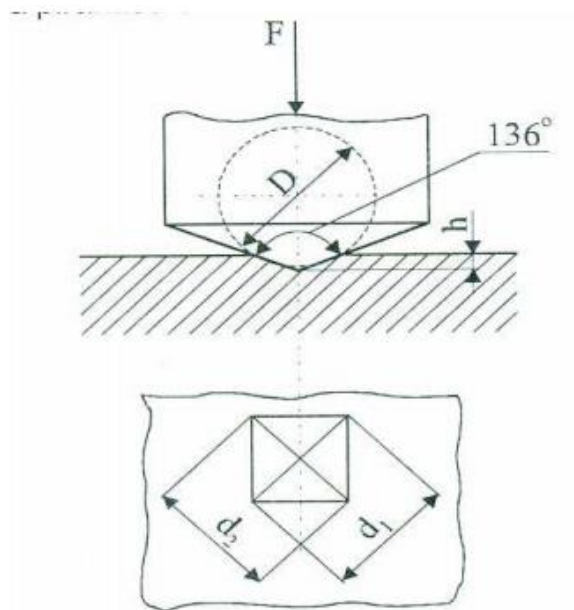
Metoda mjerenja tvrdoće po Vickersu razvijena je kako bi se uklonili pojedini nedostaci koji su prisutni kod Brinellove metode. Dva osnovna nedostatka Brinellove metode

su ograničenost područja mjerenja do 700 HB te ovisnost iznosa tvrdoće o primijenjenoj sili utiskivanja kuglice. Kod Vickersove metode ovi su nedostaci uklonjeni.

Prvi nedostatak uklonjen je uporabom najtvrđeg materijala za indentor - dijamant, a drugi oblikom indentora. To je kod Vickersove metode četverostrana piramida s vršnim kutem između nasuprotnih stranica od 136° (slika 43).

Piramida na ispitnom uzorku ostavlja otisak oblika koji je prikazan na slici 43. Kut od 136° nije odabran slučajno. Iz poznate metode po Brinell-u, izmjerena vrijednost promjera otiska smije biti unutar granica 0,25 – 0,5 promjera indentora (kuglice). Srednja vrijednost tog raspona je 0,375. Kut od 136° zatvaraju tangencijalne ravnine na Brinellovu kuglicu pri optimalnoj veličini otiska $d = 0,375 \cdot D$.

Kod Vickersove metode je potrebna brižljiva priprema mjerne površine koja, pogotovo za mjerenje semimikro- i mikrotvrdoće, uključuje i poliranje uzorka. Također je zbog sitnog otiska za mjerenje dijagonale potreban mjerni mikroskop [96].



Slika 43. Mjerenje tvrdoće po Vickersu [96]

Ispitivanje tvrdoće na uzorcima CuAlNi slitine provedeno je Vickersovom metodom na tvrdomjeru Leica VHMT. Uzorak je ispitivan pri sili utiskivanja indentora od 9,804 N u trajanju od 10 sekundi. Mjerenjem dimenzija otiska dobivena je vrijednost tvrdoće uzoraka prije i nakon toplinske obrade (kaljenja i popuštanja).

5.7. Ispitivanje korozijskih parametara CuAlNi slitine s prisjetljivošu oblika

5.7.1. Priprema radne elektrode

Uzorci CuAlNi slitine u lijevanom stanju te nakon toplinske obrade korišteni su za izradu elektroda u obliku valjka visine 10 mm koji su zalemljeni za izoliranu bakrenu žicu i na taj način je bio osiguran dobar električni kontakt. Nakon lemljenja uzorci su sa svih strana izolirani Polirepar zaštitnom masom pri čemu je neizolirana baza valjka površine $50,2 \text{ mm}^2$ predstavljala radnu površinu koja je bila u kontaktu s elektrolitom.

Prije provođenja korozijskih ispitivanja površina radne elektrode je mehanički obrađena brušenjem s brusnim papirom različite gradacije: 400, 600, 800, 1000 i 1200. Nakon brušenja, elektroda je ispirana mlazom destilirane vode, polirana s Al_2O_3 pastom veličine čestica $0,05 \text{ }\mu\text{m}$, odmašćena ultrazvučno u etanolu, isprana destiliranom i redestiliranom vodom te uronjena u otopinu elektrolita.

5.7.2. Priprema otopina

Na svim uzorcima provedena su ispitivanja u 0,9 % NaCl otopini na temperaturi od $37 \text{ }^\circ\text{C}$, pri $\text{pH} = 7,4$.

Otopina je pripravljena otapanjem soli NaCl čistoće p.a. u deioniziranoj vodi. Nakon otapanja pH otopine se podešavao na navedene vrijednosti dodavanjem male količine otopina HCl i NaOH.

Prije svakog mjerenja otopina je deaerirana 20 minuta propuhivanjem s argonom kako bi se minimalizirao utjecaj kisika na korozijsko ponašanje slitine u otopini.

Na uzorku lijevanog stanja CuAlNi slitine s prisjetljivošću oblika provedeno je ispitivanje korozijskih svojstava u:

- 0,9 % NaCl otopini na temperaturi od $37 \text{ }^\circ\text{C}$, pri različitim vrijednostima pH otopine ($\text{pH} = 3,4$; $5,4$ i $7,4$), te
- i pri različitoj koncentraciji kloridnih iona (0,1 %, 0,5%, 0,9% i 1,5 % NaCl) pri temperaturi od $37 \text{ }^\circ\text{C}$ i $\text{pH} = 7,4$.

5.7.3. Aparatura za elektrokemijska ispitivanja

Elektrokemijska ispitivanja provedena su na aparaturi prikazanoj na slici 44, a koja se sastojala od sljedećih komponenata:

- staklenog elektrokemijskog reaktora opremljenog referentnom zasićenom kalomel elektrodom (ZKE) i Pt-protuelektrodom,
- potenciostata/galvanostata PAR 273A Princeton Applied Research,
- računala,
- termostata.



Slika 44. Aparatura za provedbu elektrokemijskih ispitivanja

U ispitivanjima je korišten stakleni elektrokemijski reaktor dvostrukih stjenki, čime je omogućeno povezivanje s termostatom i održavanje temperature elektrolita na željenoj vrijednosti. Elektrokemijski reaktor, osim radne elektrode, bio je opremljen i s protuelektrodom od platinskog lima te zasićenom kalomel elektrodom kao referentnom elektrodom. Kalomel elektroda smještena je u Luggin kapilaru te je preko nje bila u kontaktu s radnom elektrodom.

Ispitivanje utjecaja kloridnih iona na korozivno ponašanje CuAlNi slitine provedeno je na aparaturi koja se sastojala od Bio-Logic SP-200 Potenciostat/Galvanostat/FRA uređaja spojenog na računalo s EC-Lab programom za korozivna mjerenja te standardnom korozivskom ćelijom sa dvostrukom stjenkom spojenom s termostatskom kupelji Huber Pilot ONE.

5.7.4. Elektrokemijske metode ispitivanja

Za određivanje korozivskog ponašanja CuAlNi slitine u 0,9 % NaCl otopini korištene su sljedeće metode:

- praćenje potencijala otvorenog strujnog kruga u vremenskom periodu od 60 minuta (E_{oc}),
- metoda linearne polarizacije,
- potenciodinamička polarizacijska metoda i
- elektrokemijska impedancijska spektroskopija.

Vremenska ovisnost potencijala otvorenog strujnog kruga CuAlNi legure u 0,9 % NaCl otopini praćena je u vremenskom periodu od 60 minuta pri navedenim uvjetima. Potencijali elektrode su bilježeni svakih 30 sekundi.

Odmah nakon praćenja potencijala otvorenog strujnog kruga, provodilo se mjerenje metodom elektrokemijske impedancijske spektroskopije na potencijalu otvorenog strujnog kruga u području frekvencija od 50 kHz do 30 mHz. Zadana je amplituda izmjeničnog signala u iznosu od 10 mV te 5 točaka po dekadi.

Mjerenje metodom linearne polarizacije u cilju određivanja polarizacijskog otpora provodilo se u području potencijala od ± 15 mV oko potencijala otvorenog strujnog kruga (E_{oc}) uz brzinu promjene potencijala od $0,2 \text{ mV s}^{-1}$.

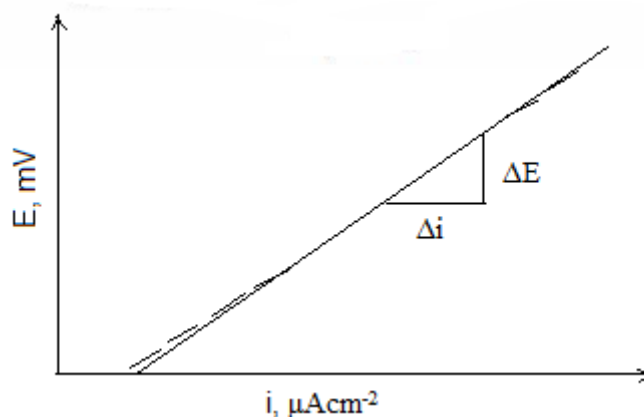
Potenciodinamička polarizacijska mjerenja provedena su odmah nakon mjerenja metodom linearne polarizacije s brzinom promjene potencijala 1 mVs^{-1} , u području potencijala od -250 mV prema E_{oc} do 1100 mV.

Nakon potenciodinamičkih polarizacijskih mjerenja elektrode su osušene u eksikatoru, te je provedena SEM analiza površinskih korozivskih produkata pretražnim elektronskim mikroskopom TESCAN VEGA TS 5136 MM i EDS analiza korozivskih produkata na površini elektrode. Također, SEM/EDS analiza je provedena i nakon uklanjanja korozivskih produkata pomoću ultrazvučne kupelji s površine CuAlNi slitine.

5.7.4.1. Metoda linearne polarizacije

Metoda linearne polarizacije je nedestruktivna metoda. U području potencijala (10-20 mV) oko potencijala otvorenog strujnog kruga dolazi do pojave linearne ovisnosti struje i potencijala [97, 98].

Mjerenje počinje na potencijalu koji je 15 mV negativniji u odnosu na potencijal otvorenog strujnog kruga, a završava na potencijalu koji je 15 mV pozitivniji od potencijala otvorenog strujnog kruga. Rezultat mjerenja je grafički prikaz ovisnosti struje o potencijalu (slika 45).



Slika 45. Određivanje polarizacijskog otpora iz nagiba polarizacijske krivulje u blizini korozijskog potencijala [97]

Polarizacijski otpor (R_p), definira se kao nagib polarizacijske krivulje u blizini korozijskog potencijala te predstavlja otpor metala prema koroziji:

$$R_p = \frac{\Delta E}{\Delta i}, (\Omega \text{cm}^{-2}) \quad (23)$$

Stern – Geary jednadžba prikazuje odnos korozijske struje i polarizacijskog otpora [97]:

$$i_{\text{kor}} = \frac{b_a + b_k}{2,303(b_a + b_k) \cdot R_p}, (\text{Am}^{-2}) \quad (24)$$

gdje su:

b_a - anodni Tafelov nagib, Vdek^{-1}

b_k - katodni Tafelov nagib, Vdek^{-1}

i_{kor} - korozijska struja, Am^{-2} .

Iz Stern – Geary jednadžbe proizlazi da će manja vrijednost korozijske struje, odnosno manja brzina korozije biti ako je vrijednost polarizacijskog otpora veća.

Jednadžbu (24) moguće je pisati i u obliku:

$$i_{\text{kor}} = \frac{B}{R_p}, (\text{Am}^{-2}) \quad (25)$$

gdje je:

$$B = \frac{b_a + b_k}{2,303(b_a + b_k)} \quad (26)$$

5.7.4.2. Potenciodinamička polarizacijska metoda

Butler – Volmerov izraz je osnovna jednačba elektrokemijske kinetike, a predstavlja ovisnost gustoće struje o primijenjenom naponu [98, 99]:

$$i = i_0 \left\{ \exp \left[\frac{(1 - \alpha_1) z F}{RT} \eta_1 \right] \right\} - \exp \left[- \frac{\alpha_1 z F}{RT} \eta_1 \right] \quad (27)$$

gdje je:

i – gustoća korozivne struje, Am^{-2}

i_0 – gustoća struje izmjene, Am^{-2}

α_1 – koeficijent prijenosa

z – broj izmijenjenih elektrona

F – Faradayeva konstanta, $F = 9,648 \times 10^4 \text{ Cmol}^{-1}$

R – opća plinska konstanta, $R = 8,314 \text{ JK}^{-1} \text{ mol}^{-1}$

T – temperatura, K

η_1 – prenapon, V.

Ova jednačba ujedno predstavlja i jednačbu polarizacijske krivulje za slučaj kada je brzina reakcije jednaka brzini prijenosa naboja. Iz jednačbe 27 se jasno vidi da je ukupna gustoća struje jednaka razlici anodne gustoće struje i katodne gustoće struje.

Ako se elektroda polarizira u anodnom smjeru doći će do smanjenja brzine katodne reakcije pa su ukupna gustoća struje i anodna gustoća struje jednake:

$$i = i_0 \exp \left[\frac{(1 - \alpha_1) z F \eta_1}{RT} \right] \quad (28)$$

Isto tako, ako se polarizira u katodnom smjeru doći će do smanjenja brzine katodne reakcije pa su ukupna gustoća struje i gustoća struje redukcije jednake:

$$i = -i_0 \exp \left[- \frac{\alpha_1 z F \eta_1}{RT} \right] \quad (29)$$

Logaritmiranjem gornjih izraza dobiju se jednačbe tzv. Tafelovih pravaca:

$$\eta_1 = \frac{2,303RT}{zF(1 - \alpha_1)} \log i_0 + \frac{2,303RT}{zF(1 - \alpha_1)} \log i_A \quad (30)$$

odnosno

$$\eta = \frac{2,303RT}{zF\alpha} \log i_0 - \frac{2,303RT}{zF\alpha} \log i_K \quad (31)$$

gdje su:

i_A – gustoća anodne struje, Am^{-2}

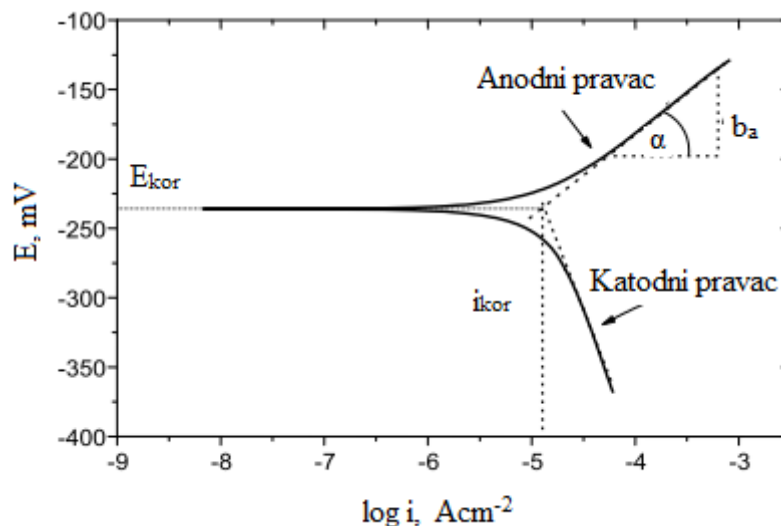
i_K – gustoća katodne struje, Am^{-2} .

Veličine b_a i b_k predstavljaju nagibe anodnih odnosno katodnih pravaca, a dani su izrazima:

$$b_a = \frac{2,303RT}{zF(1-\alpha_1)} \quad (32)$$

$$b_k = \frac{2,303RT}{zF\alpha_1} \quad (33)$$

Mjerenje potenciodinamičkom polarizacijskom metodom izvodi se na način da se ispitivana elektroda polarizira (promjena potencijala radne elektrode) u katodnom i anodnom smjeru do potencijala otvorenog strujnog kruga. Dobiveni rezultati eksperimentalnog mjerenja, gustoća struje i potencijal, prikazuju se u polu – logaritamskom obliku kao što je prikazano na slici 46.



Slika 46. Tafelova metoda određivanja korozivskih parametara iz polarizacijskih mjerenja [70]

Na slici 46 prikazana je polarizacijska krivulja s dva linearna područja tzv. Tafelova područja. Jedno linearno područje je smješteno na anodnom dijelu krivulje, a drugo na katodnom dijelu krivulje. Ekstrapolacijom anodnog i katodnog linearnog dijela polarizacijske krivulje na vrijednost korozivskog potencijala dobije se vrijednost gustoće korozivske struje. Tafelove konstante b_a i b_k računaju se iz nagiba linearnog dijela anodnog odnosno katodnog dijela polarizacijske krivulje [100].

Iz dobivenih podataka o gustoći korozivske struje može se izračunati brzina korozije (v_{kor}) prema jednadžbama (34a-34d):

$$v_{kor} = \frac{i_{kor} \times (E.W.)}{\rho \times F}, (cms^{-1}) \quad (34a)$$

$$v_{kor} = v_{kor}, cms^{-1} \cdot 31536000, (mmgod^{-1}) \quad (34b)$$

$$E.W. = \frac{100}{Q} \quad (34c)$$

$$Q_e = \frac{m_{Cu}}{M_{Cu}} \cdot z_{Cu} + \frac{m_{Al}}{M_{Al}} \cdot z_{Al} + \frac{m_{Ni}}{M_{Ni}} \cdot z_{Ni}, (gekvivalent^{-1}) \quad (34d)$$

gdje je:

i_{kor} – gustoća korozijske struje, Acm^{-2} ,

$E.W.$ – ekvivalentna masa korodiranog metala, $gmol^{-1}$,

Q_e – zbroj pojedinačnih ekvivalenata glavnih komponenti slitine, $gekvivalent^{-1}$,

ρ – gustoća slitine, gcm^{-3} (za CuAlNi slitinu $\rho = 7,10-7,15gcm^{-3}$),

$m_{Cu, Al, Ni}$ – masa bakra, aluminijsa i nikla, g,

$M_{Cu, Al, Ni}$ – molarna masa bakra, aluminijsa i nikla, $gmol^{-1}$,

$z_{Cu, Al, Ni}$ – broj izmjenjenih elektrona bakra, aluminijsa i nikla.

5.7.4.3. Elektrokemijska impedancijska spektroskopija

Elektrokemijska impedancijska spektroskopija je nedestruktivna metoda ispitivanja materijala s vrlo širokom praktičnom primjenom. Područja primjene elektrokemijske impedancijske spektroskopije odnose se na određivanje brzine korozije, ispitivanje prevlaka i inhibitora korozije, istraživanje pasivnih slojeva, zaštite od korozije itd.

Ova metoda predstavlja elektrokemijsko ispitivanje koje se zasniva na odzivu elektrode prema izmjeničnim naponskim ili strujnim signalima malih amplituda te širokog spektra frekvencija [101]. Impedancija predstavlja složeni otpor sastavljen od kapacitivnog i induktivnog otpora.

Kod izmjeničnih struja frekvencija je jednaka nuli pa vrijedi jednačba:

$$E = I \times Z, (V) \quad (35)$$

gdje je:

E – potencijal, V

I – struja, A

Z – impedancija, Ω .

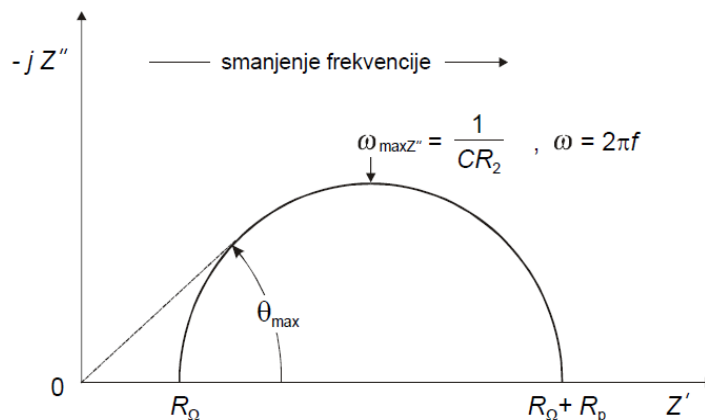
Elektrokemijska impedancijska spektroskopija temelji se na mjerenju sinusoidnog signala vrlo male amplitude u širokom spektru frekvencija (0,01 Hz – 100 kHz), a dobivene

rezultate moguće je prikazati na više načina. Po završetku eksperimenta, dobiveni podaci sastoje se od:

- realne komponente potencijala,
- imaginarnu komponentu potencijala,
- realne komponente struje,
- imaginarnu komponentu struje.

Ovi podaci omogućuju izračunavanje faznog kuta, Θ , ukupne impedancije kao i impedancije Z za svaku promijenjenu frekvenciju.

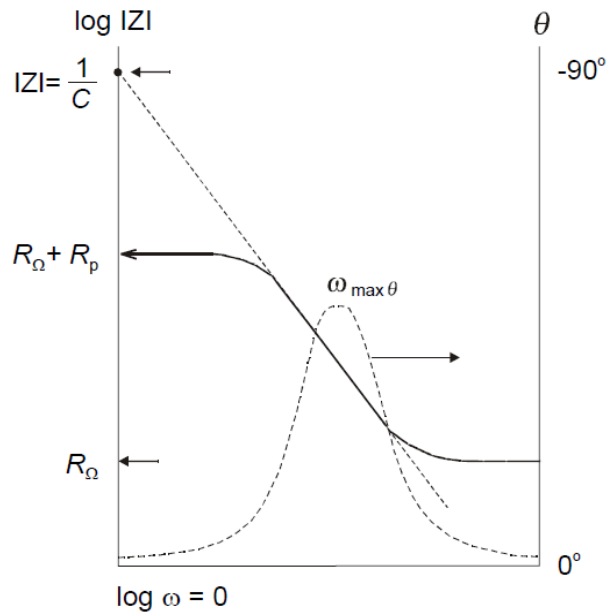
Nyquistov prikaz impedancijskog spektra prikazuje ovisnost imaginarne prema realnoj komponenti impedancije za svaku frekvenciju. Na slici 47 vidljivo je da je impedancija na najvišim frekvencijama uvjetovana omskim otporom, R_{Ω} , dok je na najnižim frekvencijama uvjetovana Faradayevskim otporom koji ima vrijednost $R_{\Omega} + R_p$.



Slika 47. Nyquistov prikaz za jednostavni elektrokemijski sustav [73]

Prednost ovog prikaza je u tome što se lako uočava efekt omskog otpora te naglašava serijski spojene komponente kruga kao što je omski otpor elektrolita. Nedostatak Nyquistovog prikaza je nedovoljno jasno istaknuta frekvencija.

Bodeov grafički prikaz (slika 48) karakterističan je po tome što se frekvencija pojavljuje na jednoj osi te se iz njega lako uoči ovisnost impedancije o frekvenciji. Upravo zbog toga ovaj prikaz ima prednost u odnosu na Nyquistov prikaz. Kod Bodeovog prikaza obje osi su prikazane u logaritamskom mjerilu iz razloga da se obuhvati široki raspon impedancija i frekvencija.



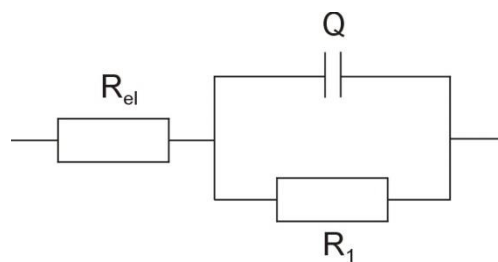
Slika 48. Bodeov prikaz za jednostavni elektrokemijski sustav [73]

Dominantna komponenta impedancije na najvišim frekvencijama je omski otpor. Kod najnižih frekvencija dominantna komponenta impedancije je polarizacijski otpor. Kod srednjih frekvencija krivulja bi trebala biti u obliku pravca s nagibom čijom se ekstrapolacijom na os $\log |Z|$ i vrijednost $\omega = 1$ dobije vrijednost kapaciteta dvosloja, C_{DL} , prema izrazu:

$$|Z| = \frac{1}{C_{DL}} \quad (36)$$

EIS podaci obično se analiziraju prilagodbom (*enlg. fitting*) ekvivalentnom strujnom krugu. Većina elemenata strujnog kruga su uobičajeni električni elementi kao što su otpornici, kondenzatori, prigušnice.

Na slici 49 je prikazan primjer ekvivalentnog strujnog kruga na kojem R_1 predstavlja otpor prijenosu naboja, Q je površinsko fazni element koji se uvodi radi podešavanja i zamjene kondenzatora C , a R_{el} predstavlja otpor elektrolita.



Slika 49. Ekvivalentni električni krug za sustav metal/pasivni sloj/otopina [86]

Tablica 4 prikazuje najčešće elemente strujnog kruga, jednadžbu u odnosu struja-
napon i njihovu impedanciju.

Tablica 4. Najčešći elementi ekvivalentnog strujnog kruga [102]

| Komponenta | Struja - napon | Impedancija |
|-------------|------------------------|------------------------------------|
| otpornik | $E = I \times R$ | $Z = R$ |
| prigušnica | $E = L \times (di/dt)$ | $Z = j \times \omega \times L$ |
| kondenzator | $I = C \times (dE/dt)$ | $Z = 1 / j \times \omega \times C$ |

Može se uočiti da je impedancija otpornika neovisna o frekvenciji i nema imaginarnu komponentu. Samo s realnom komponentom impedancije, struja kroz otpornik ostaje u fazi s naponom.

Impedancija prigušnice povećava se kako se povećava frekvencija. Prigušnice imaju samo imaginarnu komponentu impedancije. Kao rezultat toga, struja kroz prigušnice je fazno pomaknuta za -90 stupnjeva u odnosu na napon.

Impedancija u odnosu na frekvenciju kondenzatora je potpuno suprotnog ponašanja od prigušnice. Impedancija kondenzatora se smanjuje kako frekvencija raste. Kondenzatori također imaju samo imaginarnu komponentu impedancije. Struja preko kondenzatora je fazno pomaknuta za 90 stupnjeva u odnosu na napon [102].

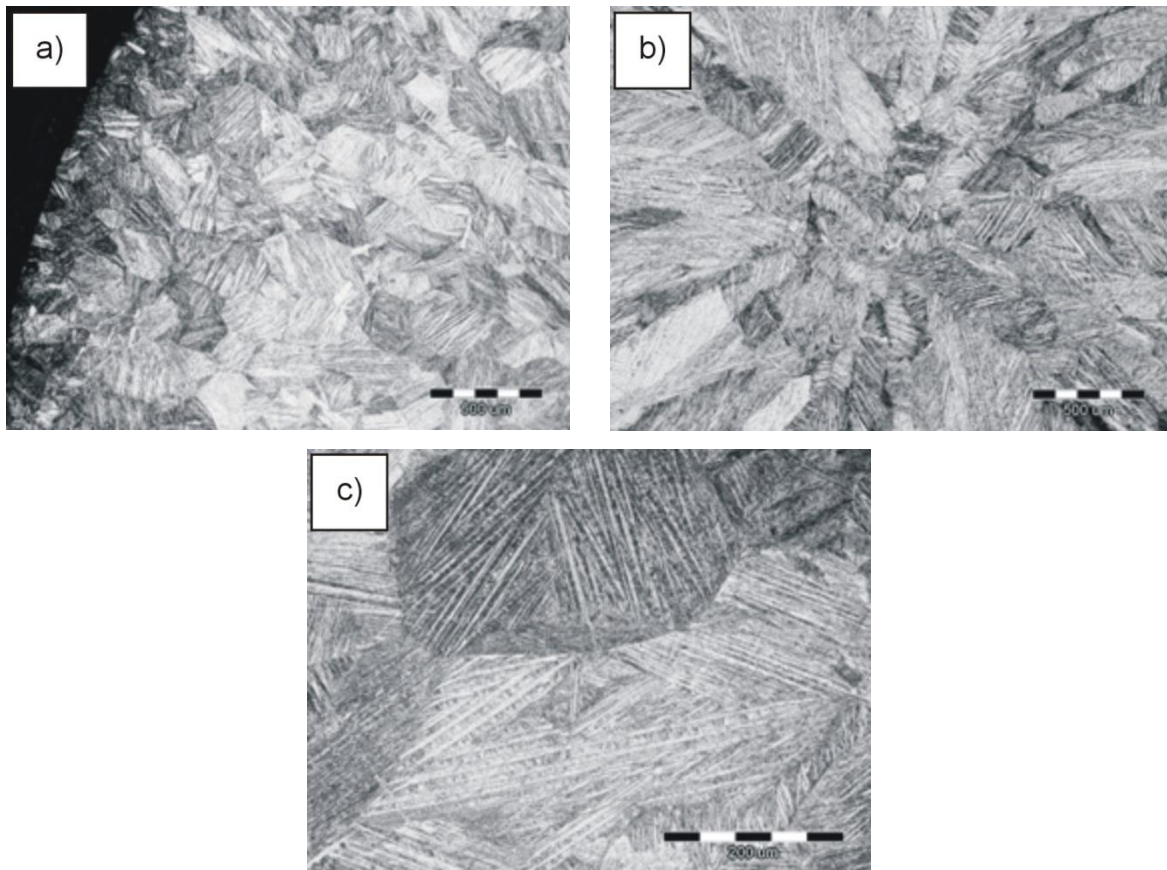
Male vrijednost odstupanja između izmjerenih i simuliranih rezultata ($\chi \leq 10^{-4}$) dokazuje opravdanost izbora određene kombinacije elemenata ekvivalentnih krugova.

6. REZULTATI

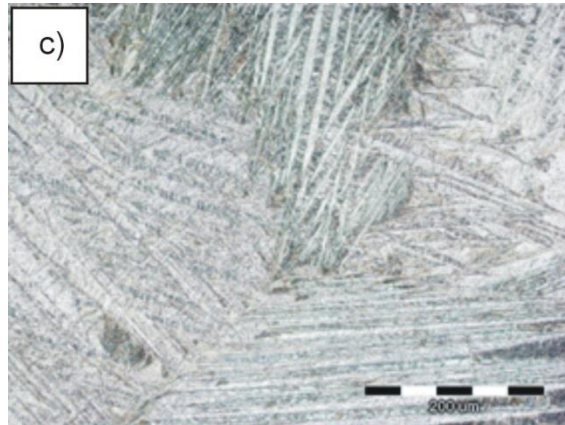
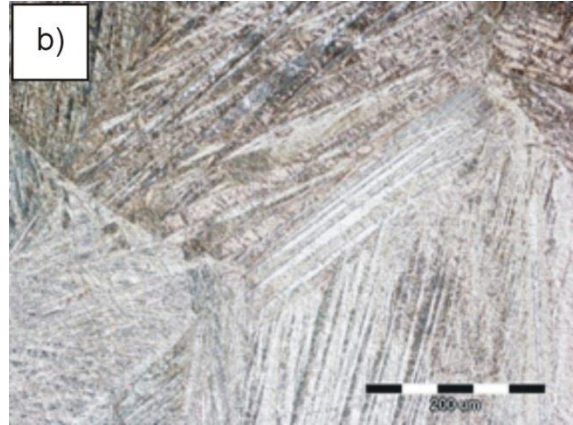
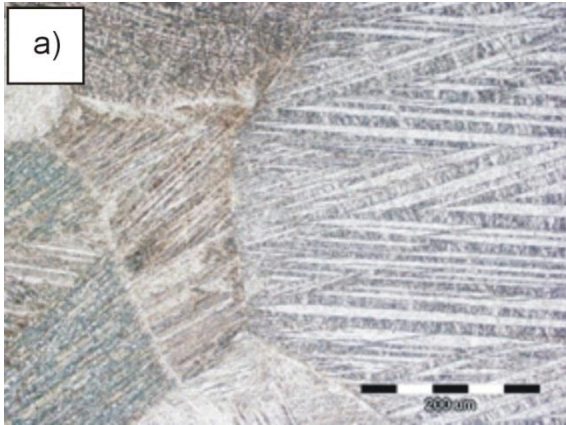
Kemijski sastav slitine s prisjetljivošću oblika dobivene postupkom vertikalnog kontinuiranog ispitivanja je indukcijom plazma optičkom emisijskom spektroskopijom (ICP-OES). Kemijski sastav slitine iznosio je 83,1 mas. % Cu – 12,8 mas. % Al – 4,1 mas. % Ni.

6.1. Rezultati optičke mikroskopije

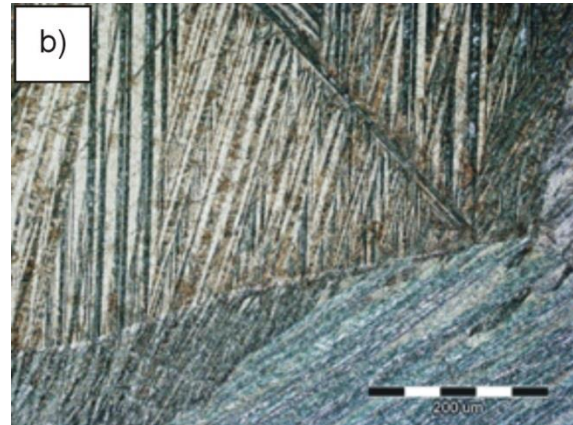
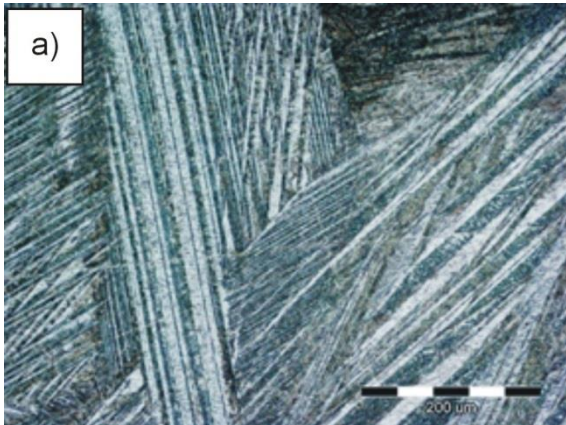
Nakon metalografske pripreme uzoraka (brušenja, poliranja i nagrizanja) mikrostruktura prije (lijevano stanje) i nakon toplinske obrade (kaljeno i popušteno stanje) promatrana je optičkim mikroskopom s digitalnom kamerom OLYMPUS GX 51. Optičke mikrografije CuAlNi uzoraka prije i nakon toplinske obrade prikazane su slikama 50-54.

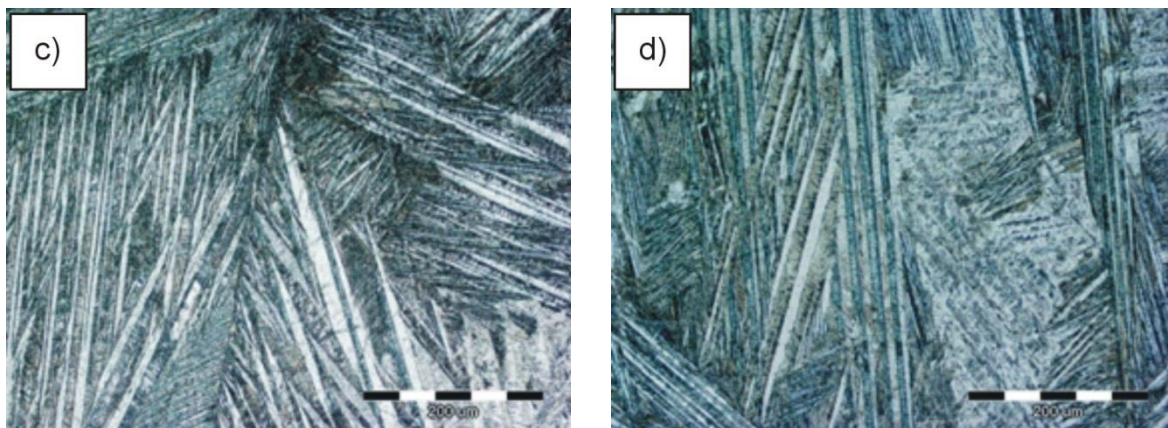


Slika 50. Optičke mikrografije CuAlNi slitine s prisjetljivošću oblika u lijevanom stanju uz rub uzorka (a) i sredina uzorka (b), povećanje 50x i pri povećanju 200x (c)

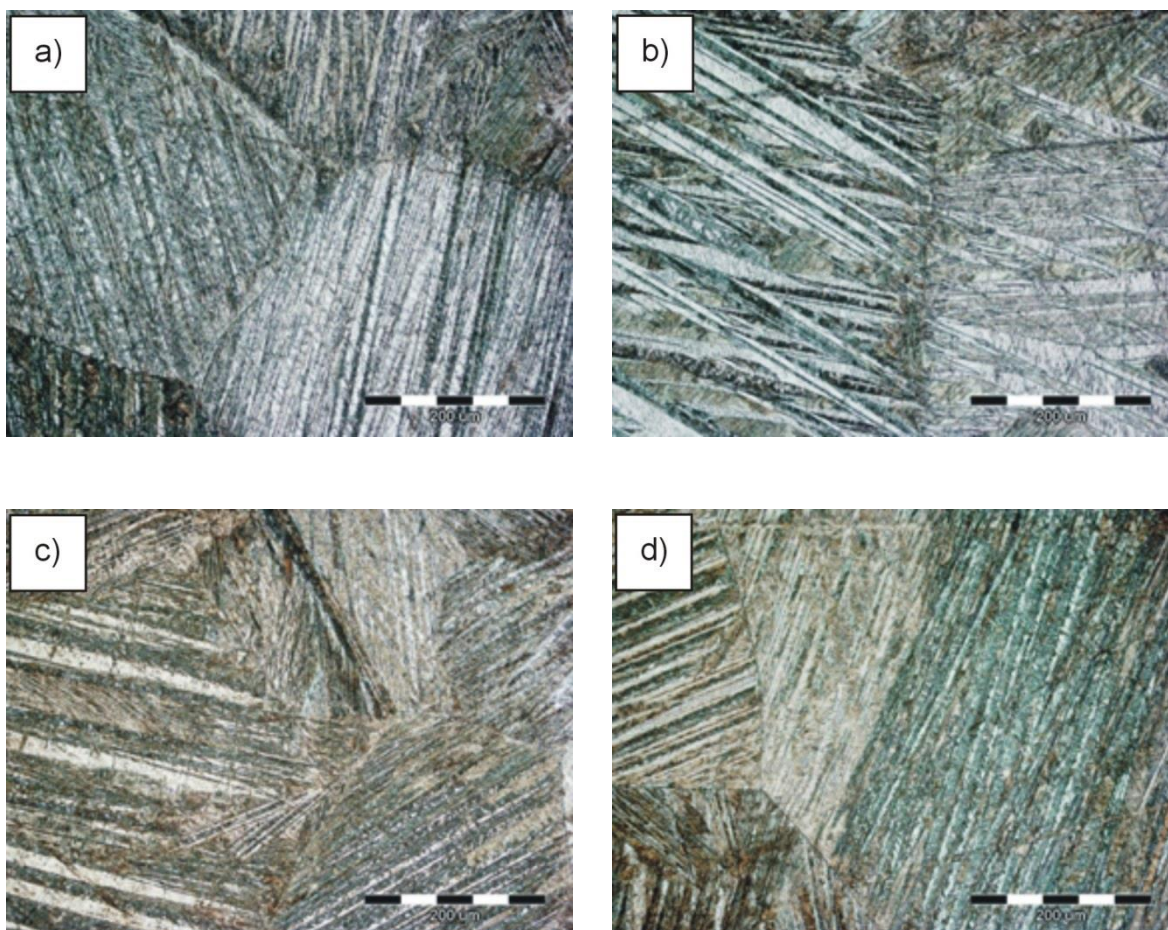


Slika 51. Optičke mikrografije kaljene CuAlNi slitine s prisjetljivošću oblika; 850 °C/60'/H₂O (a), 885 °C/60'/ H₂O (b) i 920 °C/60'/ H₂O (c); povećanje 200x

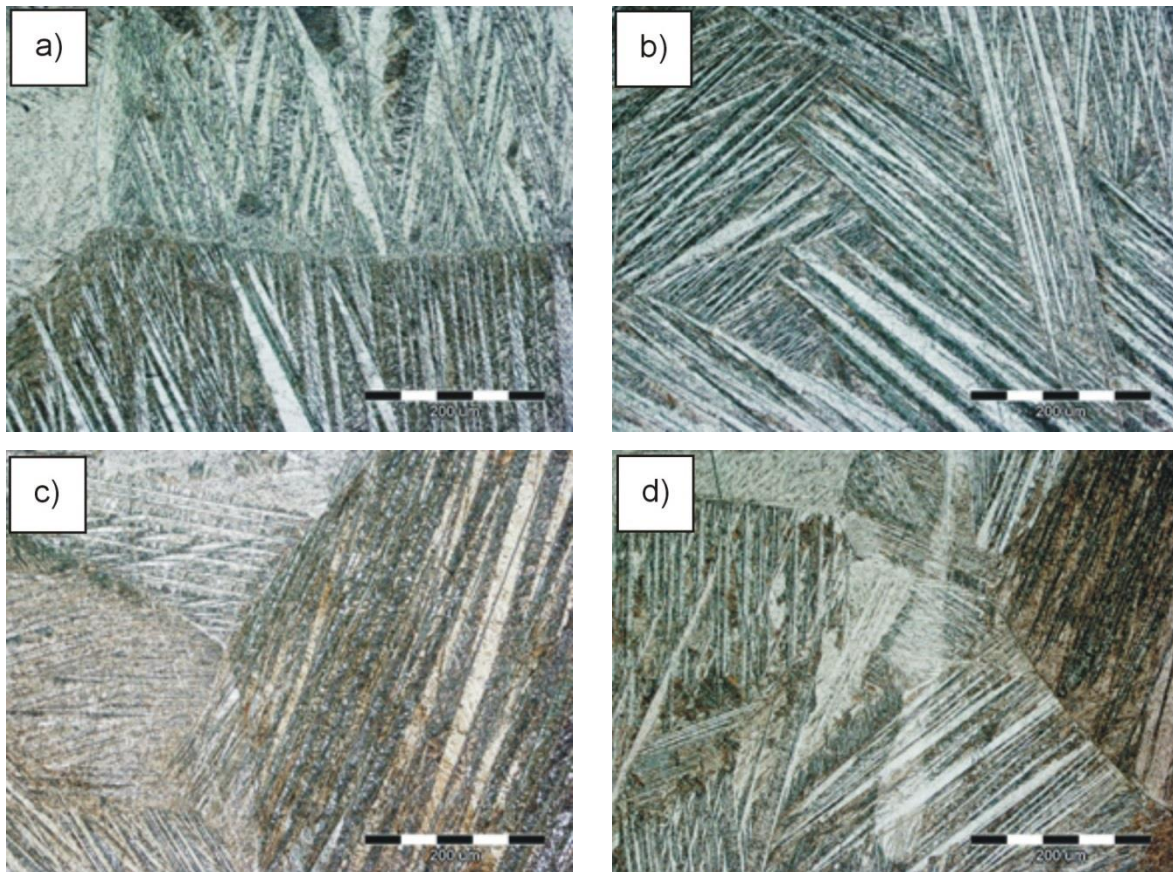




Slika 52. Optičke mikrografije CuAlNi slitine s prisjetljivošću oblika nakon kaljenja 850 °C/60'/voda i popuštanja: 150 °C/60'/ H₂O (a), 200 °C/60'/ H₂O (b), 250 °C/60'/ H₂O (c) i 300 °C/60'/ H₂O (d); povećanje 200x



Slika 53. Optičke mikrografije CuAlNi slitine s prisjetljivošću oblika nakon kaljenja 885 °C/60'/voda i popuštanja: 150 °C/60'/ H₂O (a), 200 °C/60'/ H₂O (b), 250 °C/60'/ H₂O (c) i 300 °C/60'/ H₂O (d); povećanje 200x

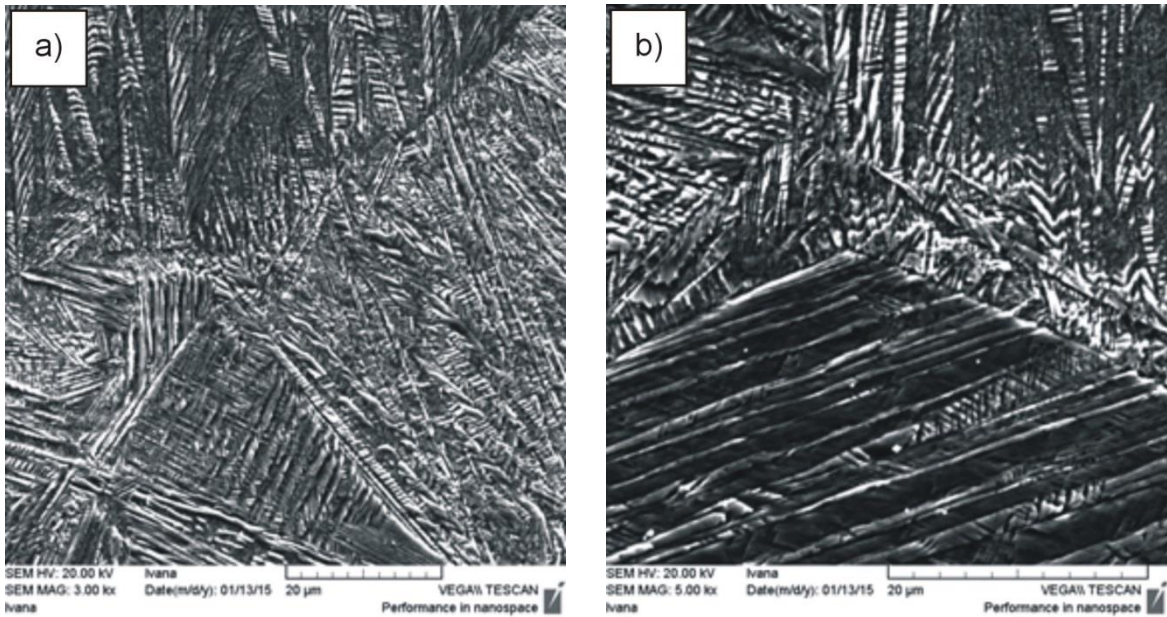


Slika 54. Optičke mikrografije CuAlNi slitine s prisjetljivošću oblika nakon kaljenja 920 °C/60'/voda i popuštanja: 150 °C/60'/ H₂O (a), 200 °C/60'/ H₂O (b), 250 °C/60'/ H₂O (c) i 300 °C/60'/ H₂O (d); povećanje 200x

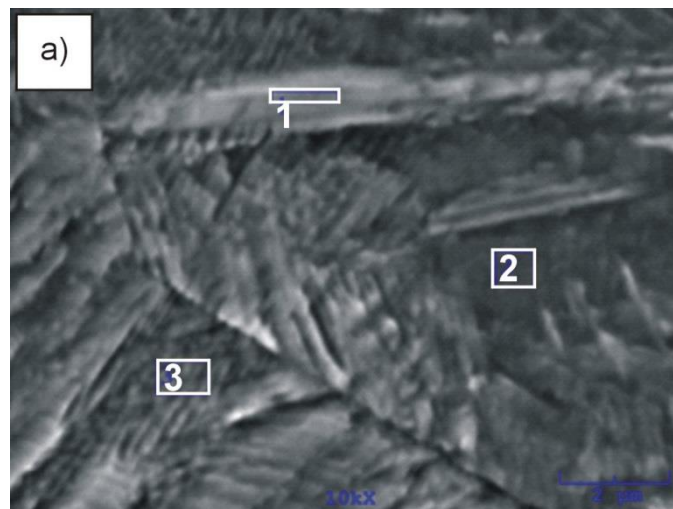
6.2. Rezultati elektronske mikroskopije

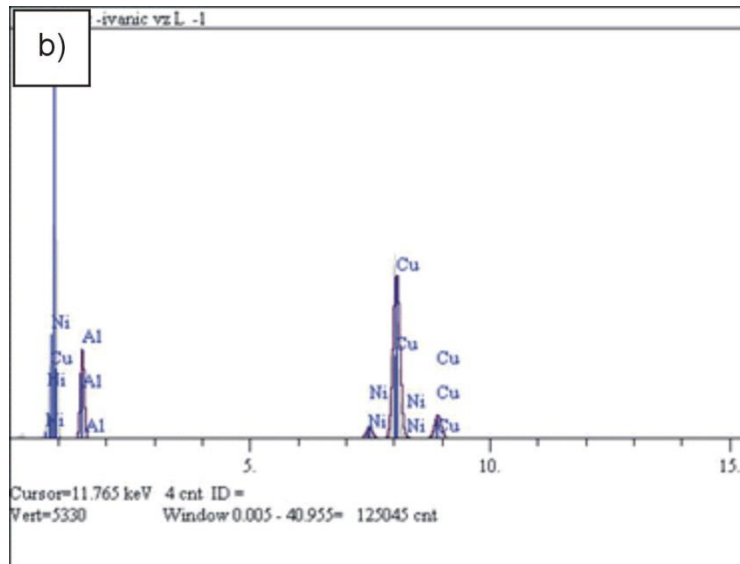
6.2.1. Rezultati pretražne elektronske mikroskopije

Ispitivanje mikrostrukture provedeno je SEM i EDS analizom pri različitim povećanjima na dvije pozicije na uzorku. Uz SEM snimke, provedena je i EDS analiza na pojedinim pozicijama na uzorku. Rezultati dobiveni pretražnom elektronskom mikroskopijom uzoraka lijevanog i kaljenog stanja prikazani su slikama 55-59, a analize ispitane EDS-om u tablicama 5-7.



Slika 55. SEM mikrografije CuAlNi slitine s prisjetljivošću oblika u lijevanom stanju pri različitim povećanjima; a – 3000x, b – 5000x

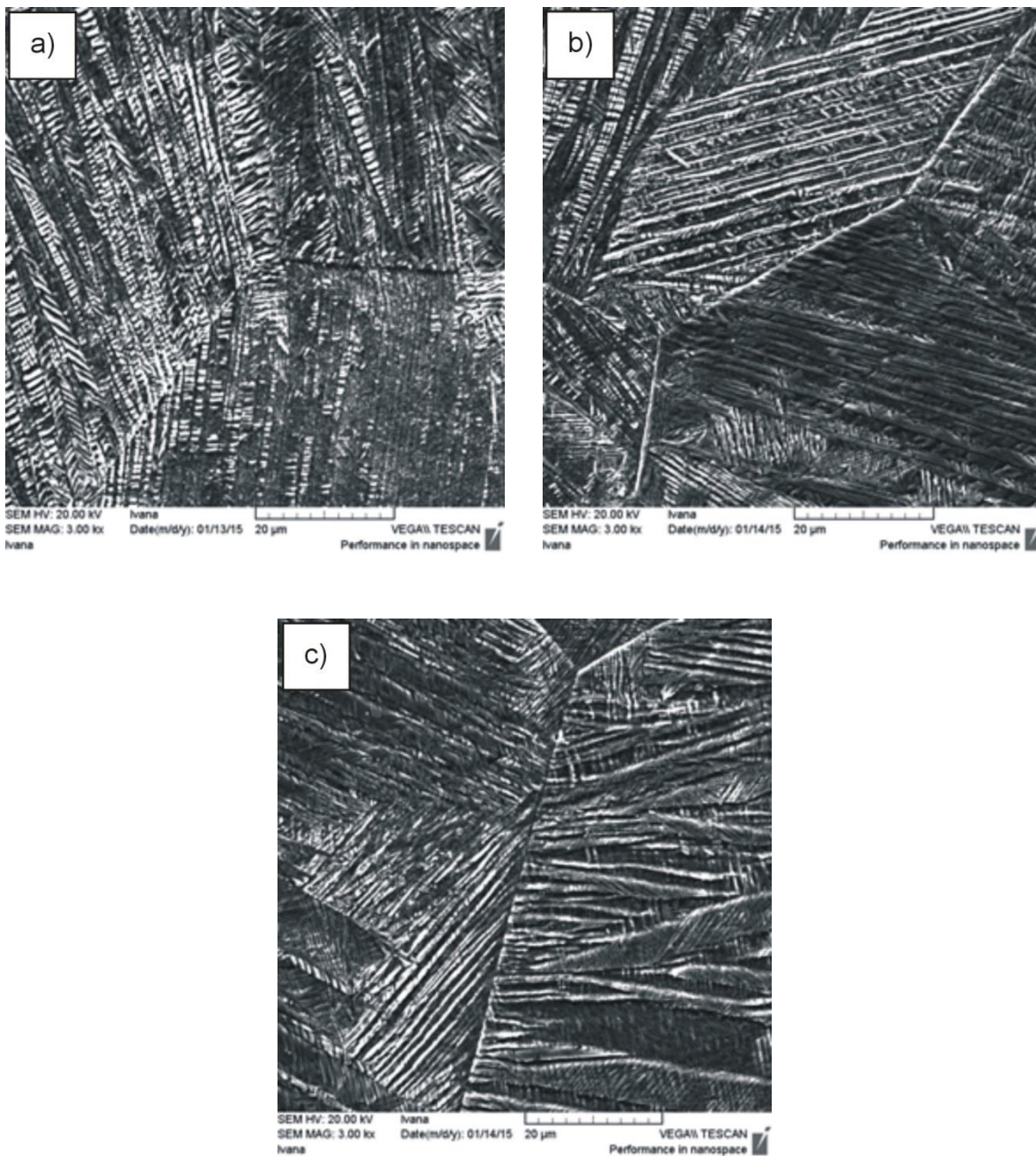




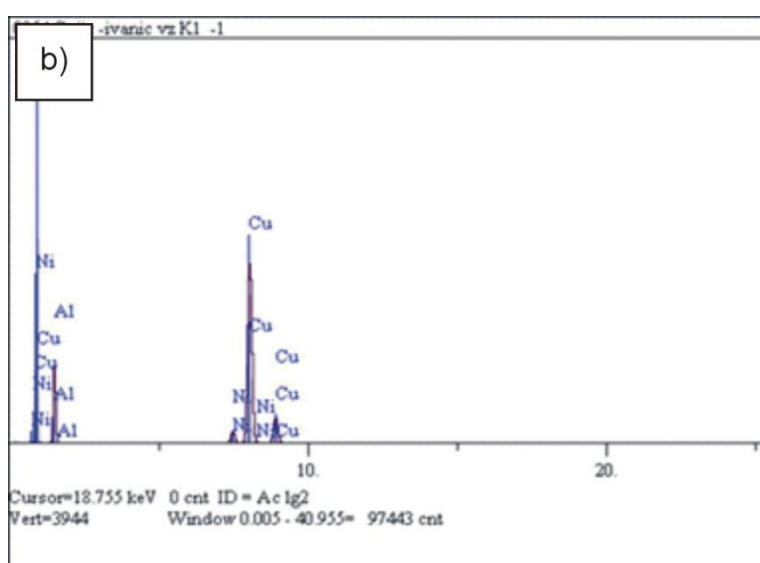
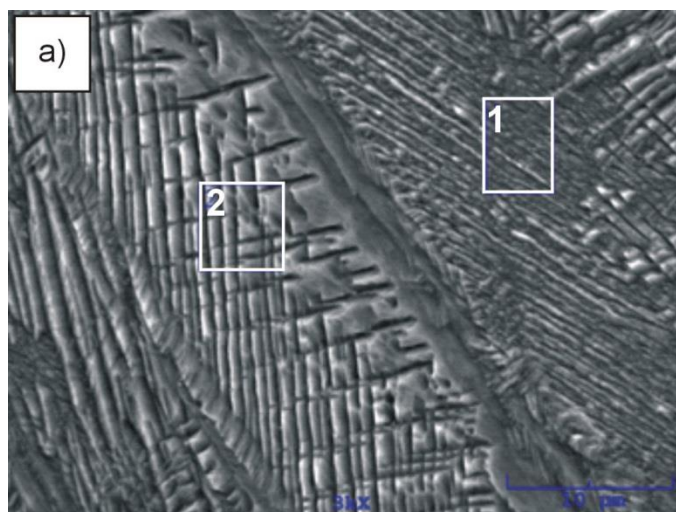
Slika 56. SEM mikrografija CuAlNi slitine s prisjetljivošću oblika u lijevanom stanju (a) i EDS spektar pozicije 1 (b)

Tablica 5. Kemijski sastav pozicija označenih na slici 56a, mas. %

| Lijevano stanje | Cu | Al | Ni |
|-----------------|-------|-------|------|
| Pozicija 1 | 83,12 | 13,04 | 3,84 |
| Pozicija 2 | 84,17 | 12,13 | 3,70 |
| Pozicija 3 | 84,57 | 11,50 | 3,93 |



Slika 57. SEM mikrografije CuAlNi slitine s prisjetljivošću oblika u kaljenom stanju; 850 °C/60' /H₂O (a), 885 °C/60' /H₂O (b) i 920 °C/60' /H₂O (c)

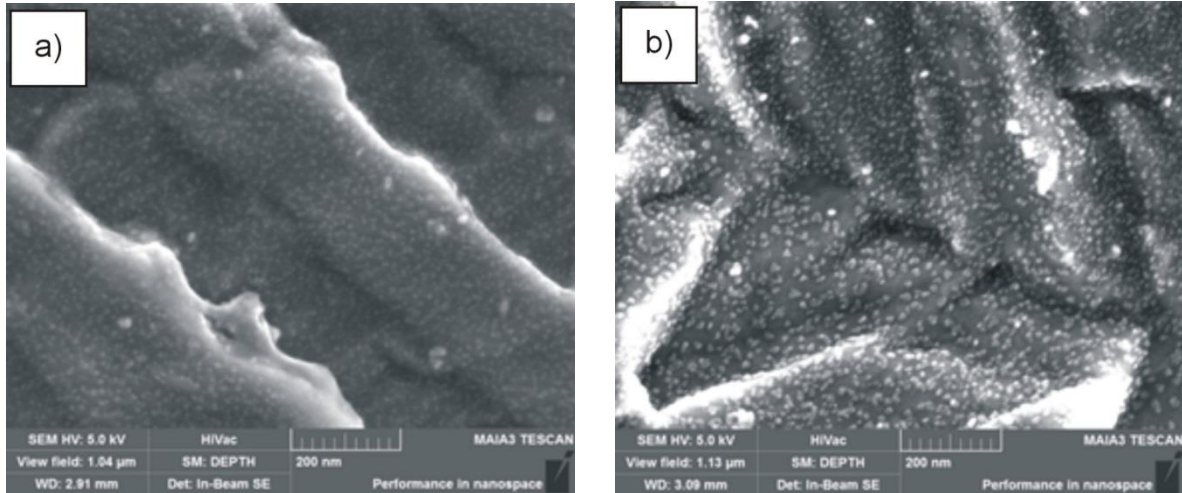


Slika 58. SEM mikrografija CuAlNi slitine s prisjetljivošću oblika u kaljenom stanju 850 °C/60'/H₂O (a) i EDS spektar pozicije 1 (b)

Tablica 6. Kemijski sastav pozicija označenih na slici 58a, mas. %

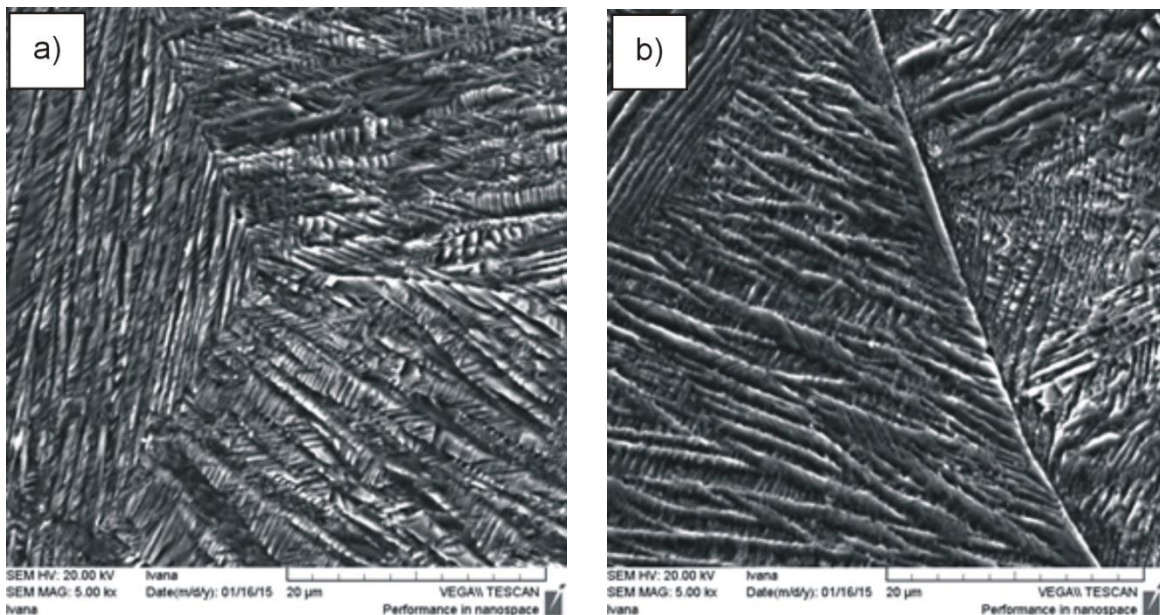
| K-1 (850 °C/60'/H ₂ O) | Cu | Al | Ni |
|--------------------------------------|-------|-------|------|
| Pozicija 1 | 84,98 | 11,18 | 3,84 |
| Pozicija 2 | 85,60 | 10,29 | 4,11 |

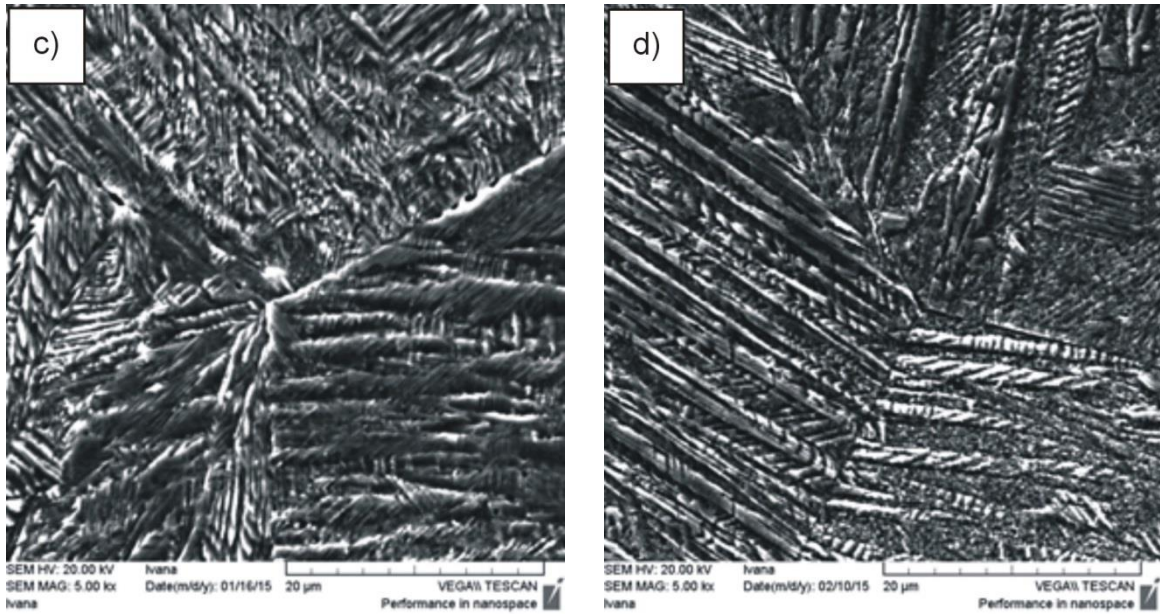
Rezultati pretražne elektronske mikroskopije uzoraka CuAlNi slitine s prisjetljivošću oblika, u lijevanom i kaljenom stanju 885 °C/60 minuta/ H₂O snimljene na TESCAN MAIA3 pretražnom elektronskom mikroskopu prikazani su na slici 59.



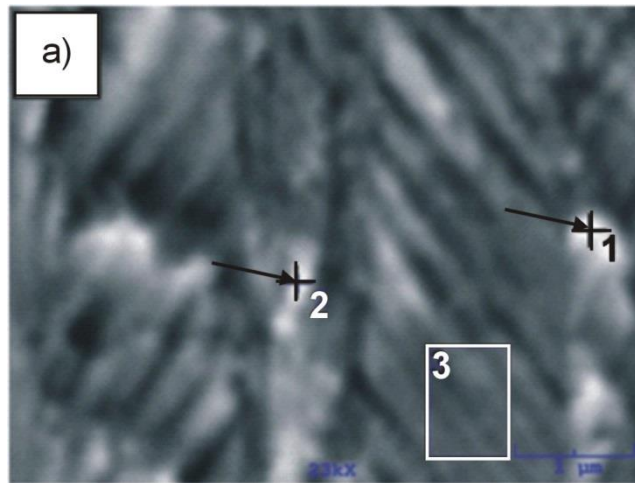
Slika 59. SEM mikrografije CuAlNi slitine s prisjetljivošću oblika u lijevanom (a) i kaljenom stanju 850 °C/60' / H₂O (b), pri velikim povećanjima 260000x (a) i 240000x (b)

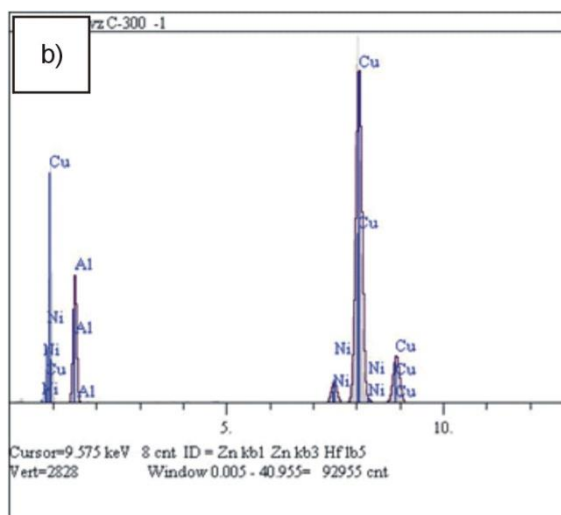
Rezultati pretražne elektronske mikroskopije uzoraka nakon popuštanja na 150 °C, 200 °C, 250 °C i 300 °C prikazani su slikama 60-63.





Slika 60. SEM mikrografije CuAlNi slitine s prisjetljivošću oblika nakon kaljenja 850 °C/60' / H₂O i popuštanja: 150 °C/60' / H₂O (a), 200 °C/60' / H₂O (b), 250 °C/60' / H₂O (c) i 300 °C/60' / H₂O (d)

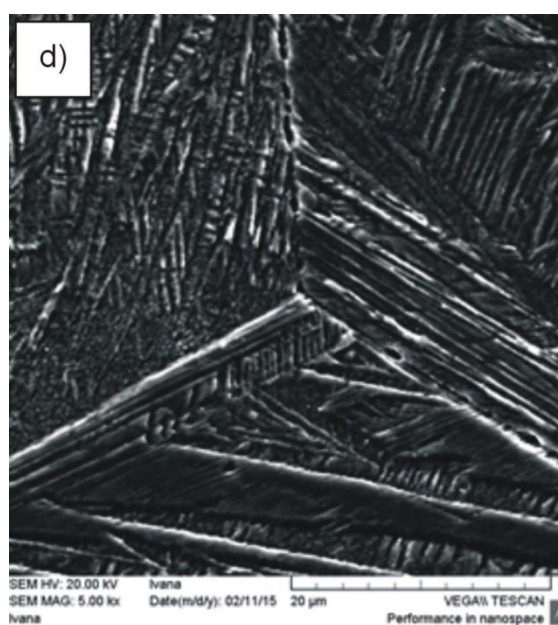
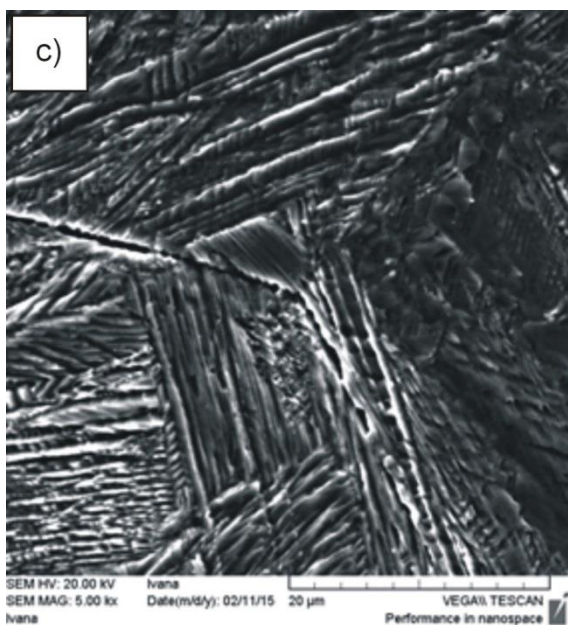
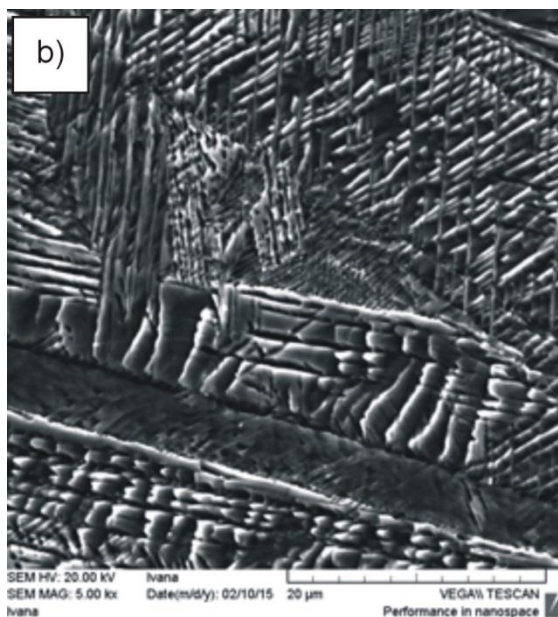
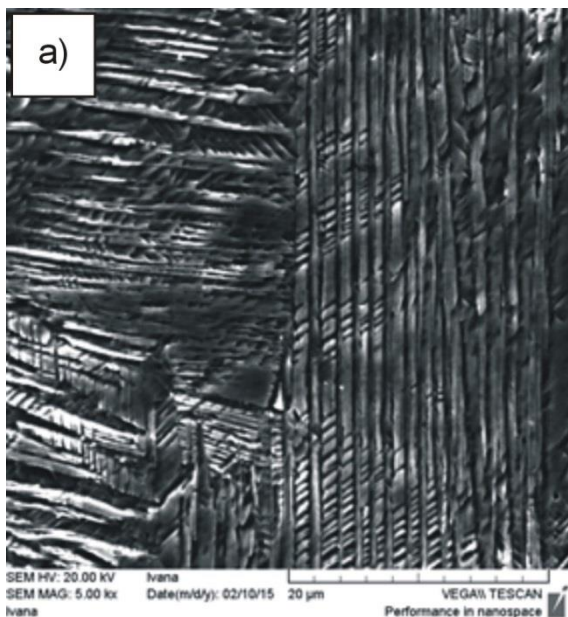




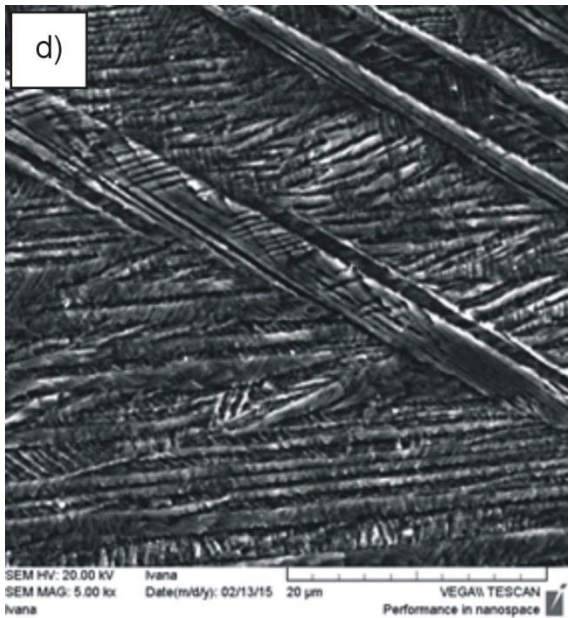
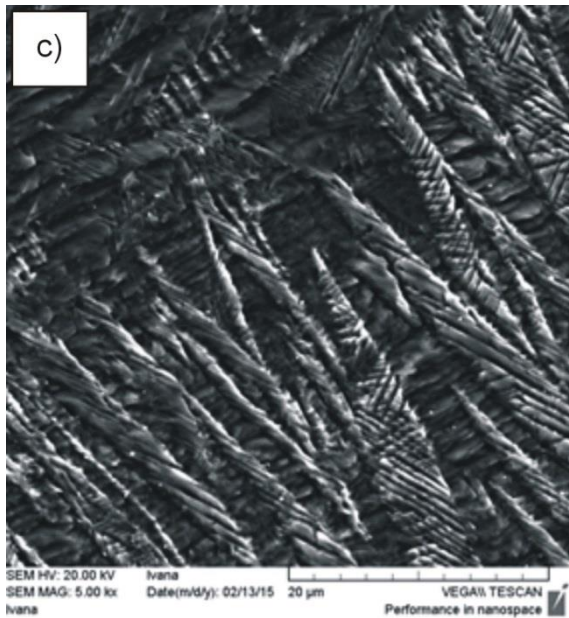
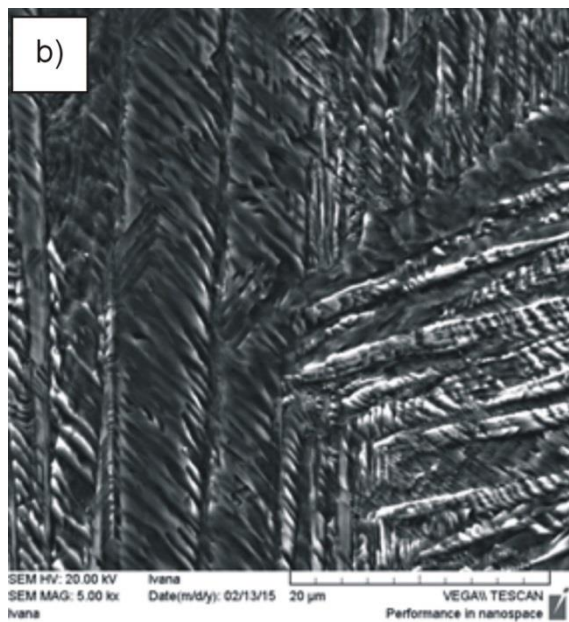
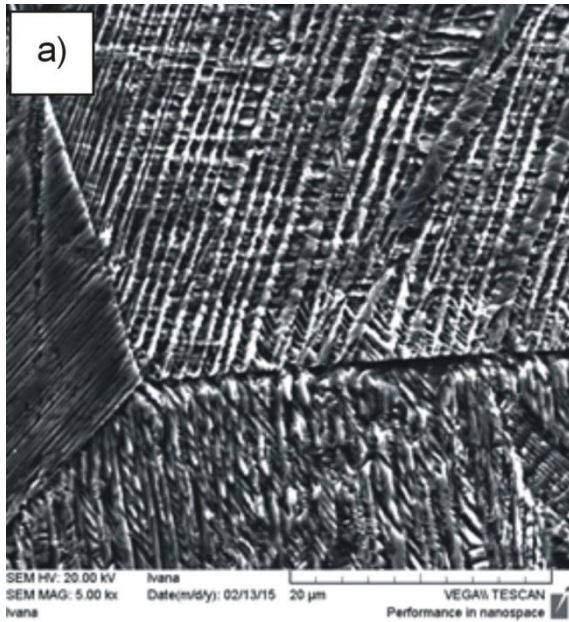
Slika 61. SEM mikrografija CuAlNi slitine s prisjetljivošću oblika nakon kaljenja 850 °C/60'/H₂O (a) i popuštanja 300 °C/60'/H₂O i EDS spektar pozicije 1 (b)

Tablica 7. Kemijski sastav pozicija označenih na slici 61a, mas. %

| K-1-4 (850 °C/60'/H ₂ O i 300 °C/60'/H ₂ O) | Cu | Al | Ni |
|-------------------------------------------------------------------------|-------|------|------|
| Pozicija 1 | 86,46 | 9,79 | 3,75 |
| Pozicija 2 | 86,00 | 9,88 | 4,12 |
| Pozicija 3 | 88,30 | 7,51 | 4,19 |



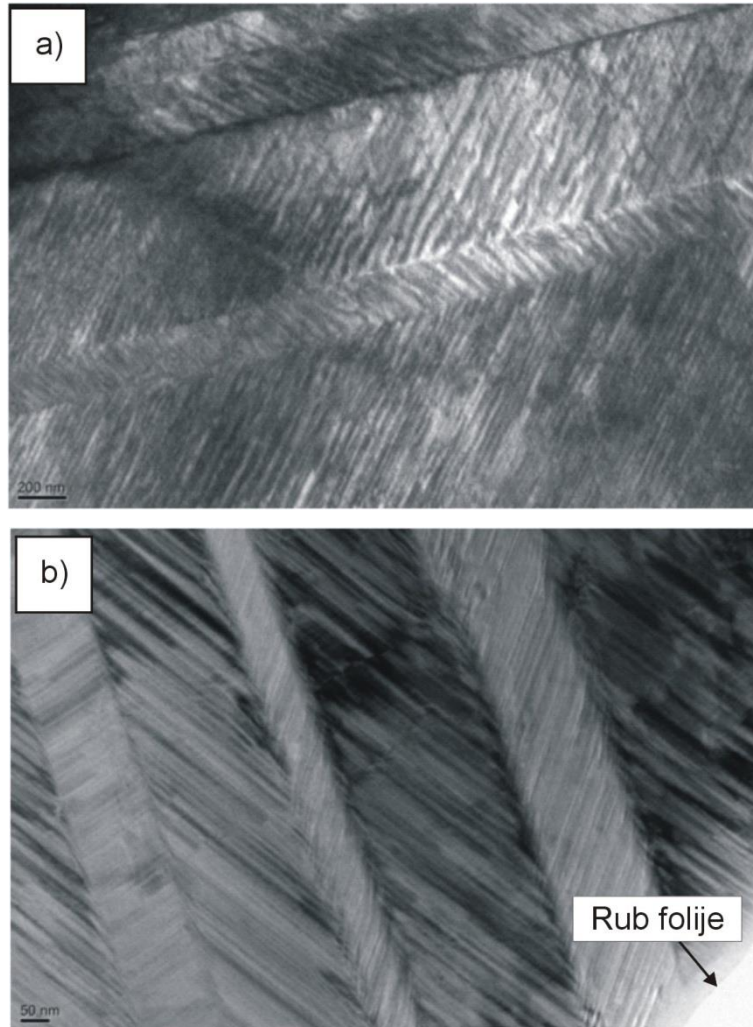
Slika 62. SEM mikrografije CuAlNi slitine s prisjetljivošću oblika nakon kaljenja 885 °C/60'/H₂O i popuštanja: 150 °C/60'/ H₂O (a), 200 °C/60'/ H₂O (b), 250 °C/60'/ H₂O (c) i 300 °C/60'/ H₂O (d)



Slika 63. SEM mikrografije CuAlNi slitine s prisjetljivošću oblika nakon kaljenja 920 °C/60' H₂O i popuštanja: 150 °C/60' H₂O (a), 200 °C/60' H₂O (b), 250 °C/60' H₂O (c) i 300 °C/60'H₂O (d)

6.2.2. Rezultati transmisijske elektronske mikroskopije

Rezultati transmisijske elektronske mikroskopije uzoraka lijevanog i kaljenog stanja CuAlNi slitine s prisjetljivošću oblika prikazani su na slici 64. Uzorci su pripremljeni elektrolitičkim brušenjem i nagrivanjem kako bi se dobila tanka folija.

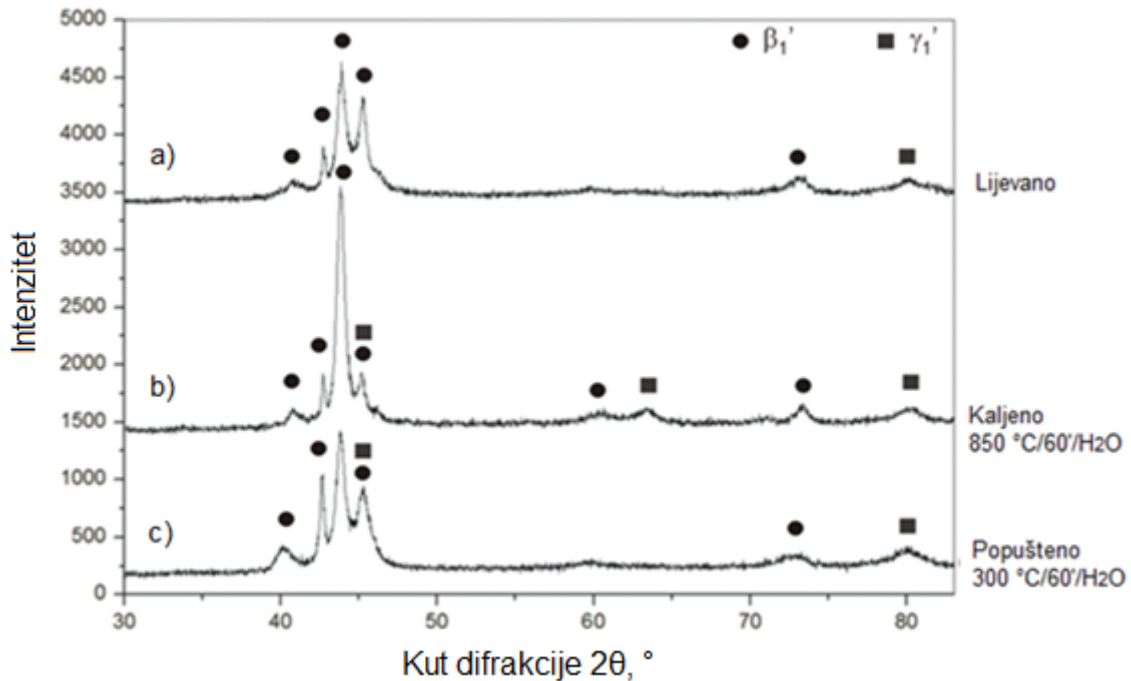


Slika 64. TEM mikrografije uzorka CuAlNi slitine u lijevanom stanju (a) i kaljenom stanju (920 °C/60'/H₂O) (b), svijetlo polje

6.3. Rezultati rendgenske fazne analize

Analiza mikrostrukture difrakcijom rendgenskih zraka provedena je na uzorcima u lijevanom stanju te kaljenom stanju 850 °C/60'/H₂O i nakon toga popuštenom stanju 300 °C/60'/H₂O. Rezultati rendgenske fazne analize grafički su prikazani kao funkcija intenziteta difrakcijskih maksimuma o kutu difrakcije. Prisutne faze identificirane su na osnovi

intenziteta karakterističnih maksimuma na rendgenogramu i podataka iz JCPDS tablica. Dobiveni rendgenogrami su prikazani na slici 65.

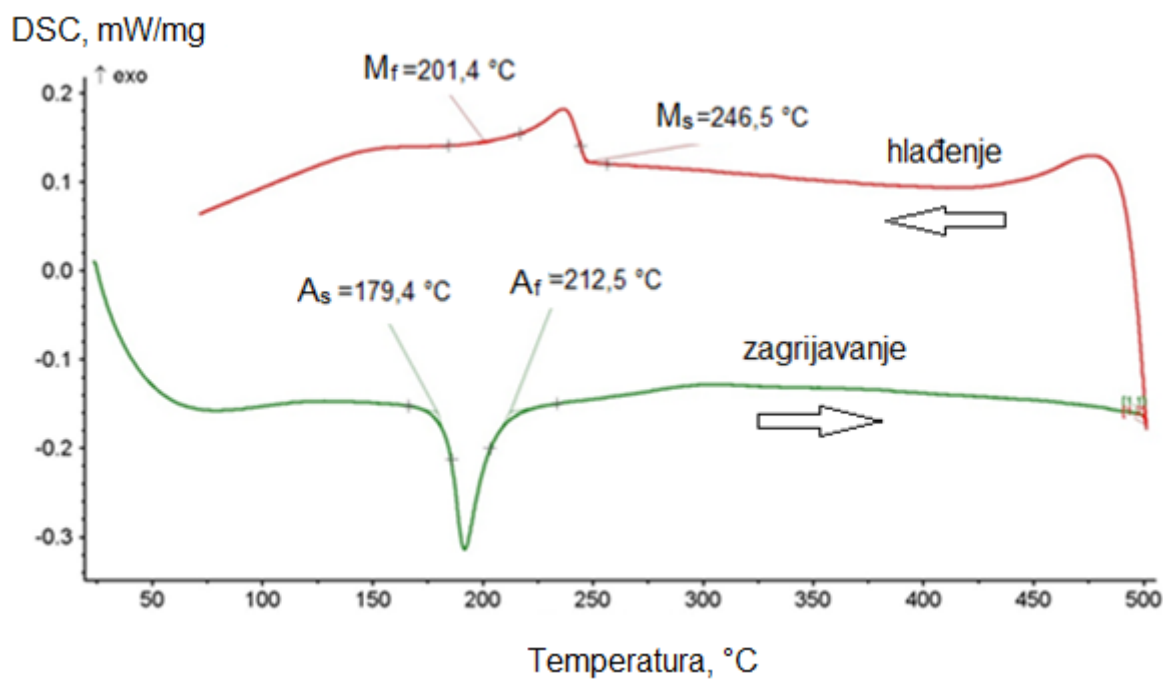


Slika 65. XRD rendgenogrami CuAlNi slitina s prisjetljivošću oblika u lijevanom stanju (a), kaljenom stanju 850 °C/60'/H₂O (b) i popuštenom stanju 300 °C/60'/H₂O (c)

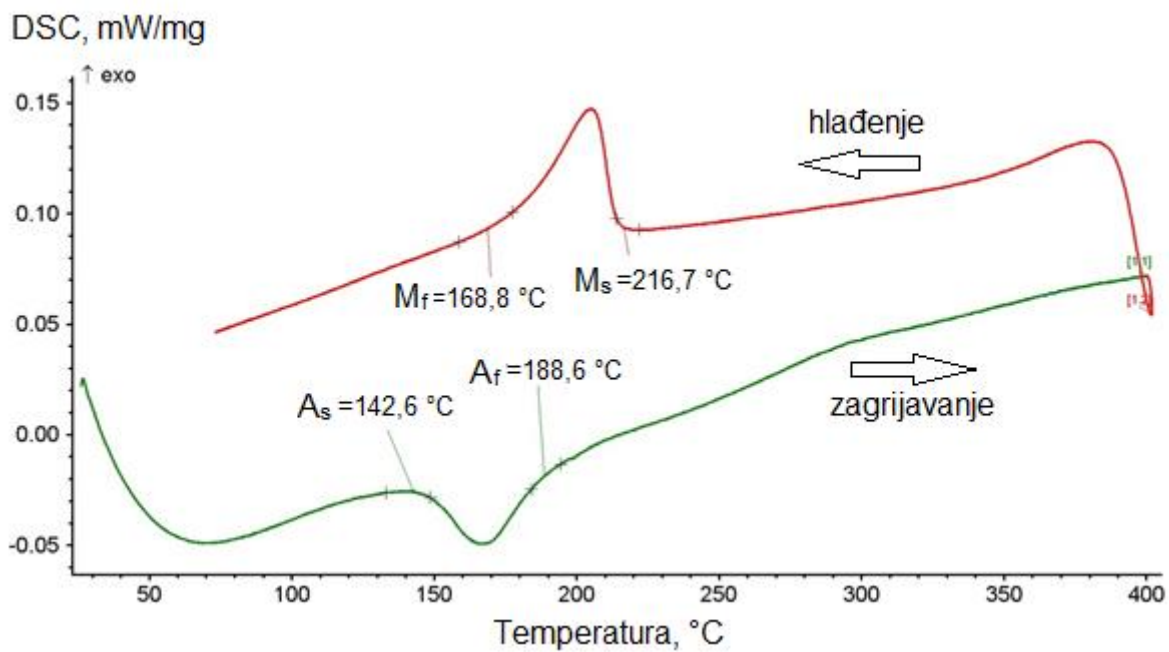
6.4. Rezultati toplinske analize

6.4.1. Rezultati diferencijalne pretražne kalorimetrije

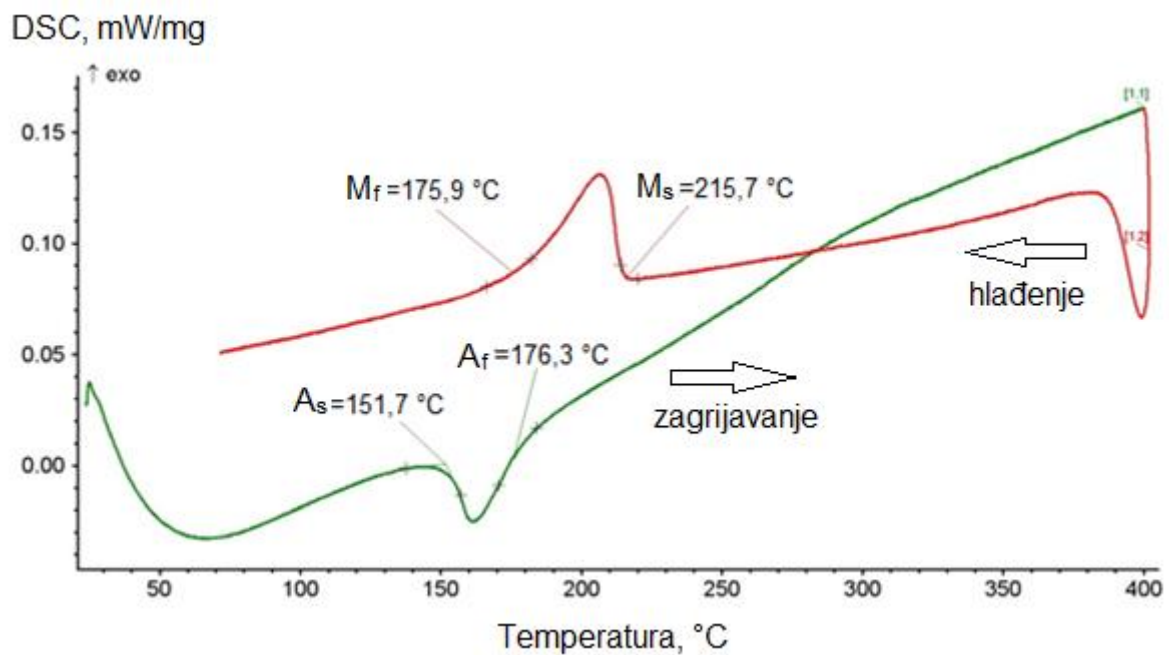
Provedeno je mjerenje temperatura faznih transformacija metodom diferencijalne pretražne kalorimetrije u ciklusu zagrijavanja i hlađenja pri brzini od 10 Kmin⁻¹ od sobne temperature do 400 °C, odnosno do 500 °C za slitinu u lijevanom stanju. DSC krivulje CuAlNi slitine u lijevanom i kaljenim stanjima su prikazane na slikama 66-69, a sve temperature faznih transformacija lijevanih, kaljenih i popuštenih uzoraka su navedene u tablici 8.



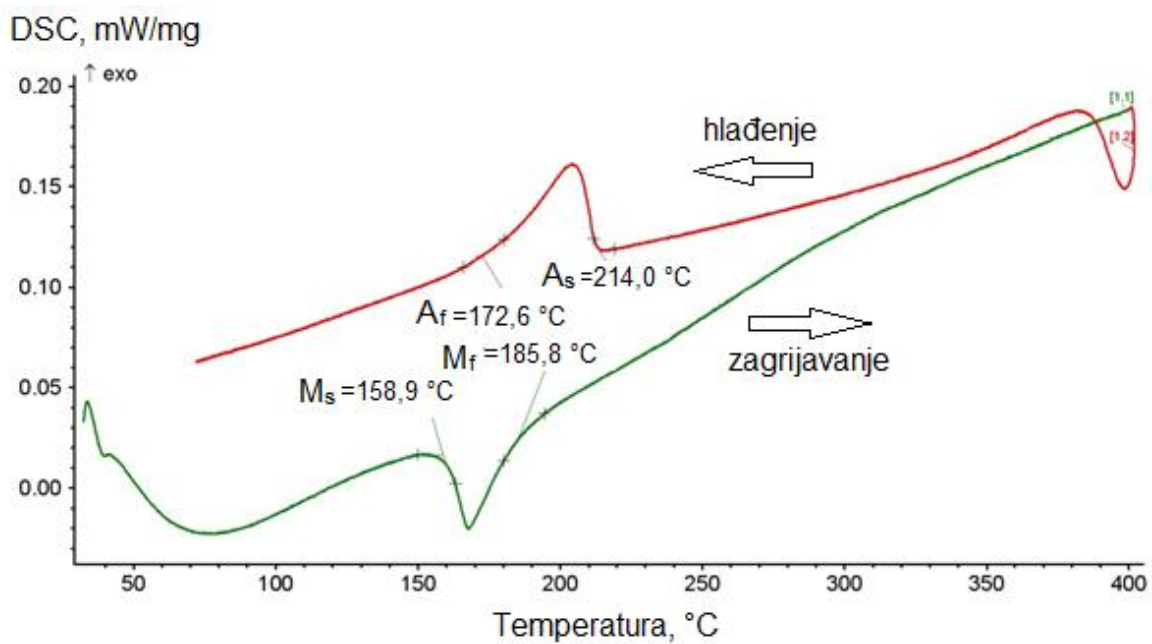
Slika 66. DSC krivulje CuAlNi slitine nakon lijevanja



Slika 67. DSC krivulje CuAlNi slitine nakon kaljenja $850 \text{ } ^\circ\text{C}/60'/\text{H}_2\text{O}$



Slika 68. DSC krivulje CuAlNi slitine nakon kaljenja 885 $^\circ\text{C}/60'/\text{H}_2\text{O}$



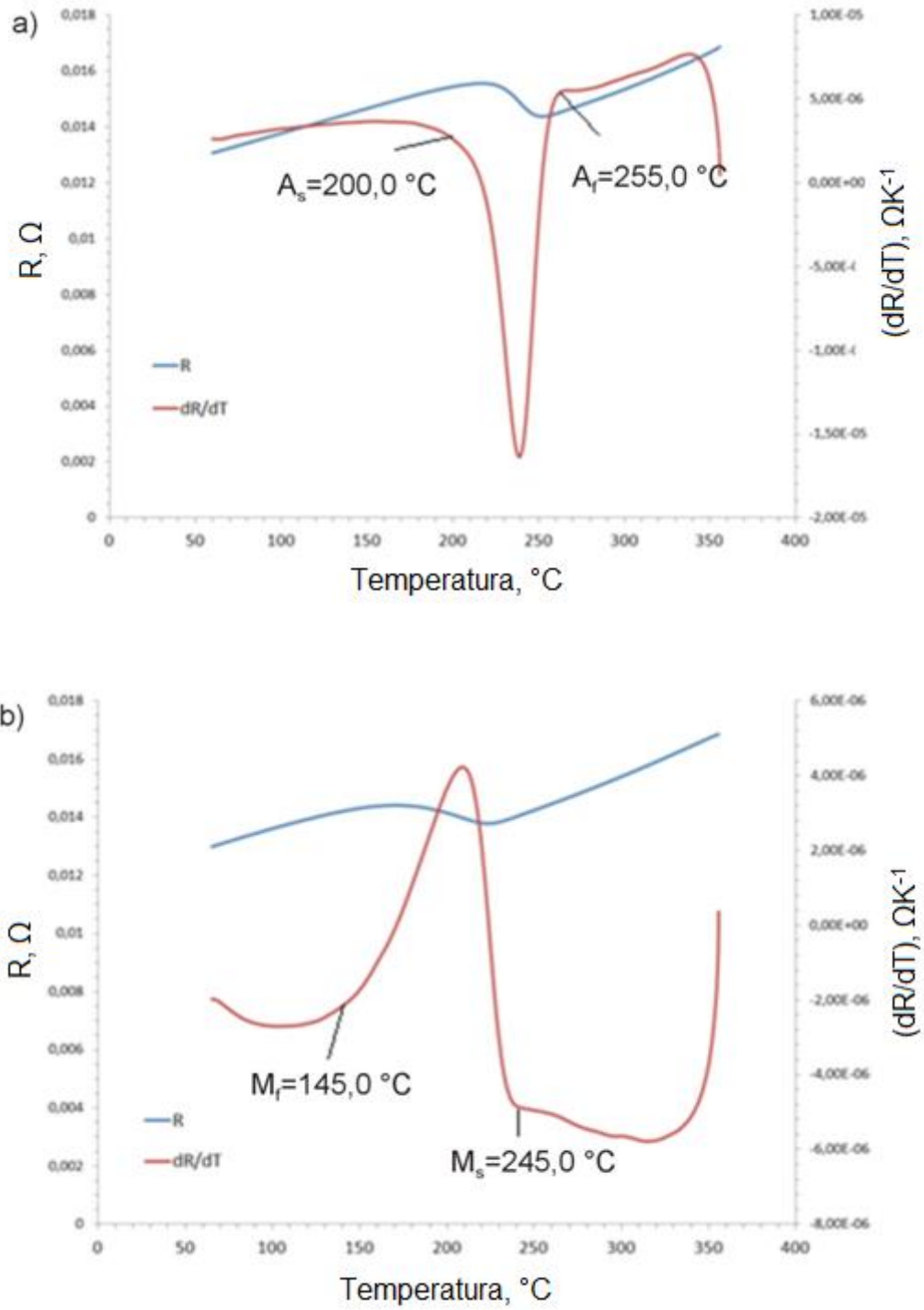
Slika 69. DSC krivulje CuAlNi slitine nakon kaljenja 920 $^\circ\text{C}/60'/\text{H}_2\text{O}$

Tablica 8. Temperature austenitne i martenzitne transformacije CuAlNi slitine s prisjetljivošću oblika, °C

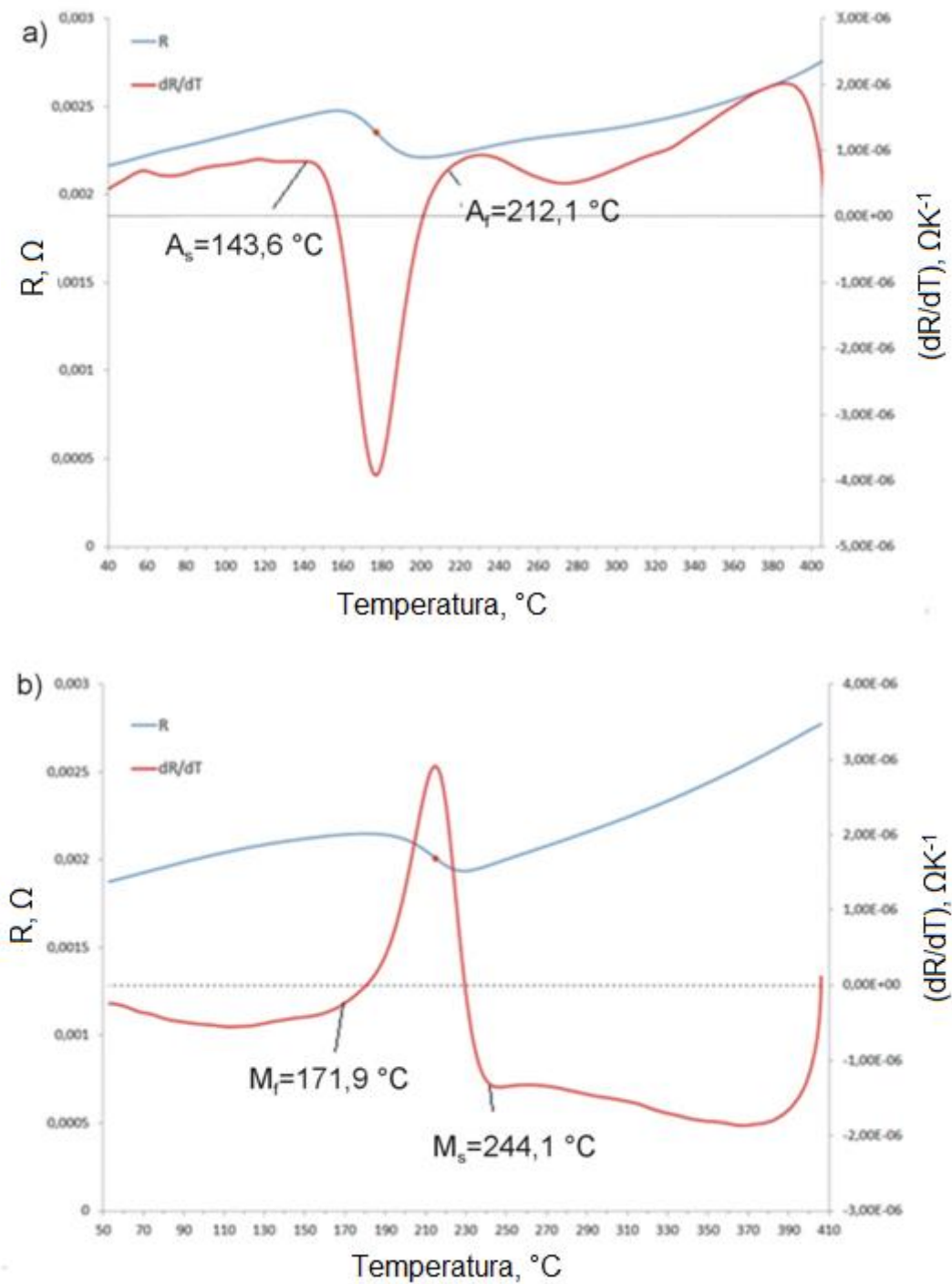
| Oznaka uzorka | A _s | A _f | M _s | M _f |
|-----------------------------------------------|----------------|----------------|----------------|----------------|
| L (lijevano stanje) | 179,4 | 212,5 | 246,5 | 201,4 |
| K-1 (kaljeno 850 °C/60'/H ₂ O) | 142,6 | 188,6 | 216,7 | 168,8 |
| K-1-1 (popušteno 150 °C/60'/H ₂ O) | 150,4 | 180,5 | 214,0 | 176,4 |
| K-1-2 (popušteno 200 °C/60'/H ₂ O) | 152,5 | 182,0 | 213,7 | 181,4 |
| K-1-3 (popušteno 250 °C/60'/H ₂ O) | 163,4 | 192,0 | 216,8 | 181,4 |
| K-1-4 (popušteno 300 °C/60'/H ₂ O) | 180,3 | 205,5 | 213,1 | 183,3 |
| K-2 (kaljeno 885 °C/60'/H ₂ O) | 151,7 | 176,3 | 215,7 | 175,9 |
| K-2-1 (popušteno 150 °C/60'/H ₂ O) | 152,2 | 179,0 | 215,5 | 178,5 |
| K-2-2 (popušteno 200 °C/60'/H ₂ O) | 160,6 | 186,8 | 212,6 | 182,6 |
| K-2-3 (popušteno 250 °C/60'/H ₂ O) | 152,3 | 178,6 | 212,3 | 184,4 |
| K-2-4 (popušteno 300 °C/60'/H ₂ O) | 189,4 | 219,3 | 212,5 | 184,2 |
| K-3 (kaljeno 920 °C/60'/H ₂ O) | 158,9 | 185,8 | 214,0 | 172,6 |
| K-3-1 (popušteno 150 °C/60'/H ₂ O) | 161,8 | 185,4 | 213,1 | 186,4 |
| K-3-2 (popušteno 200 °C/60'/H ₂ O) | 163,0 | 184,8 | 213,2 | 186,9 |
| K-3-3 (popušteno 250 °C/60'/H ₂ O) | 171,2 | 190,2 | 214,4 | 200,0 |
| K-3-4 (popušteno 300 °C/60'/H ₂ O) | 194,1 | 222,3 | 213,1 | - |

6.4.2. Rezultati mjerenja električnog otpora

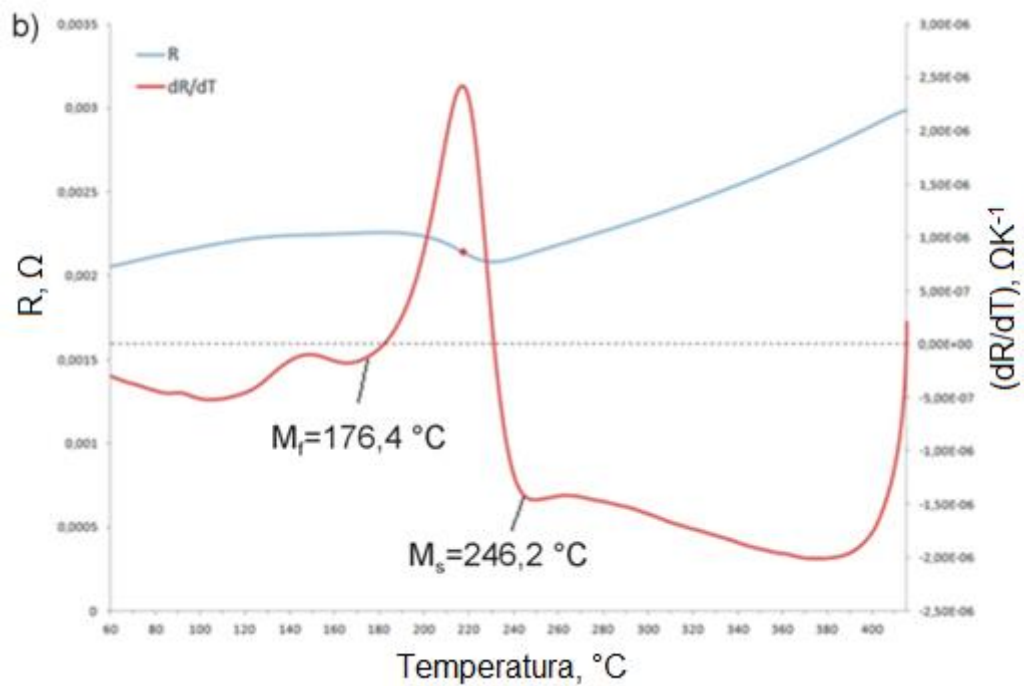
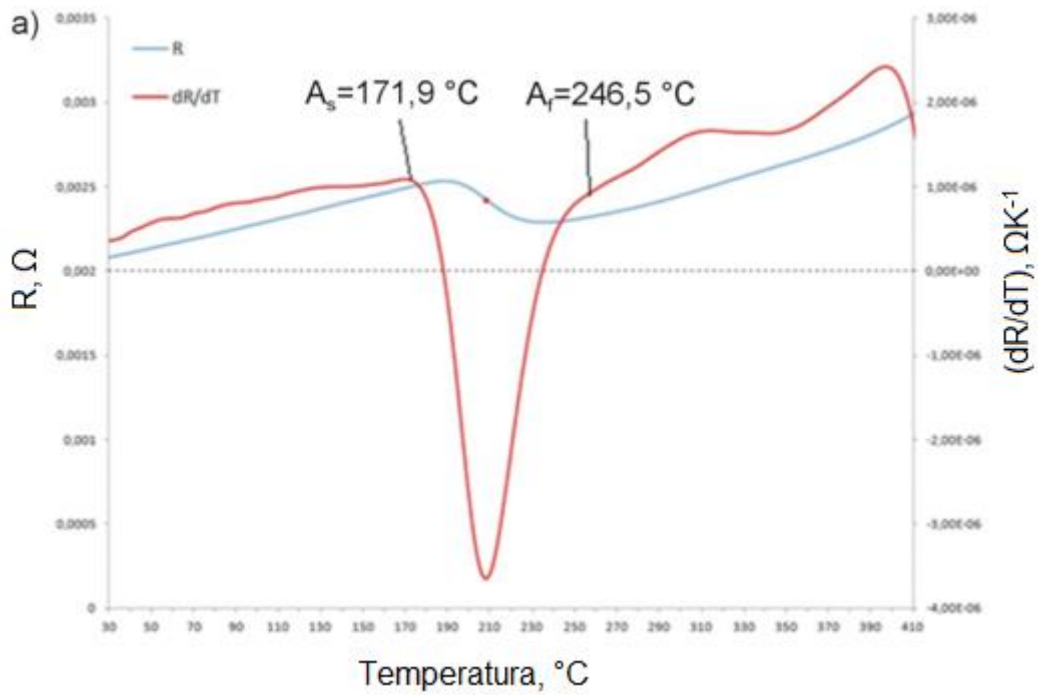
Mjerenje temperatura faznih transformacija provedeno je na uređaju za mjerenje električnog otpora. Rezultati su prikazani krivuljama zagrijavanja i hlađenja (slike 70-72), a očitane temperature faznih transformacija navedene su u tablici 9.



Slika 70. Krivulja zagrijavanja (a) i hlađenja (b) dobivena mjerenjem električnog otpora CuAlNi slitine u lijevanom stanju



Slika 71. Krivulja zagrijavanja (a) i hlađenja (b) dobivena mjerenjem električnog otpora CuAlNi slitine nakon kaljenja $885^{\circ}C/60'$ / H_2O



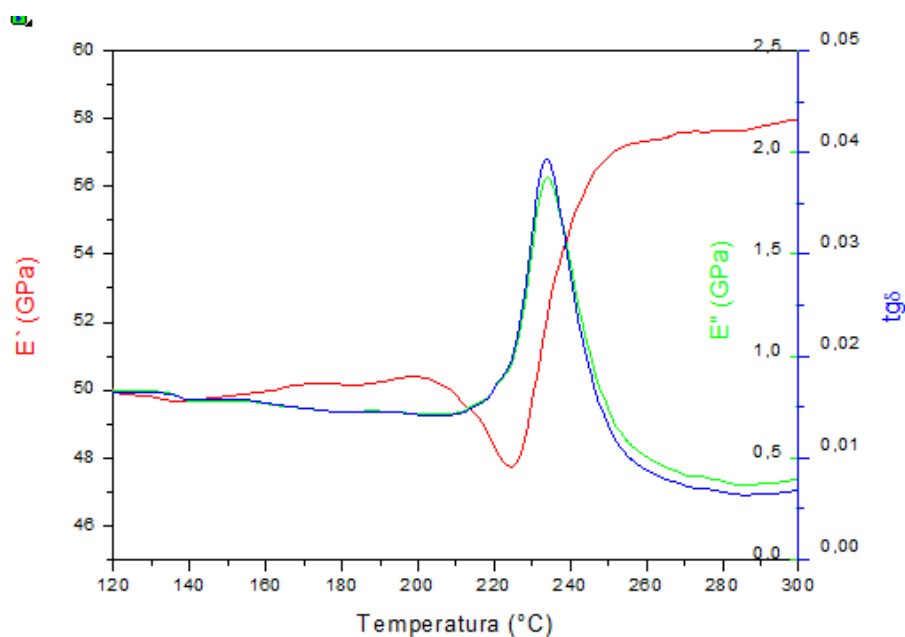
Slika 72. Krivulja zagrijavanja (a) i hlađenja (b) dobivena mjerenjem električnog otpora CuAlNi slitine nakon kaljenja $885 \text{ } ^\circ\text{C}/60'/\text{H}_2\text{O}$ i popuštanja $300 \text{ } ^\circ\text{C}/60'/\text{H}_2\text{O}$

Tablica 9. Temperature faznih transformacija dobivenih mjerenjem električnog otpora, °C

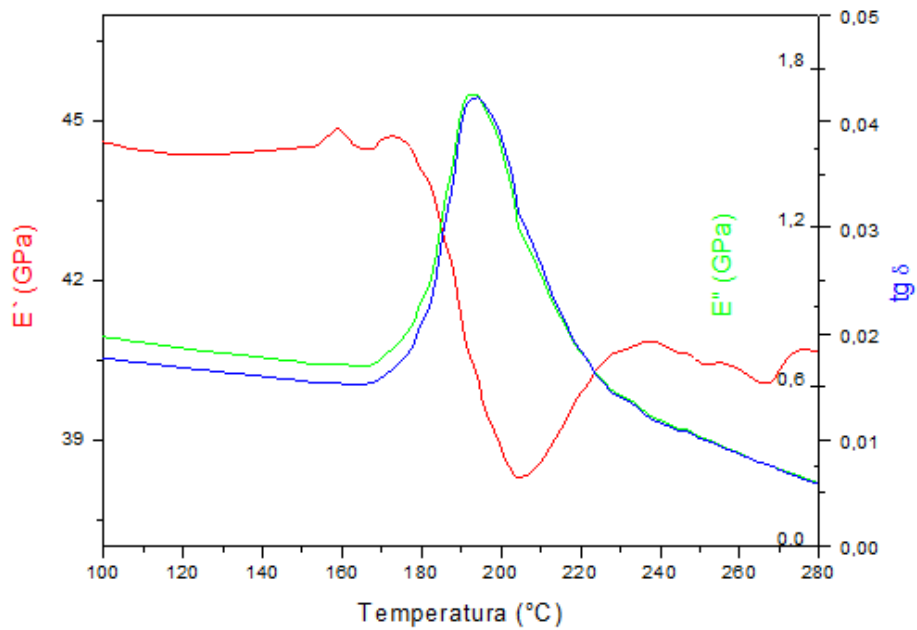
| Uzorak | A _s | A _f | M _s | M _f |
|-------------------------------------|----------------|----------------|----------------|----------------|
| Lijeivano stanje | 200,0 | 255,0 | 245,0 | 145,0 |
| K-2 (885 °C/60'/H ₂ O) | 143,6 | 212,1 | 244,1 | 171,9 |
| K-2-4 (300 °C/60'/H ₂ O) | 171,9 | 246,5 | 246,2 | 176,4 |

6.4.3. Rezultati dinamičko – mehaničke analize

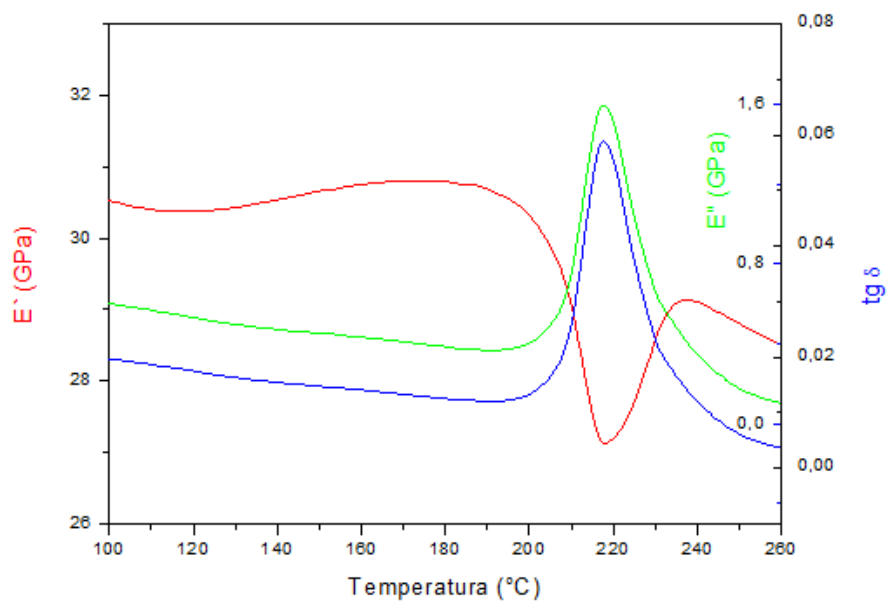
Rezultati ispitivanja dinamičko – mehaničkom analizom prikazani su na slikama od 73 do 75. Slike prikazuju ovisnost modula pohrane (E'), modula gubitka (E'') i tangensa kuta gubitka (tgδ) za uzorke lijevanog stanja CuAlNi slitine, kaljenog stanja 850 °C/60'/H₂O (K-2) te kaljenog (850 °C/60'/ H₂O) i popuštenog stanja 300 °C/60'/ H₂O (K-2-4).



Slika 73. DMA spektar CuAlNi slitine s prisjetljivošću oblika u lijevanom stanju



Slika 74. DMA spektar CuAlNi slitine s prisjetljivošću oblika nakon kaljenja 885 °C/60'/H₂O



Slika 75. DMA spektar CuAlNi slitine s prisjetljivošću oblika nakon kaljenja 885 °C/60'/H₂O i popuštanja 300 °C/60'/H₂O

6.5. Mehanička svojstva CuAlNi slitine s prisjetljivošću oblika prije i nakon toplinske obrade

6.5.1. Rezultati mehaničkih svojstava

U tablici 10 navedene su srednje vrijednosti mehaničkih svojstava (granica razvlačenja, Youngov modul elastičnosti, vlačna čvrstoća, istežanje) uzoraka lijevanog i kaljenog stanja. Rezultati mehaničkih ispitivanja (vlačna čvrstoća i istežanje) uzoraka nakon popuštanja prikazani su u tablicama 11 i 12.

Tablica 10. Mehanička svojstva CuAlNi slitine nakon lijevanja i kaljenja kod različitih temperatura

| Oznaka uzorka | Youngov modul elastičnosti, GPa | Granica razvlačenja, MPa | Vlačna čvrstoća, MPa | Istežanje, % |
|--------------------------------------|---------------------------------|--------------------------|----------------------|--------------|
| L (lijevano stanje) | 41,3 | 284,0 | 475,5 | 4,78 |
| K-1 (850 °C/60'/H ₂ O) | 52,4 | 270,7 | 498,6 | 3,55 |
| K-2 (885 °C/60'/H ₂ O) | 50,0 | 230,9 | 367,5 | 2,72 |
| K-3 (920 °C/60'/H ₂ O) | 62,7 | 241,8 | 421,0 | 2,95 |

Tablica 11. Mehanička svojstva CuAlNi slitine nakon kaljenja na 850 °C/60'/H₂O i popuštanja kod različitih temperatura

| Oznaka uzorka | Youngov modul elastičnosti, GPa | Granica razvlačenja, MPa | Vlačna čvrstoća, MPa | Istežanje, % |
|----------------------------------------|---------------------------------|--------------------------|----------------------|--------------|
| K-1-1 (150 °C/60'/H ₂ O) | 60,6 | 249,6 | 419,8 | 2,82 |
| K-1-2 (200 °C/60'/H ₂ O) | 54,4 | 246,8 | 428,6 | 2,71 |
| K-1-3 (250 °C/60'/H ₂ O) | 60,1 | 260,0 | 408,9 | 2,26 |
| K-1-4 (300 °C/60'/H ₂ O) | 60,7 | 266,6 | 345,1 | 1,12 |

Tablica 12. Mehanička svojstva CuAlNi slitine nakon kaljenja na 885 °C/60'/H₂O (uzorak K-2) i 920 °C/60'/H₂O (uzorak K-3) i popuštanja kod različitih temperatura

| Oznaka uzorka | Vlačna čvrstoća, MPa | Istezanje, % |
|----------------------------------------|-------------------------|-----------------|
| K-2-1 (150 °C/60'/H ₂ O) | 281,9 | 4,09 |
| K-2-2 (200 °C/60'/H ₂ O) | 284,4 | 3,56 |
| K-2-3 (250 °C/60'/H ₂ O) | 278,4 | 3,06 |
| K-2-4 (300 °C/60'/H ₂ O) | 241,7 | 1,36 |
| K-3-1 (150 °C/60'/H ₂ O) | 284,6 | 3,39 |
| K-3-2 (200 °C/60'/H ₂ O) | 296,0 | 3,97 |
| K-3-3 (250 °C/60'/H ₂ O) | 254,3 | 3,00 |
| K-3-4 (300 °C/60'/H ₂ O) | 245,7 | 1,84 |

6.5.2. Rezultati mjerenja tvrdoće

Tvrdoća uzoraka je mjerena Vickersovom metodom pri opterećenju 9,804 N i vremenu utiskivanja piramide (indentora) od 10 s. Dobiveni rezultati mjerenja tvrdoće su prikazani u tablici 13.

Tablica 13. Tvrdoća uzoraka CuAlNi slitine s prisjetljivošću oblika u lijevanom, kaljenom i popuštenom stanju

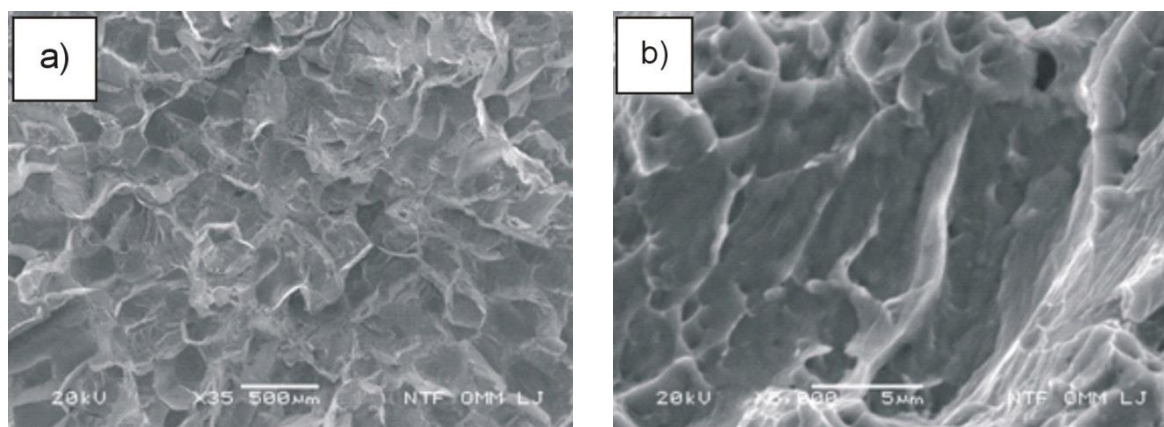
| Oznaka uzorka | Izmjerene vrijednosti, HV10 | Srednja vrijednost, HV10 |
|------------------------|--------------------------------|-----------------------------|
| L (lijevano stanje) | 336,5 | 344,3 |
| | 326,8 | |
| | 369,6 | |

| | | |
|----------------------------------------|-------|-------|
| K-1 (850 °C/60'/H ₂ O) | 475,3 | 463,9 |
| | 458,9 | |
| | 457,4 | |
| K-1-1 (150 °C/60'/H ₂ O) | 249,1 | 257,0 |
| | 263,1 | |
| | 258,8 | |
| K-1-2 (200 °C/60'/H ₂ O) | 254,7 | 252,0 |
| | 266,5 | |
| | 234,9 | |
| K-1-3 (250 °C/60'/H ₂ O) | 270,9 | 259,1 |
| | 254,9 | |
| | 251,6 | |
| K-1-4 (300 °C/60'/H ₂ O) | 358,2 | 350,3 |
| | 351,5 | |
| | 341,3 | |
| K-2 (885 °C/60'/H ₂ O) | 515,3 | 480,1 |
| | 467,1 | |
| | 458,0 | |
| K-2-1 (150 °C/60'/H ₂ O) | 272,8 | 278,0 |
| | 287,5 | |
| | 300,8 | |
| K-2-2 (200 °C/60'/H ₂ O) | 259,3 | 263,4 |
| | 273,8 | |
| | 257,1 | |
| K-2-3 (250 °C/60'/H ₂ O) | 289,8 | 282,6 |
| | 281,4 | |
| | 276,6 | |
| K-2-4 (300 °C/60'/H ₂ O) | 463,3 | 483,3 |
| | 496,4 | |
| | 490,1 | |
| K-3 (920 °C/60'/H ₂ O) | 252,7 | 235,6 |
| | 228,9 | |

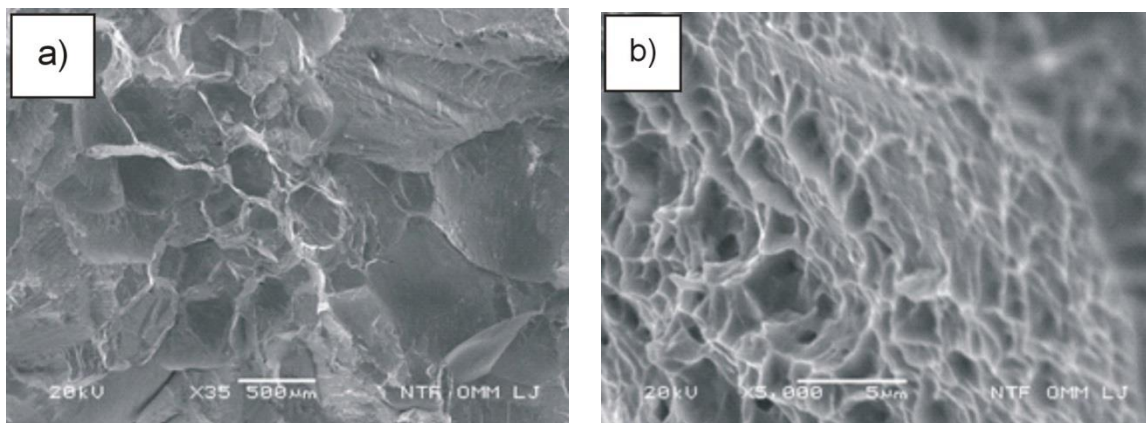
| | | |
|----------------------------------------|-------|-------|
| | 225,2 | |
| K-3-1 (150 °C/60'/H ₂ O) | 610,4 | 571,9 |
| | 580,2 | |
| | 525,1 | |
| K-3-2 (200 °C/60'/H ₂ O) | 375,1 | 373,5 |
| | 367,3 | |
| | 378,0 | |
| K-3-3 (250 °C/60'/H ₂ O) | 433,7 | 444,9 |
| | 442,8 | |
| | 458,3 | |
| K-3-4 (300 °C/60'/H ₂ O) | 490,5 | 310,5 |
| | 466,3 | |
| | 459,4 | |

6.6. Fraktografska analiza CuAlNi slitine s prisjetljivošću oblika

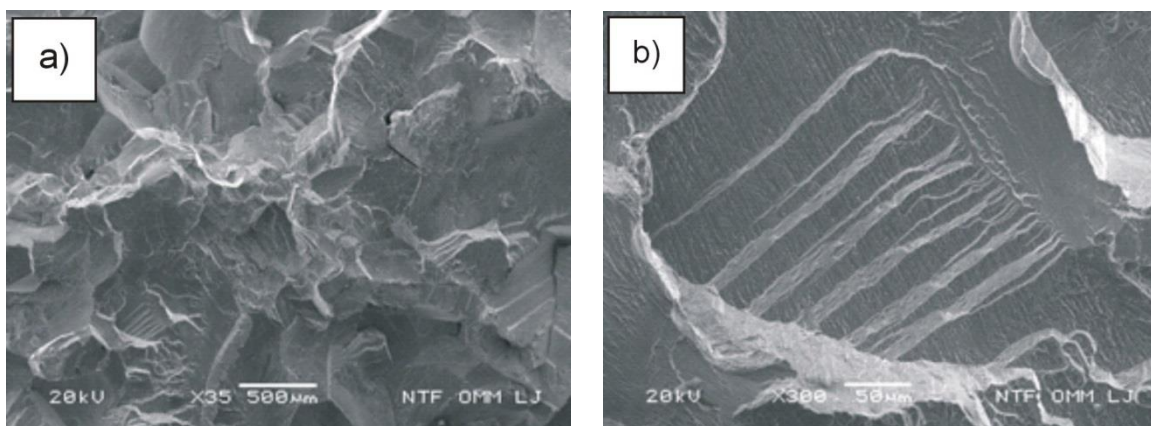
Nakon provedenih mehaničkih ispitivanja prijelomna površina je snimljena pretražnim elektronskim mikroskopom JEOL JSM 5610. Mikrofraktografije uzoraka nakon kaljenja i popuštanja prikazane su slikama 76-84.



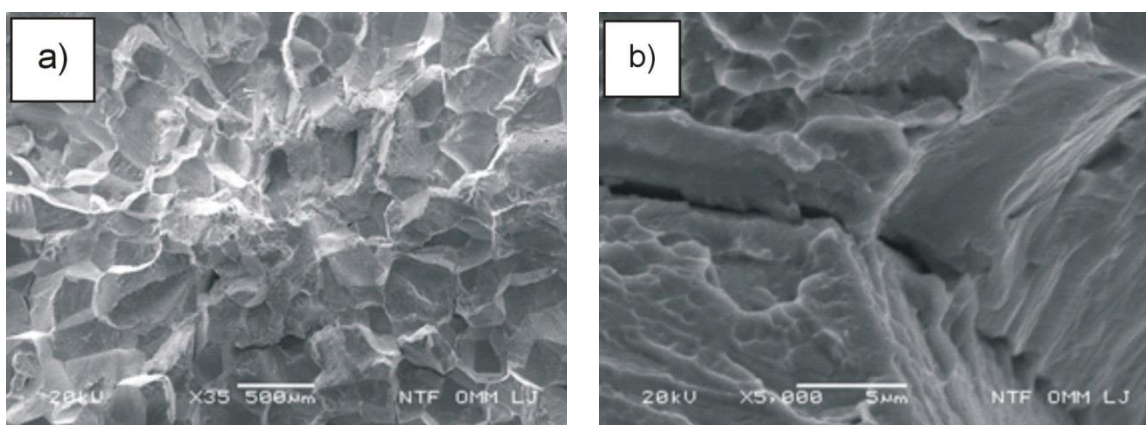
Slika 76. Mikrofraktografije CuAlNi slitine nakon kaljenja 850 °C/60'/H₂O;
povećanje: a – 35x, b – 5000x



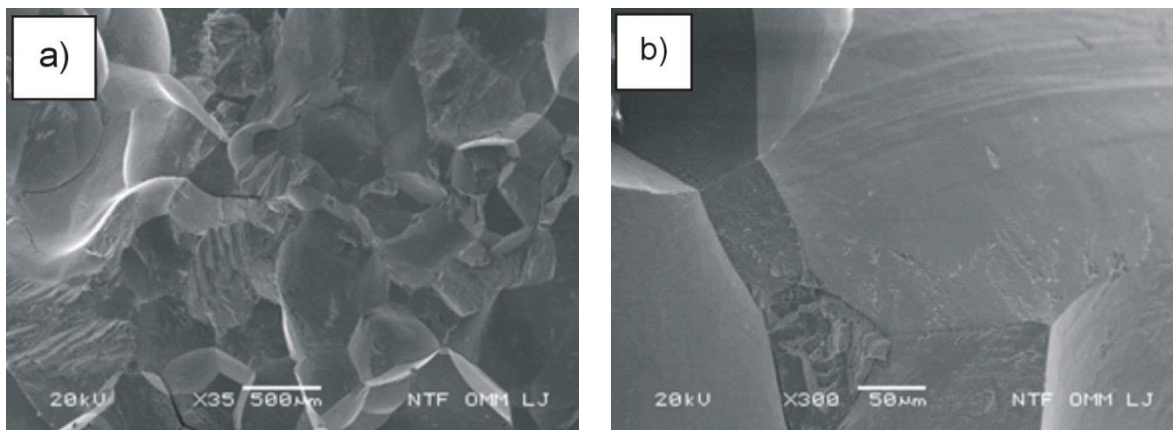
Slika 77. Mikrofraktografije CuAlNi slitine nakon kaljenja 885 °C/60'/H₂O;
povećanje: a – 35x, b – 5000x



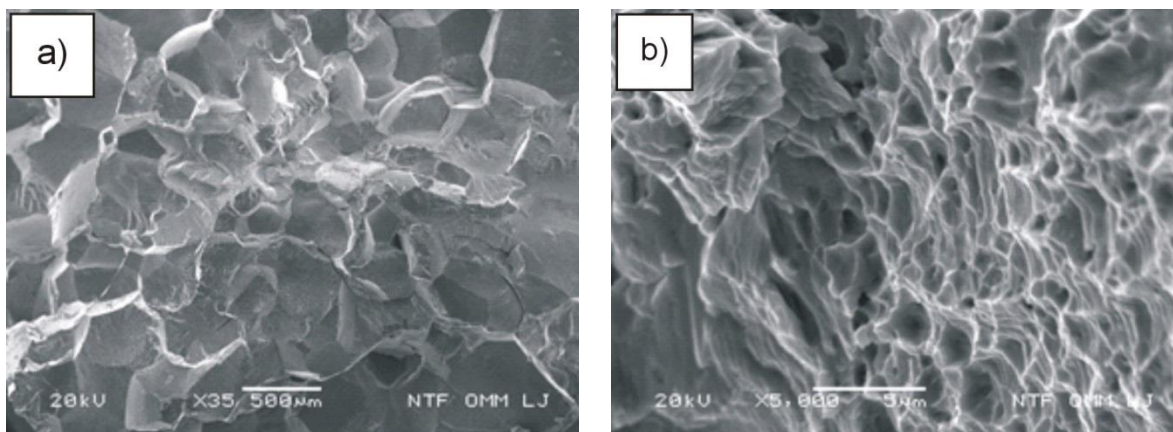
Slika 78. Mikrofraktografije CuAlNi slitine nakon kaljenja 920 °C/60'/H₂O;
povećanje: a – 35x, b – 300x



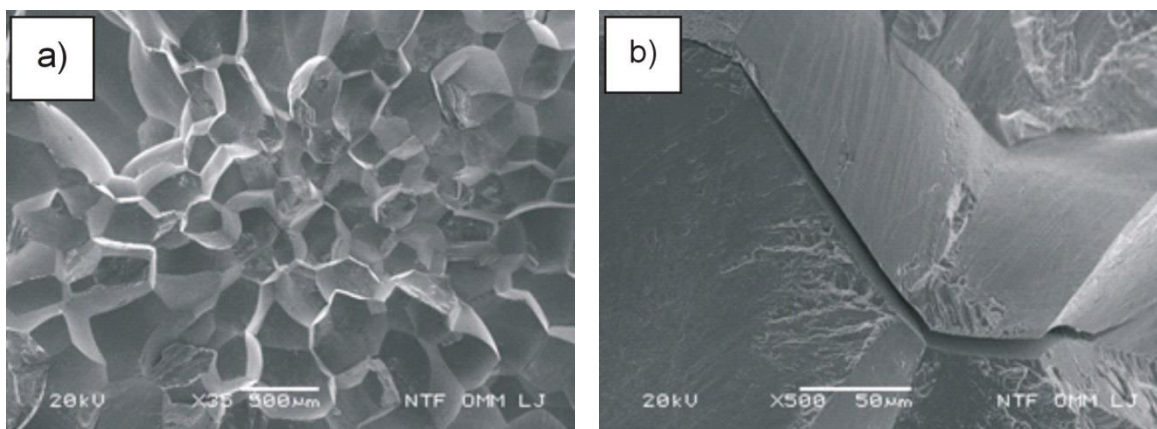
Slika 79. Mikrofraktografije CuAlNi slitine nakon kaljenja 850 °C/60'/H₂O i
popuštanja 150 °C/60'/H₂O; povećanje: a – 35x, b – 5000x



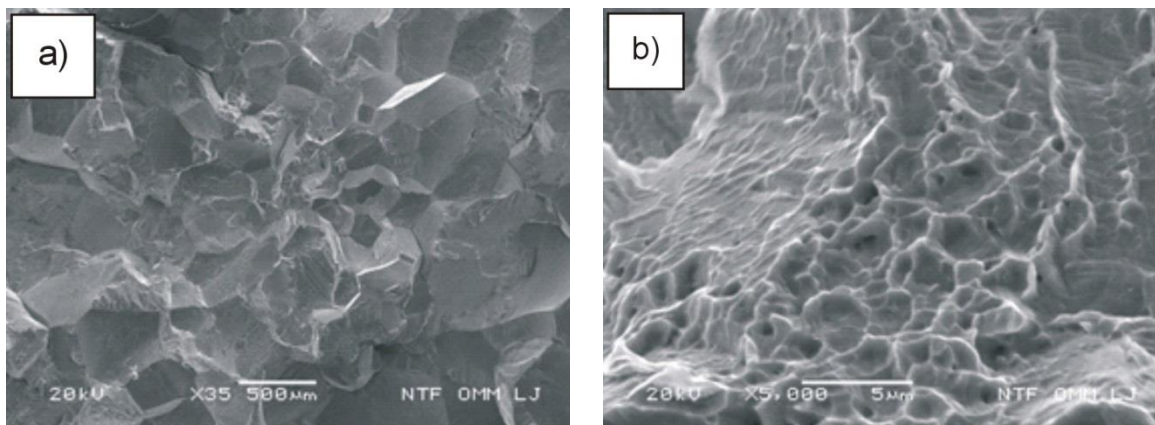
Slika 80. Mikrofraktografije CuAlNi slitine nakon kaljenja 850 °C/60'/H₂O i popuštanja 300 °C/60'/H₂O; povećanje: a – 35x, b – 300x



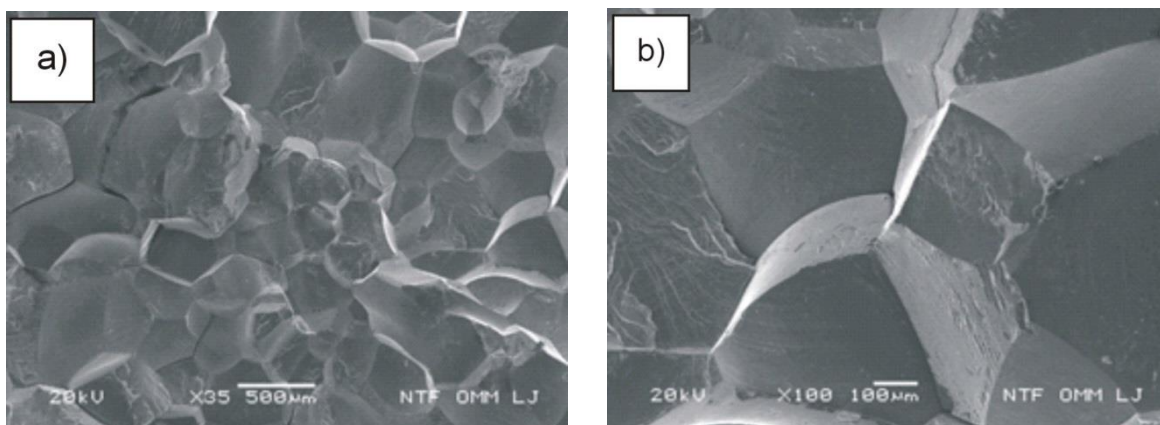
Slika 81. Mikrofraktografije CuAlNi slitine nakon kaljenja 885 °C/60'/H₂O i popuštanja 150 °C/60'/H₂O; povećanje: a – 35x, b – 5000x



Slika 82. Mikrofraktografije CuAlNi slitine nakon kaljenja 885 °C/60'/H₂O i popuštanja na 300 °C/60'/H₂O; povećanje: a – 35x, b – 500x



Slika 83. Mikrofraktografije CuAlNi slitine nakon kaljenja 920 °C/60'/H₂O i popuštanja 150 °C/60'/H₂O; povećanje: a – 35x, b – 5000x



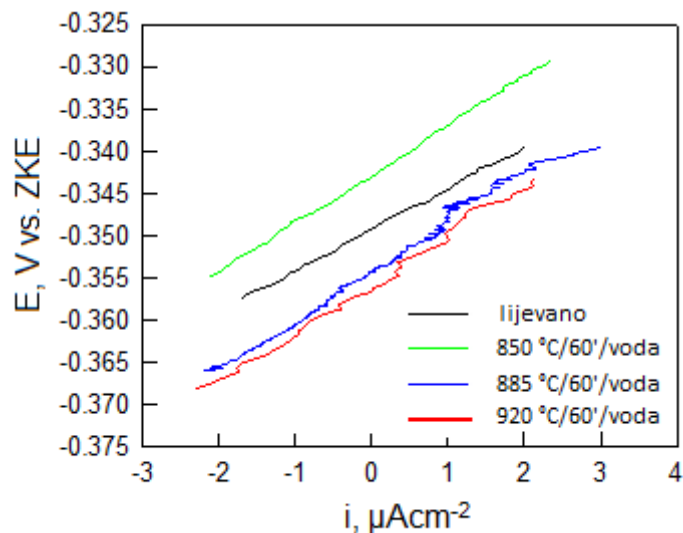
Slika 84. Mikrofraktografije CuAlNi slitine nakon kaljenja 920 °C/60'/H₂O i popuštanja 300 °C/60'/H₂O; povećanje: a – 35x, b – 100x

6.7. Rezultati korozijskih ispitivanja

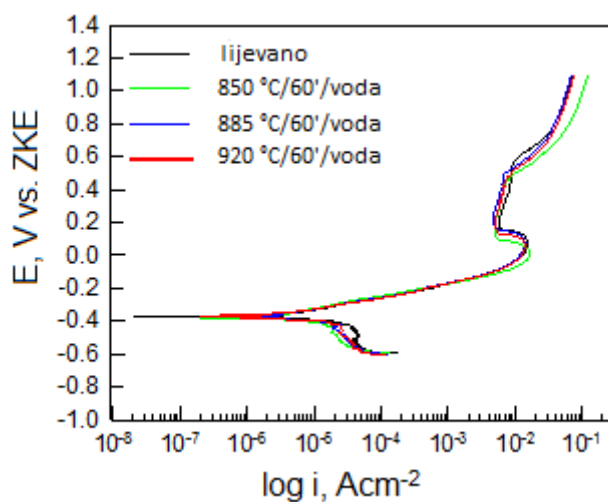
6.7.1. Korozijsko ponašanje CuAlNi slitine nakon lijevanja i kaljenja

Na slikama 85 i 86 prikazane su polarizacijske krivulje dobivene ispitivanjem metodama linearne polarizacije i potenciodinamičke polarizacije za CuAlNi slitinu lijevanog i kaljenih stanja u 0,9 % NaCl (pH = 7,4 i temperaturi otopine 37 °C), a vrijednosti korozijskih parametara su prikazane u tablici 14. Vrijednosti brzine korozije su dobivene preračunavanjem prema formuli 34.

Na slikama 87 i 88 prikazani su Nyquist (a) i Bode (b) prikazi za CuAlNi slitinu lijevanog, kaljenih i popuštenog (850 °C/60'/H₂O + 300 °C/60'/H₂O) stanja u 0.9% NaCl otopini pri T = 37 °C i pH = 7,4.



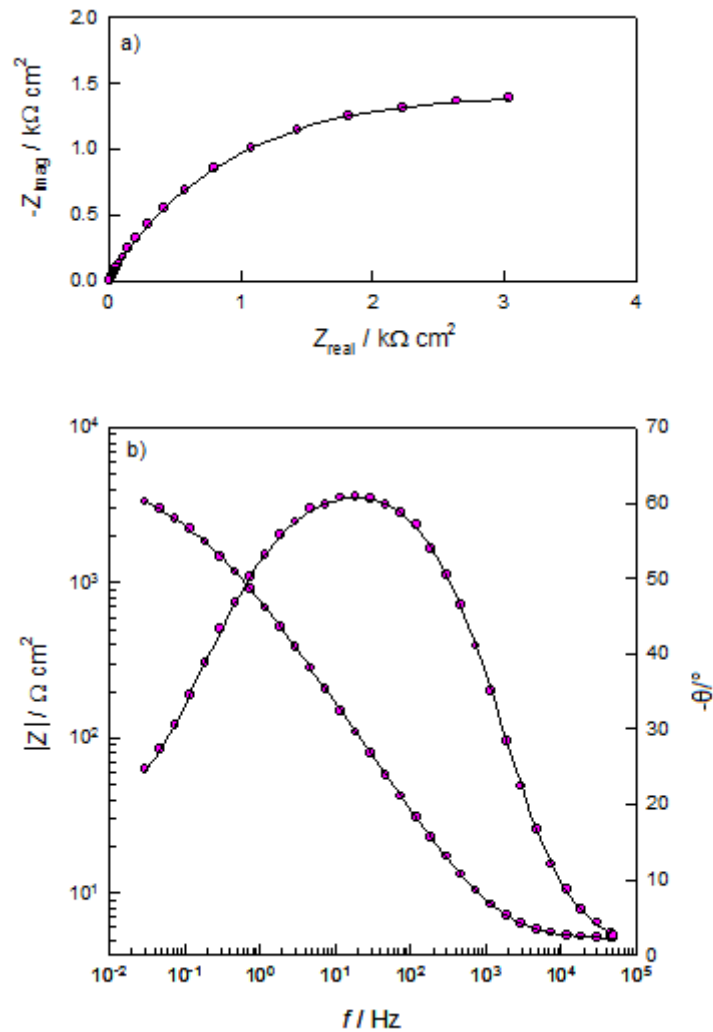
Slika 85. Usporedni prikaz linearnih dijelova krivulje linearne polarizacije CuAlNi slitine u lijevanom i kaljenom stanju



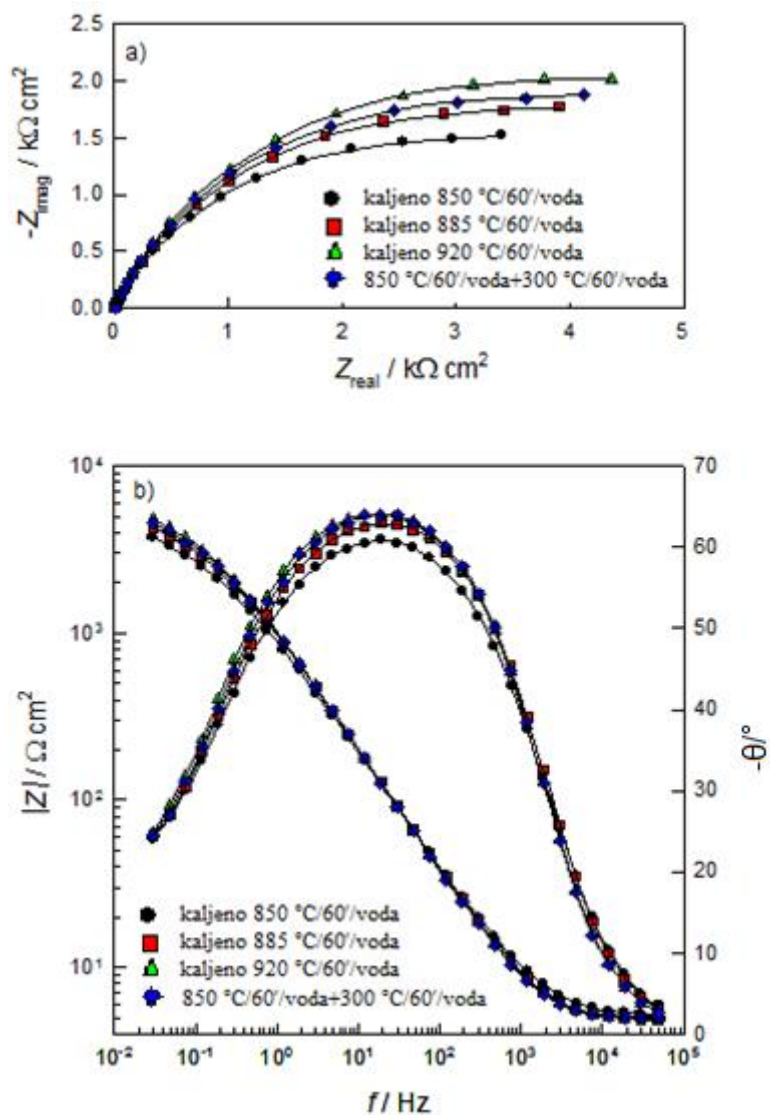
Slika 86. Usporedni prikaz potenciodinamičkih polarizacijskih krivulja CuAlNi slitine u lijevanom i kaljenom stanju

Tablica 14. Korozijski parametri CuAlNi slitine u lijevanom i kaljenom stanju

| Uzorak | b_c , V dek ⁻¹ | b_a , V dek ⁻¹ | i_{kor} , $\mu\text{A cm}^{-2}$ | E_{kor} , V | R_p , $\text{k}\Omega \text{cm}^{-2}$ | v_{kor} , mmgod^{-1} |
|-------------------------------------|--------------------------------|--------------------------------|--------------------------------------|------------------|--------------------------------------------|------------------------------------|
| L (lijevano stanje) | -0,0435 | 0,073 | 2,84 | -0,372 | 4,805 | 0,0313 |
| K1 (850 °C/60'/H ₂ O) | -0,0512 | 0,079 | 2,32 | -0,377 | 5,934 | 0,0256 |
| K2 (885 °C/60'/H ₂ O) | -0,0518 | 0,077 | 2,98 | -0,375 | 5,985 | 0,0328 |
| K3 (920 °C/60'/H ₂ O) | -0,0260 | 0,068 | 1,75 | -0,378 | 5,850 | 0,0193 |



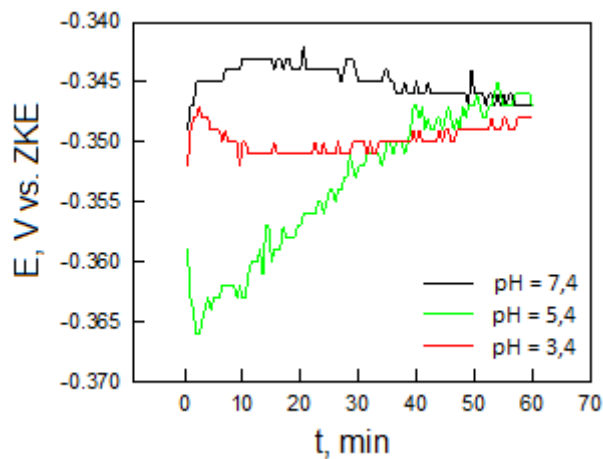
Slika 87. Nyquistov (a) i Bodeov (b) prikaz za CuAlNi slitinu (lijevano stanje)



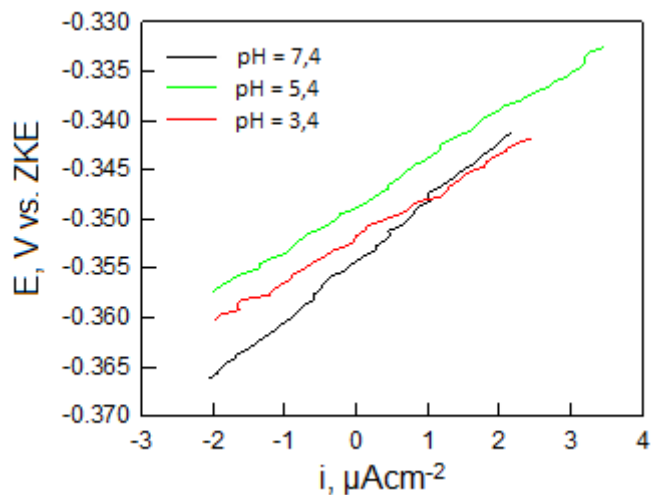
Slika 88. Nyquistov (a) i Bodeov (b) prikaz za toplinski obrađenu CuAlNi slitinu (različita toplinska obrada)

6.7.2. Korozijsko ponašanje toplinski obrađene CuAlNi slitine pri različitim vrijednostima pH otopine

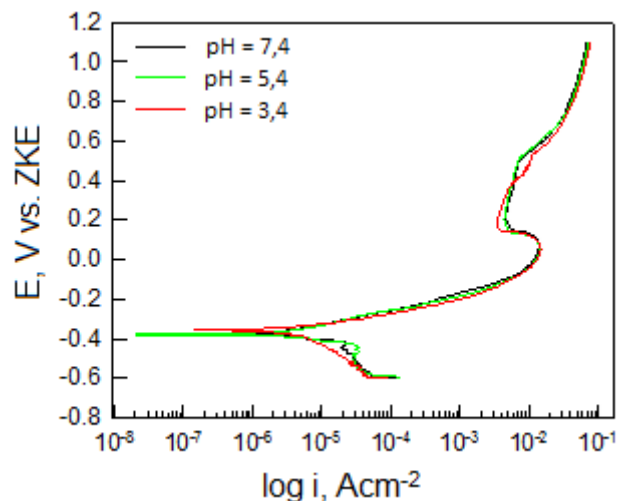
Vremenska ovisnost potencijala otvorenog strujnog kruga, polarizacijske krivulje dobivene mjerenjima metodom linearne polarizacije i potenciodinamičke polarizacije, te Nyquistov i Bodeov prikaz impedancije za CuAlNi slitinu nakon kaljenja 885 °C/60'/H₂O (uzorak K-2) u 0,9 % NaCl pri različitim pH vrijednostima (3,4; 5,4 i 7,4) prikazane su na slikama 89-92, a vrijednosti korozijskih parametara su navedene u tablici 15.



Slika 89. Vremenska ovisnost potencijala otvorenog strujnog kruga CuAlNi slitine u 0,9 % NaCl otopini pri različitim pH vrijednostima otopine



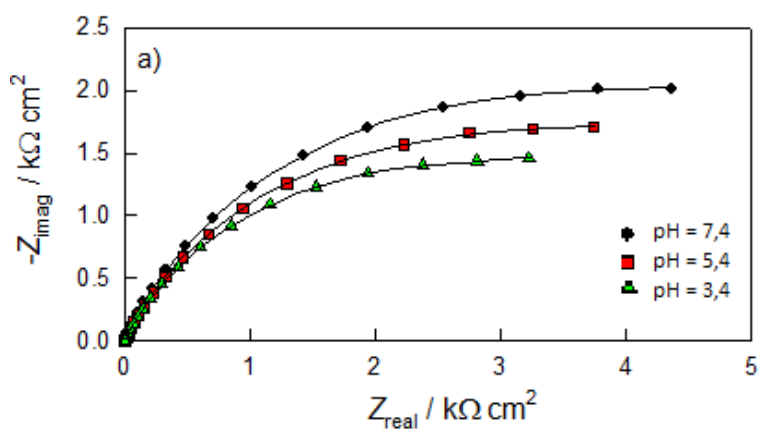
Slika 90. Usporedni prikaz linearnih dijelova krivulje linearne polarizacije za toplinski obrađenu CuAlNi slitinu (885 °C/60'/H₂O) pri različitim pH vrijednostima otopine

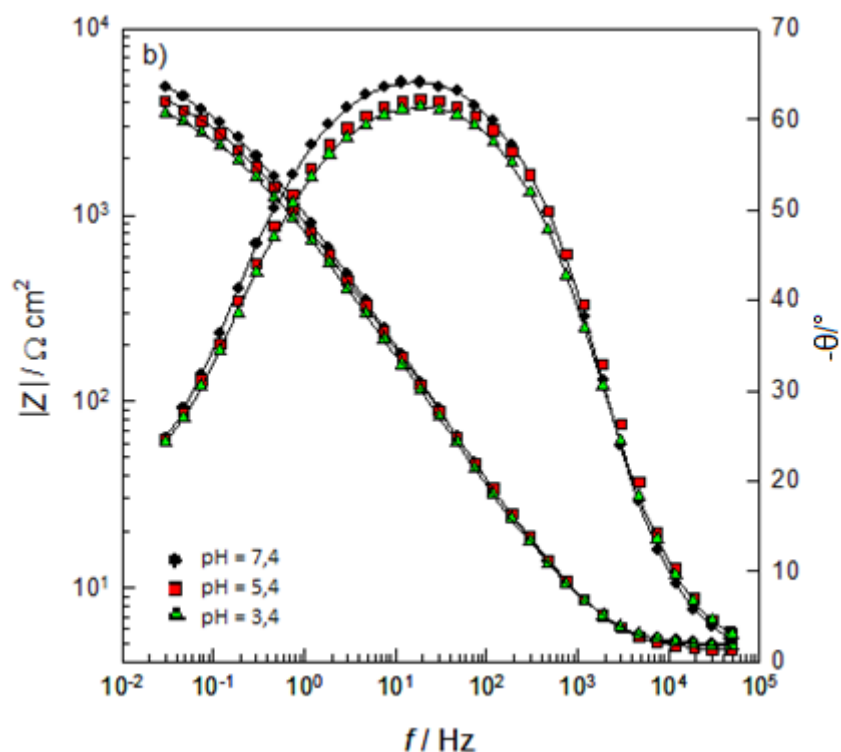


Slika 91. Usporedni prikaz potenciodinamičkih polarizacijskih krivulja za toplinski obrađenu CuAlNi slitinu (885 °C/60'/H₂O) pri različitim pH vrijednostima otopine

Tablica 15. Korozijski parametri za toplinski obrađenu slitinu (885 °C/60'/H₂O) pri različitim pH vrijednostima otopine

| pH | $-b_c$, V dec ⁻¹ | b_a , V dec ⁻¹ | i_{kor} , μA cm ⁻² | E_{kor} , V | R_p , kΩ cm ⁻² | v_{kor} , mmgod ⁻¹ |
|-----|---------------------------------|--------------------------------|------------------------------------|------------------|--------------------------------|------------------------------------|
| 7,4 | 0,052 | 0,077 | 2,98 | -0,375 | 5,985 | 0,0328 |
| 5,4 | 0,047 | 0,074 | 3,20 | -0,378 | 4,634 | 0,0352 |
| 3,4 | 0,180 | 0,066 | 4,08 | -0,362 | 4,183 | 0,0450 |





Slika 92. Nyquistov (a) i Bodeov (b) prikaz za CuAlNi slitinu kaljeno stanje 885°C/60'/H₂O u 0.9% NaCl otopini pri T = 37 °C i različitim pH vrijednostima otopine

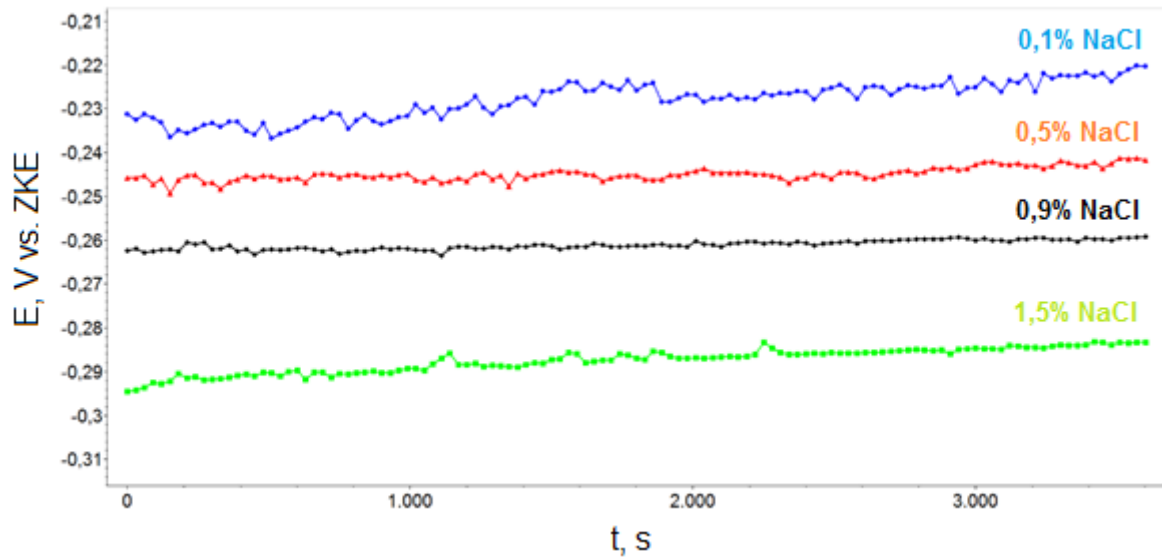
6.7.3. Korozijsko ponašanje CuAlNi slitine pri različitoj koncentraciji kloridnih iona

Ispitivanja CuAlNi slitine pri različitim koncentracijama kloridnih iona provedena su pomoću potenciostat/galvanostat/FRA uređaja Bio-Logic SP-200 koji koristi EC-Lab program za korozijska mjerenja.

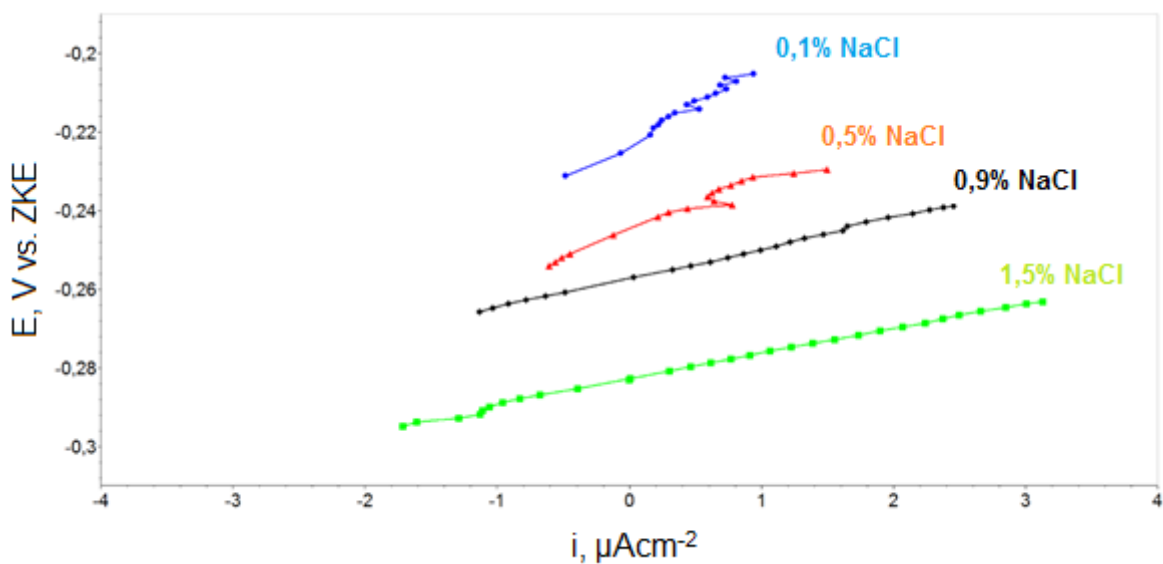
Vremenska ovisnost potencijala otvorenog strujnog kruga CuAlNi slitine u lijevanom stanju (uzorak L) u 0,1 %, 0,5 %, 0,9 % i 1,5 % NaCl otopini, prikazana je na slici 93. Ispitivanja su provedena praćenjem promjene potencijala svakih 30 sekundi u vremenskom periodu od 60 minuta.

Na slici 94 prikazane su polarizacijske krivulje dobivene mjerenjima metodom linearne polarizacije za CuAlNi slitinu u 0,1 %, 0,5 %, 0,9 % i 1,5 % NaCl otopini pri T = 37 °C. Iz linearnih dijelova krivulja, u području oko korozijskog potencijala, određene su vrijednosti polarizacijskog otpora R_p . Na slici 95 prikazane su potenciodinamičke polarizacijske krivulje za CuAlNi slitinu u 0,1 %, 0,5 %, 0,9 % i 1,5 % NaCl otopini pri T = 37 °C. U tablici 16 prikazane su vrijednosti dobivenih korozijskih parametara.

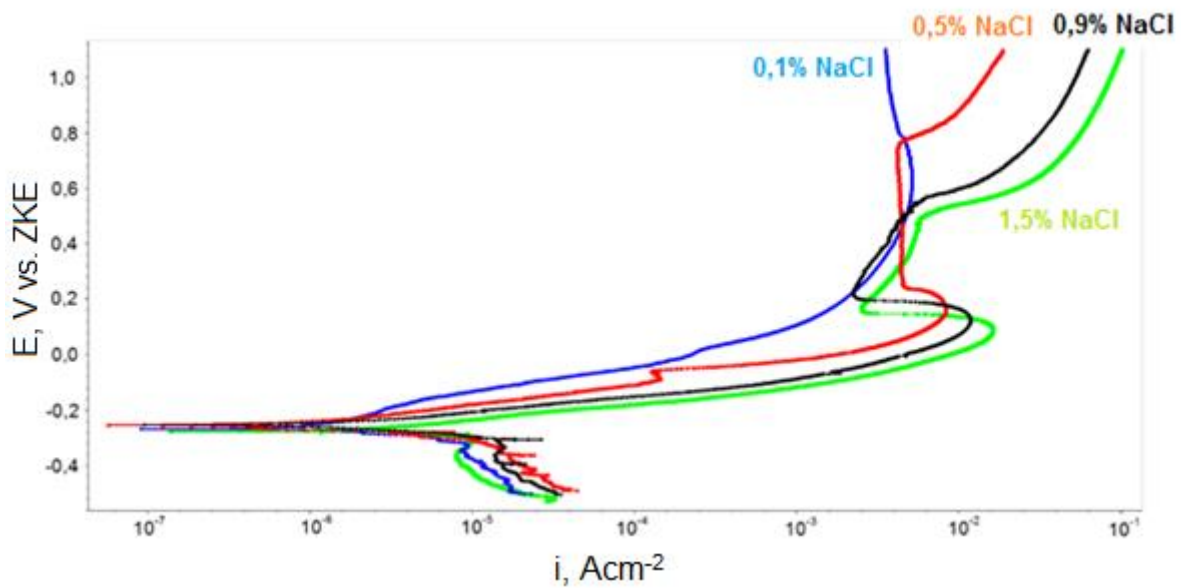
Na slici 96 prikazani su impedancijski spektri za CuAlNi slitinu u NaCl otopini snimljeni na potencijalu otvorenog strujnog kruga u otopinama različitih koncentracija kloridnih iona.



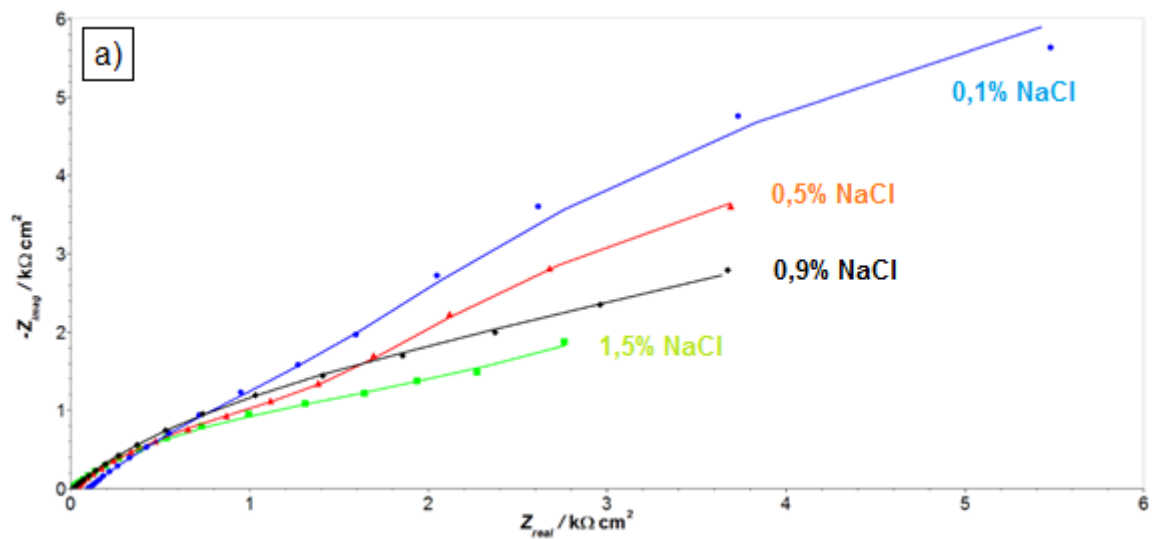
Slika 93. Vremenska ovisnost potencijala otvorenog strujnog kruga CuAlNi slitine u otopinama s različitom koncentracijom kloridnih iona

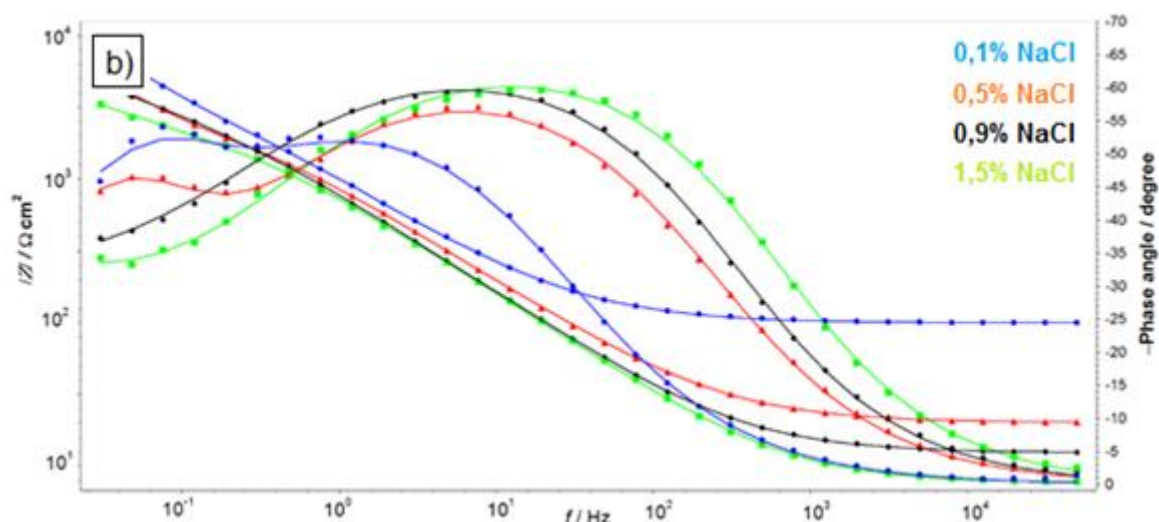


Slika 94. Krivulje linearne polarizacije CuAlNi slitine u otopinama s različitom koncentracijom kloridnih iona



Slika 95. Potenciodinamičke polarizacijske krivulje CuAlNi slitine u otopinama s različitom koncentracijom kloridnih iona





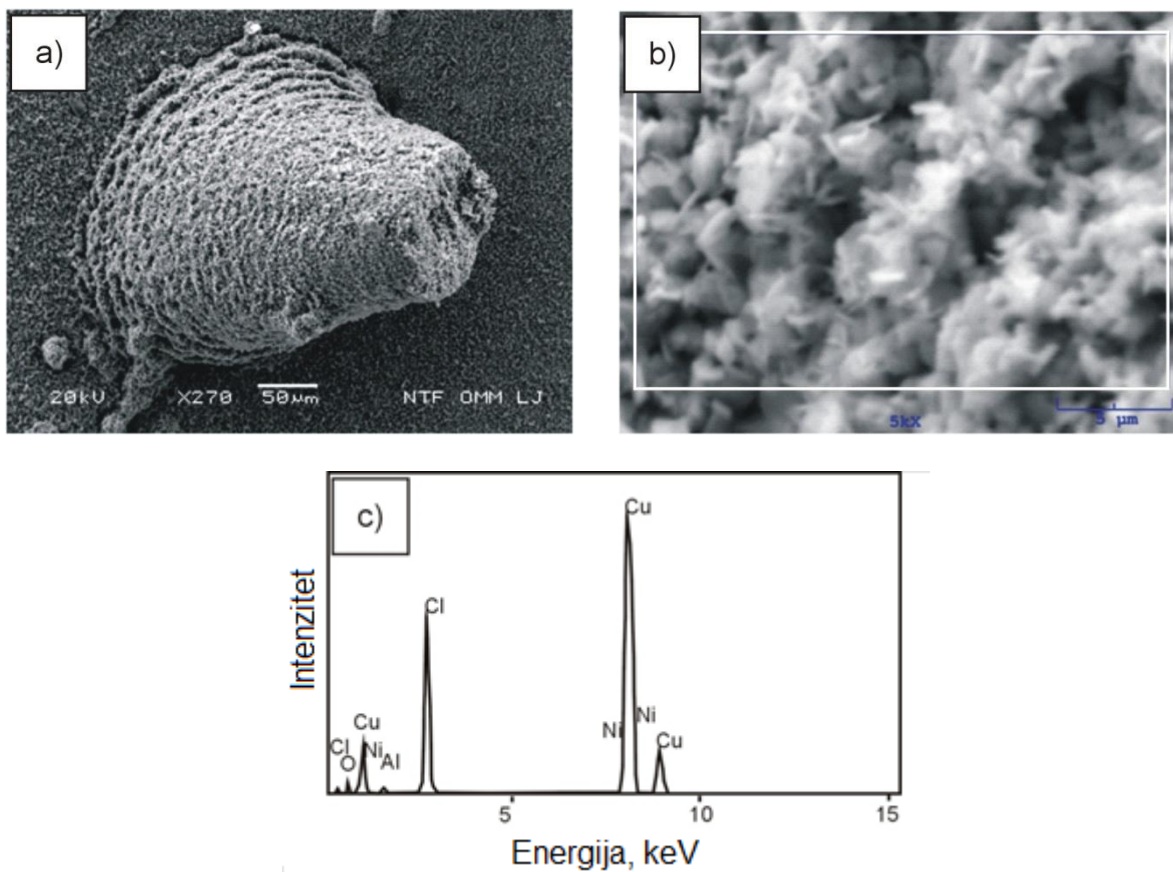
Slika 96. Nyquistov (a) i Bodeov (b) prikaz impedancijskog spektra za CuAlNi slitinu u otopinama s različitom koncentracijom kloridnih iona

Tablica 16. Korozijski parametri CuAlNi slitine u ovisnosti o koncentraciji kloridnih iona

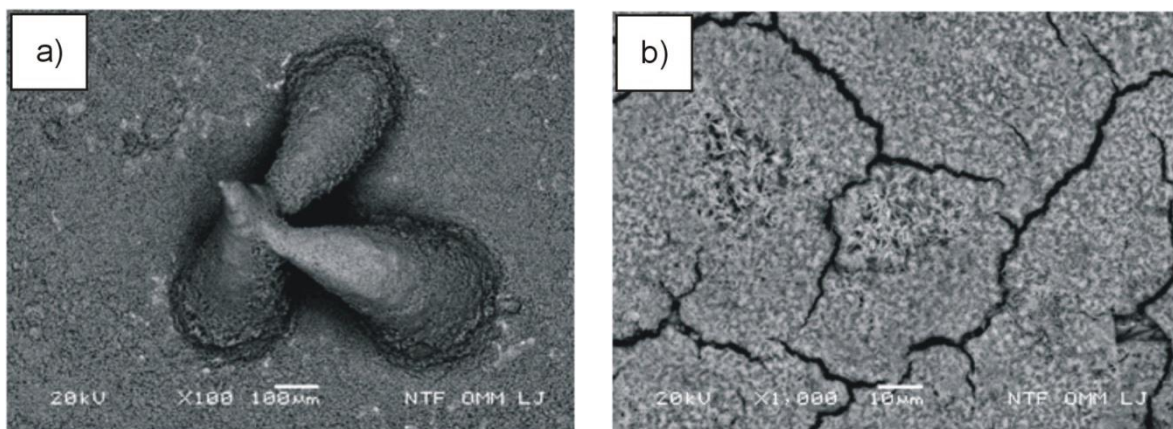
| NaCl, % | b_a , mVdek^{-1} | b_k , mVdek^{-1} | i_{kor} , $\mu\text{A cm}^{-2}$ | E_{kor} , V | R_p , $\text{k}\Omega \text{ cm}^2$ | v_{kor} , mmgod^{-1} |
|------------|--------------------------------|--------------------------------|--------------------------------------|------------------|------------------------------------------|------------------------------------|
| 0,1 | 93,1 | -60,8 | 0,317 | -0,220 | 39,318 | 0,00349 |
| 0,5 | 72,7 | -65,3 | 0,551 | -0,242 | 29,000 | 0,00607 |
| 0,9 | 54,0 | -49,9 | 1,211 | -0,259 | 14,756 | 0,01314 |
| 1,5 | 53,3 | -46,1 | 2,041 | -0,283 | 12,886 | 0,01147 |

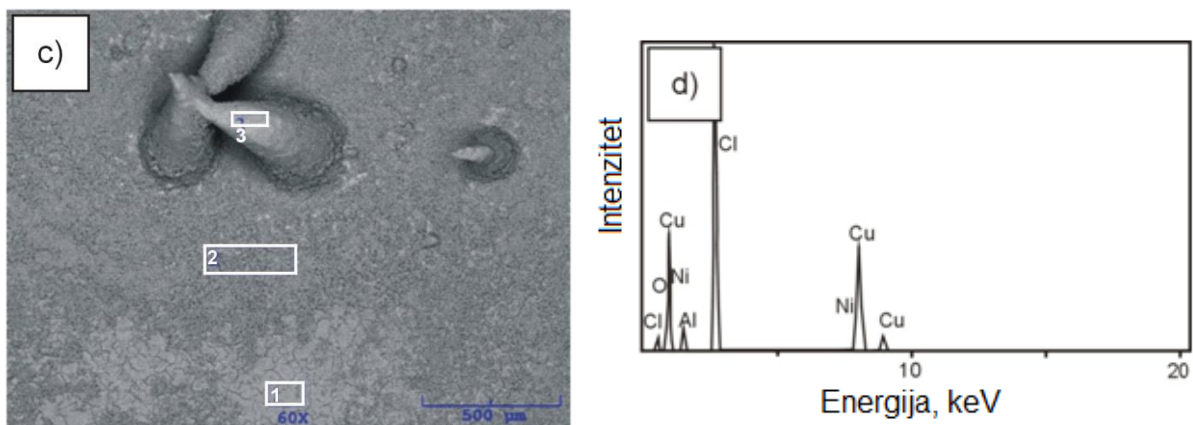
6.8. Mikrostrukturna analiza nakon korozijskih ispitivanja

Nakon potenciodinamičke polarizacije korodirane površine su osušene na zraku i analizirane na pretražnom elektronskom mikroskopu JEOL JSM 5610 uz primjenu energetske disperzijske spektroskopije, a dobiveni rezultati su prikazani na slikama 97-103. U tablici 17 navedeni su rezultati kemijskog sastava korozijskih produkata dobiveni EDS analizom.

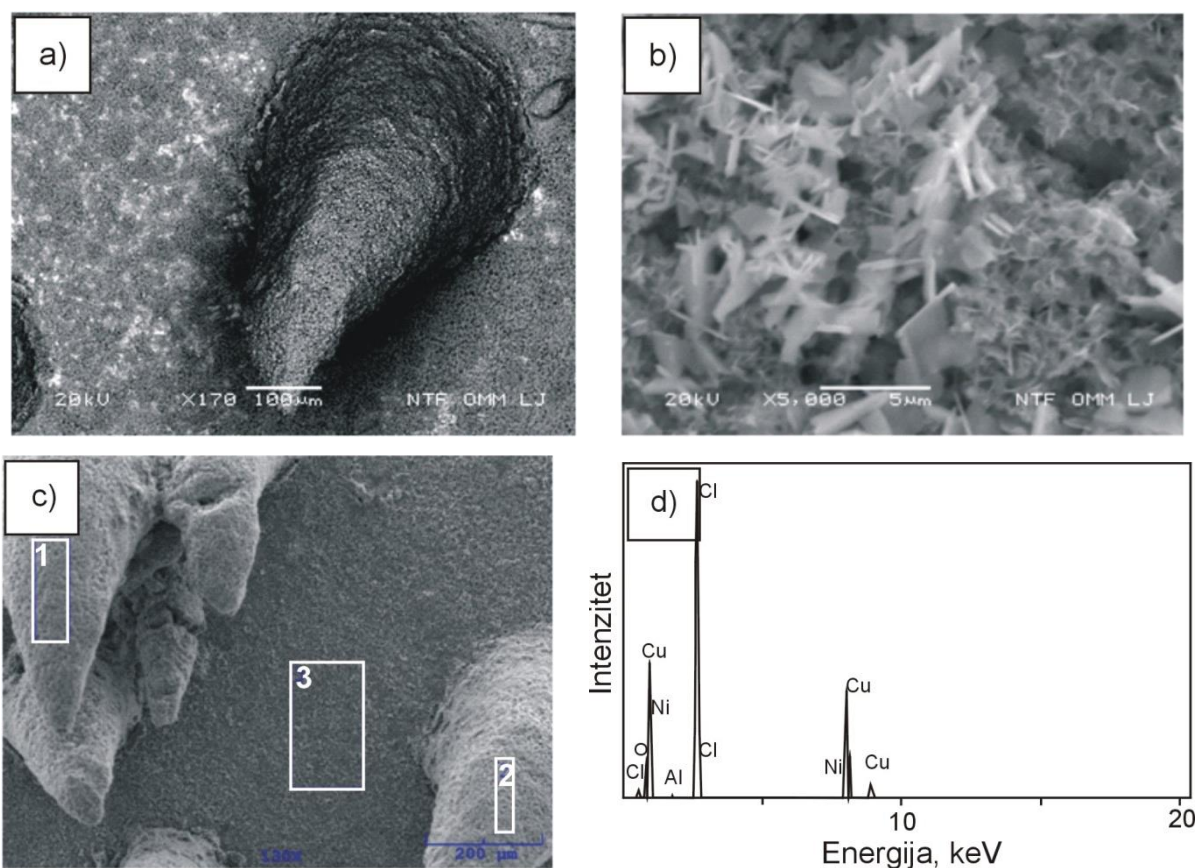


Slika 97. SEM mikrografija CuAlNi slitine nakon potenciodinamičkih ispitivanja – uzorak lijevanog stanja (a), povećani dio ispitan EDS analizom (b) i pripadajući EDS spektar (c)





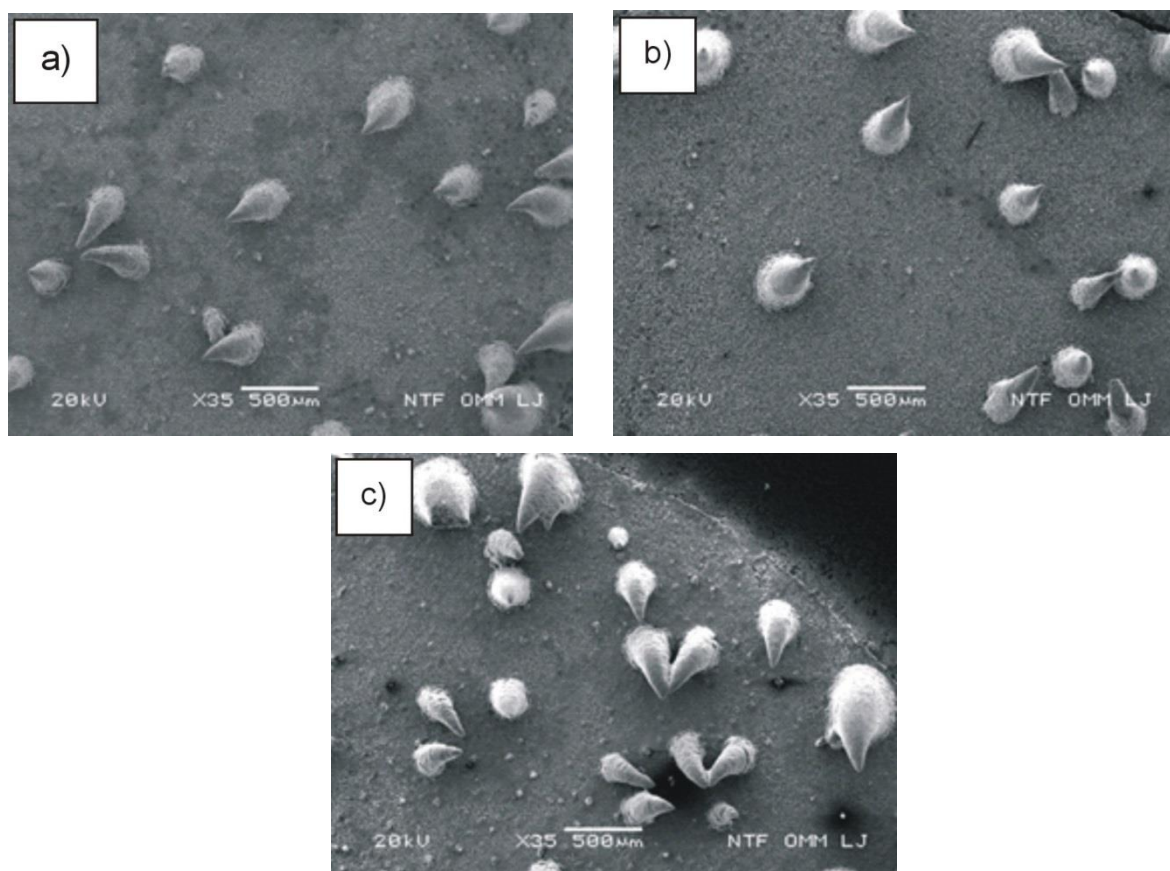
Slika 98. SEM mikrografija CuAlNi slitine nakon potenciodinamičkih ispitivanja – uzorak kaljen 850 °C/60' /H₂O (a), povećani dio površine uzorka (b), pozicije označene za ispitivanje EDS analizom (c) i pripadajući EDS spektar pozicije 1 (d)



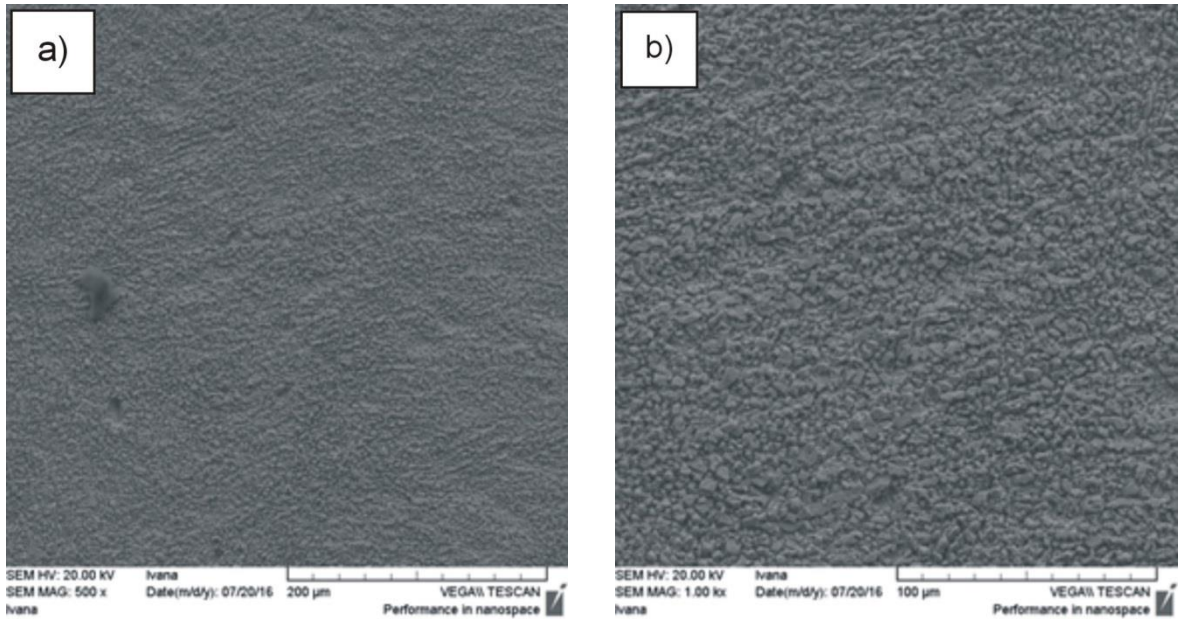
Slika 99. SEM mikrografija CuAlNi slitine nakon potenciodinamičkih ispitivanja – uzorak kaljen 920 °C/60' /H₂O (a), povećana površina korozivnog produkta (b), pozicije označene za ispitivanje EDS analizom (c) i pripadajući EDS spektar pozicije 1 (d)

Tablica 17. Kemijski sastav korozijskog produkta CuAlNi slitine dobiven EDS analizom prije (slika 97) i nakon toplinske obrade (slike 98 i 99), mas. %

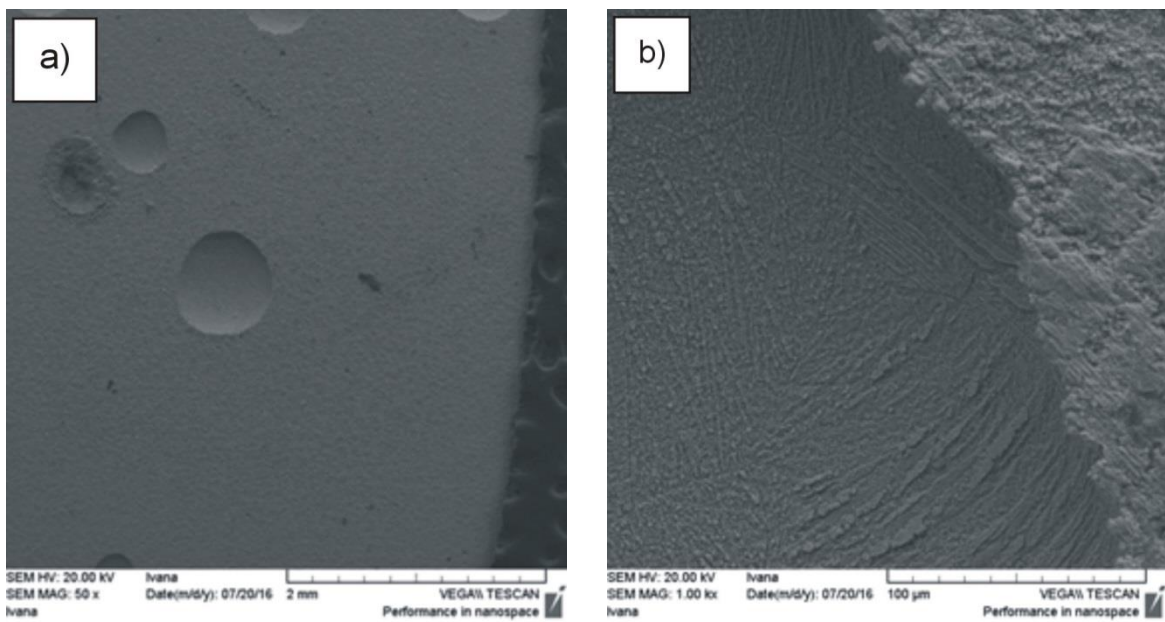
| Uzorak | Pozicija | Cu | Al | Ni | Cl | O |
|-----------------------------------------------|-----------------|-------|------|------|-------|------|
| Lijeivano stanje | Površina uzorka | 88,00 | 0,34 | 0,04 | 10,55 | 1,06 |
| Kaljeno stanje 850 °C/60'/H ₂ O | 1 | 58,31 | 3,20 | 0,92 | 32,08 | 5,48 |
| | 2 | 68,48 | 1,04 | 0,63 | 24,90 | 4,96 |
| | 3 | 61,88 | 0,04 | 0,11 | 34,52 | 3,44 |
| Kaljeno stanje 920 °C/60'/H ₂ O | 1 | 64,43 | 0,01 | 0,10 | 33,98 | 1,49 |
| | 2 | 59,82 | 0,02 | 0,06 | 37,88 | 2,22 |
| | 3 | 64,05 | 0,65 | 0,45 | 30,93 | 3,92 |



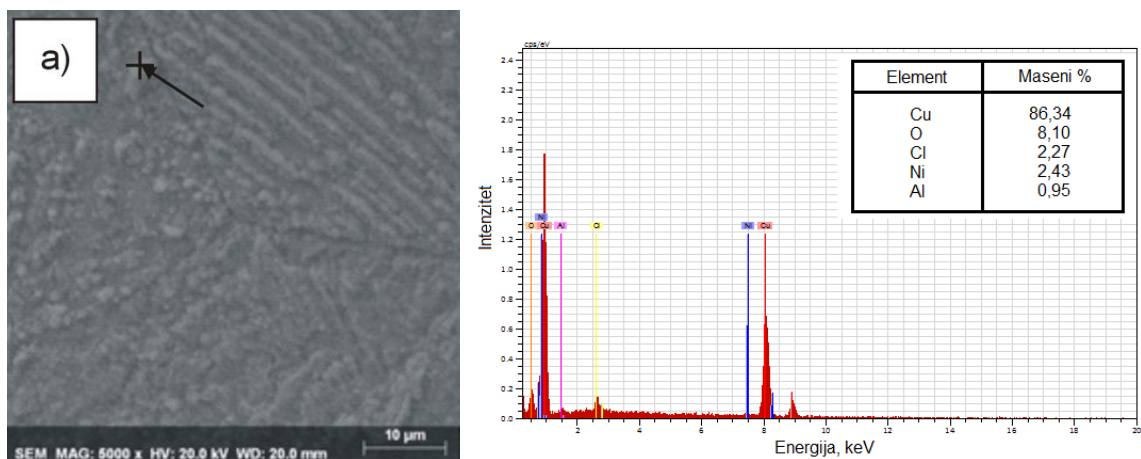
Slika 100. SEM mikrografije korozijskih produkata nakon potenciodinamičkog polarizacijskog ispitivanja u 0,9 % NaCl otopini pri pH = 7,4 (a), pH = 5,4 (b) i pH = 3,4 (c)



Slika 101. SEM mikrografije površine uzorka CuAlNi slitine nakon potenciodinamičkog polarizacijskog ispitivanja u 0,1 % NaCl; a – 500x, b – 1000x



Slika 102. SEM mikrografije površine uzorka CuAlNi slitine nakon potenciodinamičkog polarizacijskog mjerenja u 1,5 % NaCl otopini nakon ultrazvučnog čišćenja korozivnog produkta; a – 50x, b – 1000x



Slika 103. SEM mikrografija površine uzorka CuAlNi slitine nakon potenciodinamičkog polarizacijskog ispitivanja u 1,5 % NaCl otopini nakon ultrazvučnog čišćenja korozijskog produkta (a) i EDS spektar pozicije 1 s analizom (b)

7. RASPRAVA

7.1. Utjecaj toplinske obrade na mikrostrukturu CuAlNi slitine s prisjetljivošću oblika

Kod CuAlNi slitina s prisjetljivošću oblika iz početne austenitne β faze, ako su povoljni uvjeti prilikom lijevanja (npr. dovoljna brzina hlađenja), nastaje martenzitna mikrostruktura koja je odgovorna za odvijanje efekta prisjetljivosti oblika. Međutim, prilikom lijevanja, zbog nepovoljnih uvjeta hlađenja može doći do stvaranja ravnotežnih niskotemperaturnih faza ($\alpha + \gamma_2$) prema ravnotežnom faznom dijagramu CuAlNi slitine [6, 7].

Kako bi se izbjegla mogućnost postojanja zaostalih niskotemperaturnih faza nastalih prilikom lijevanja slitine, provodi se postupak toplinske obrade u austenitnom β faznom području. Prema literaturi [27] kod slitina s prisjetljivošću oblika na bazi bakra postupak toplinske obrade se ne može izbjeći.

CuAlNi slitina proizvedena je postupkom vertikalnog kontinuiranog lijevanja pri kojem je omogućen poseban rast kristala te stvaranje teksture unutar mikrostrukture. Također, možemo pretpostaviti da je brzina hlađenja prilikom skrućivanja dovoljno velika da nema niskotemperaturnih faza te je eutektoidni raspad zaustavljen i odvija se martenzitna transformacija.

U mikrostrukтури istraživane CuAlNi slitine dokazano je postojanje potpuno martenzitne mikrostrukture (slike 50-63). Skrućivanjem kontinuirano lijevane CuAlNi slitine nastaje sitnozrnata struktura uz rub lijevanog štapa, stubičasta zrna kao posljedica usmjerenog skrućivanja te istoosna zrna u središnjem dijelu štapa (slika 50). Može se zamijetiti da se mikrostruktura sastoji od spontano nastalog martenzita igličastog oblika. Također je i orijentacija kristala različita. Na rubu kristali nastaju pod određenim kutem te prema literaturi [55] taj kut iznosi oko 60° . Prema istraživanju kojeg su proveli Lojen i suradnici [103], maksimalna postignuta brzina fronte skrućivanja je oko 2,1 mm/s, stoga je moguće da fronta kristalizacije, započinjući od vanjskog ruba uzorka prema sredini, uzrokuje nastajanje preferirane orijentacije rastućih zrna.

Budući da se mikrostruktura CuAlNi slitine može mijenjati u ovisnosti o postupku toplinske obrade, na slikama 51-54 i 56-63 može se vidjeti mikrostruktura slitine nakon kaljenja i popuštanja. Granice zrna su jasno vidljive, a mikrostruktura nakon toplinske obrade je potpuno martenzitna. Uspoređujući mikrofografije dobivene optičkom mikroskopijom, može se zamijetiti da je tijekom kaljenja i popuštanja (slike 51-54) došlo do porasta zrna unutar mikrostrukture u usporedbi s uzorkom lijevanog stanja (slika 50). Martenzitne iglice imaju

različitu orijentaciju unutar pojedinog zrna, što se može objasniti nukleacijom grupa martenzitnih pločica na brojnim mjestima unutar zrna i stvaranjem lokalnog naprezanja unutar zrna koje omogućuje nastajanje više grupa različito orijentiranih pločica.

Poznato je da uslijed toplinske obrade dolazi do promjena u mikrostrukturi, a time i do promjene svojstava [86]. Postupak toplinske obrade kaljenjem CuAlNi slitine s prisjetljivošću oblika provodi se kako bi se postigla potpuno martenzitna mikrostruktura. Uz nastanak martenzitne faze iz početne austenitne (β) faze, dolazi i do promjene veličine zrna koja ovisi o uvjetima postupka toplinske obrade (temperature toplinske obrade, vremena zadržavanja na odabranoj temperaturi, te izbor načina, tj. sredstva hlađenja).

Veličina zrna je iznimno bitna karakteristika mikrostrukture jer o njoj ovise i druga mehanička i funkcionalna svojstva slitine. Nedostatak slitina s prisjetljivošću oblika je krupnozrnata mikrostruktura koja negativno utječe na ponašanje slitine. Prosječna veličina zrna u uzorku lijevanog stanja iznosila je 158,76 μm . Također, veličina zrna se mijenja od ruba prema sredini štapa kao posljedica skrućivanja, tj. usmjerenog odvođenja topline kroz stijenkicu štapa, što je uočeno u uzorku lijevanog stanja (slika 50b). Nakon kaljenja i popuštanja mogu se uočiti veća jednolična zrna u mikrostrukturi (slike 51-54).

Martenzitna mikrostruktura je potvrđena na svim uzorcima i pretražnom elektronskom mikroskopijom (slike 55-63). Nastala mikrostruktura je rezultirala transformacijom β faze u martenzit ispod M_s temperature. Martenzit je nastao primarno kao igličasti martenzit. Na pojedinim uzorcima nakon kaljenja i popuštanja (slike 57, 60 i 63) može se zamijetiti V-oblik martenzita. Morfologija nastale martenzitne mikrostrukture je tipična samoprilagođavajuća zig-zag morfologija, koja je prvenstveno karakteristična za β_1' martenzit u CuAlNi slitinama s prisjetljivošću oblika [55, 105].

Slitine sa sadržajem aluminija iznad 11 mas % transformiraju iz austenitne β faze u β_1 sređenu fazu s DO3 tipom kristalne strukture, prije nego započne martenzitna transformacija. Slitine sa sadržajem aluminija od 11-13 mas. % u mikrostrukturi imaju 18R (β_1') martenzit. Viši sadržaj aluminija (>13mas. %) prati formiranje 2H (γ_1') martenzita. Ako se kemijski sastav nalazi na granici između nastanka oba martenzita, tada oba mogu postojati u mikrostrukturi. Koji od njih će se pojaviti u mikrostrukturi ovisi o kemijskom sastavu, temperaturnim uvjetima i uvjetima naprezanja [27, 53, 104, 105].

Provedenom EDS analizom utvrdila se dobra homogenost slitine nakon lijevanja i kaljenja, minimalna razlika u sadržaju elemenata je oko 1 mas. % (slike 56, 58 i 61, tablice 5 – 7).

Rezultati dobiveni transmisijskom elektronskom mikroskopijom uzorka lijevanog i kaljenog stanja (850 °C/60'/H₂O) CuAlNi slitine s prisjetljivošću oblika potvrđuju potpunu prisutnost martenzita u mikrostrukturi. Na TEM mikrografijama svijetlog polja jasno se vide različite pločice martenzita te ravnine klizanja između pojedinih pločica martenzita (slika 64). Na slici 64b mogu se zamijetiti dvije varijante martenzita (različita nijansa) te granice između varijanti martenzita koje su gotovo paralelne. U literaturi [48, 105] također je potvrđeno da su različite varijante karakteristične za samoprilagođavajući martenzit u CuAlNi slitinama te da su to najčešće dvije vrste toplinski induciranog martenzita (β_1' i γ_1' (18R i 2H)) koje koegzistiraju u mikrostrukturi.

Rezultati rendgenske fazne analize uzoraka prikazani su grafički kao funkcija intenziteta difrakcijskih maksimuma u ovisnosti o kutu difrakcije (slika 65). Rendgenskom faznom analizom u svim uzorcima dobiveni su difrakcijski maksimumi koji odgovaraju CuAlNi slitinama s prisjetljivošću oblika. Prema mikrostrukturnoj analizi, rendgenskom faznom analizom se potvrđuje prisutnost monoklinskog β_1' martenzita u sva tri uzorka (lijevano stanje, kaljeno 850 °C/60'/H₂O, te kaljeno 850 °C/60'/H₂O i popušteno 300 °C/60'/H₂O). U sva tri uzorka β_1' martenzit je zastupljen s više od tri maksimuma s najvećim intenzitetom. U području 2θ između 40° i 45°, oba tipa martenzita (β_1' i γ_1') imaju razmak od samo nekoliko stotinki stupnja, stoga je na navedenim pozicijama moguće da dolazi do preklapanja difrakcijskih maksimuma oba tipa martenzita.

Mikrostrukturna analiza u ovom istraživanju potvrdila je potpunu transformaciju β faze u martenzitnu fazu u lijevanom stanju i nakon toplinske obrade kaljenjem i popuštanjem pri svim istraživanim temperaturama. Detaljnom analizom rezultata može se zaključiti da je u lijevanom stanju jedini oblik martenzita β_1' martenzit, koji nastaje mehanizmom nastanka iz austenitne β faze prolazeći kroz transformaciju $\beta \rightarrow \beta_1'$. Tek nakon toplinske obrade kaljenjem dolazi do pojave druge vrste martenzita u mikrostrukturi, a to je γ_1' martenzit koji je potvrđen rendgenskom faznom analizom (slika 65). Nastanak γ_1' martenzita može se opisati slijedećim mehanizmom transformacije iz $\beta \rightarrow \gamma_1'$. Također, može se zamijetiti i prisutnost obje vrste martenzita u mikrostrukturi nakon kaljenja te se može opisati nastanak transformacijom $\beta \rightarrow \beta_1' + \gamma_1'$.

7.2. Utjecaj toplinske obrade na temperature faznih transformacija CuAlNi slitine s prisjetljivošću oblika

Temperature faznih transformacija određuju se na osnovi endotermnih ili egzotermnih odstupanja od bazne linije tijekom zagrijavanja ili hlađenja materijala. Skrućivanje kontinuirano lijevane slitine se razlikuje od slitina s prisjetljivošću oblika dobivenih drugim postupcima lijevanja, što uvelike utječe na iznos karakterističnih temperatura faznih transformacija. Također je zamijećeno i proširenje temperaturne histereze ($\Delta T = A_f - M_s$) kod slitina proizvedenih postupkom kontinuiranog lijevanja [106]. Glavni čimbenik koji kontrolira temperature faznih transformacija je kemijski sastav slitine s prisjetljivošću oblika. Primjerice za CuAlNi slitine, smanjenjem sadržaja aluminijskog dolazi do povećanja temperatura martenzitne transformacije i dominantnosti $\beta \rightarrow \beta_1'$ transformacije. Tu su svakako i drugi čimbenici koji imaju utjecaj na navedene temperature, a to su: toplinska obrada, brzina hlađenja i veličina zrna.

Tijekom toplinske obrade, dolazi do mikrostrukturnih promjena, koje imaju utjecaj na temperature faznih transformacija. Takvo ponašanje CuAlNi slitine dobivene melt-spinning postupkom lijevanja su zamijetili Morawiec i suradnici [107]. Pomak u temperaturama faznih transformacija može se pripisati i učinku unutarnjih naprezanja uzrokovanih različitom veličinom zrna u mikrostrukтури, što su potvrdili Pelegrina i Romero pri provođenju kalorimetrijskih mjerenja na CuAlZn slitini s prisjetljivošću oblika [108].

U ovom radu zamijećeno je da dolazi do promjene u temperaturama faznih transformacija uslijed promjene temperature postupka toplinske obrade (tablica 8 i slike 66-69). Na slici 104 vidljiv je utjecaj temperature kaljenja na temperature faznih transformacija u usporedbi s lijevanim stanjem slitine. Može se primjetiti da su temperature faznih transformacija najviše na uzorku lijevanog stanja slitine. Razlog tome može biti velika količina unutarnjih naprezanja i nesavršenosti u mikrostrukтури kao posljedice lijevanja i skrućivanja. Također, mogu se zamijetiti male promjene na temperaturama početka i završetka nastajanja austenita (A_s i A_f) te poklapanja (približne vrijednosti) temperatura početka i završetka nastajanja martenzita (M_s i M_f).

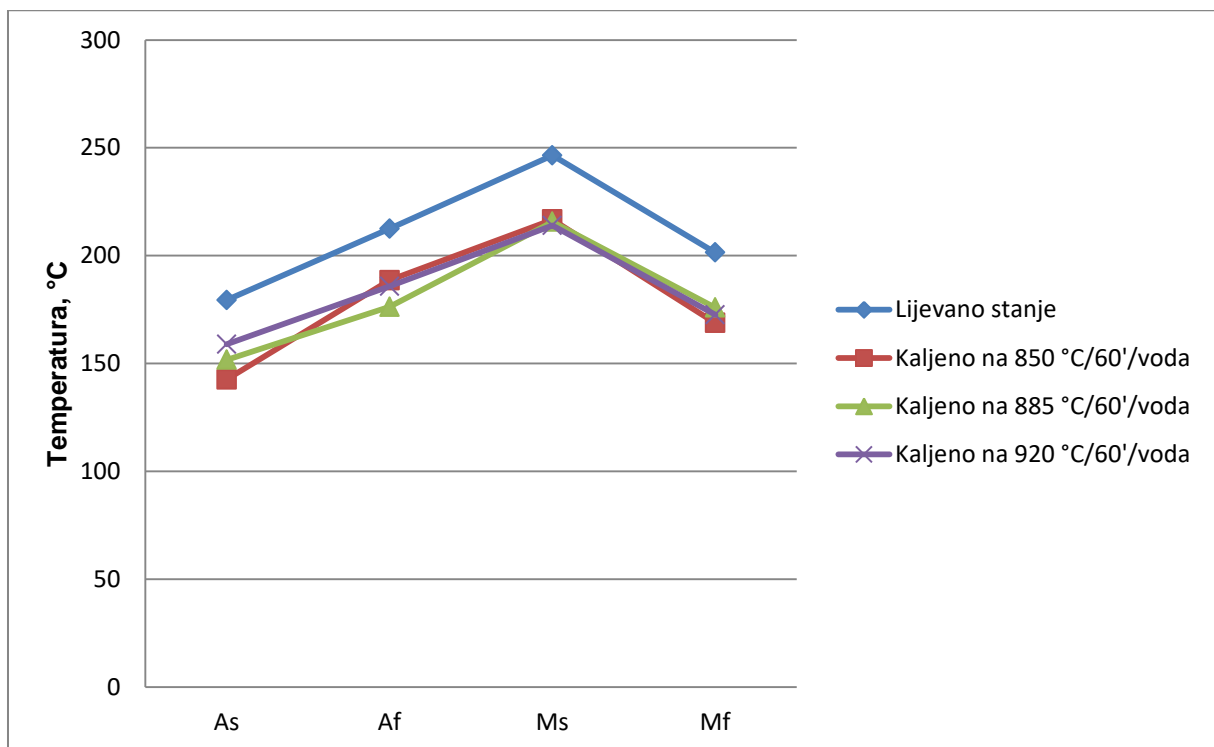
Budući da se postupak kaljenja i popuštanja provodi kako bi se uredila struktura slitine i stabilizirale temperature faznih transformacija, zamijećeno je karakteristično ponašanje temperature M_s u slučajevima nakon kaljenja (850 °C, 885 °C i 920 °C) i nakon popuštanja na sve četiri temperature (150 °C, 200 °C, 250 °C i 300 °C) (slike 104-107, tablica 8). Na grafovima je vidljivo poklapanje M_s temperature u svim slučajevima kaljenja i popuštanja, budući da su M_s temperature na vrijednostima koje imaju vrlo malu razliku (u rasponu od

212,3 do 216,8 °C). Kod uzoraka popuštenog stanja može se zamijetiti da najveće odstupanje (porast) imaju temperature početka i završetka nastajanja austenita (A_s i A_f) kod uzoraka popuštenih na 300 °C/60'/H₂O.

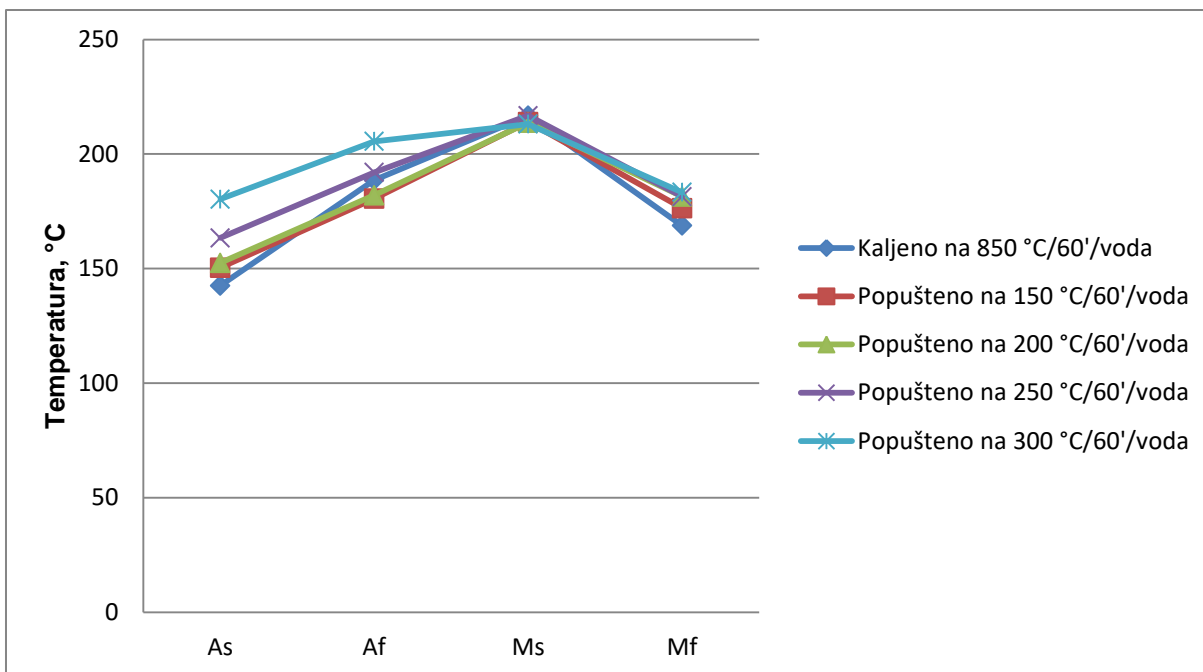
U slučaju popuštanja nakon kaljenja na 850 °C/60'/H₂O (slika 105) može se vidjeti poklapanje M_s temperature, male promjene M_f temperature i promjena u A_s i A_f temperaturama.

Popuštanjem nakon kaljenja na 885 °C/60'/H₂O (slika 106) vidljivo je veće odstupanje A_s i A_f temperature za uzorak popušten na 300 °C/60'/H₂O, vrlo malo odstupanja A_s i A_f temperatura za uzorak popušten na 200 °C/60'/H₂O, te potpuno identično ponašanje temperatura faznih transformacija za uzorke kaljenog stanja i popuštene na 150 °C i 250 °C.

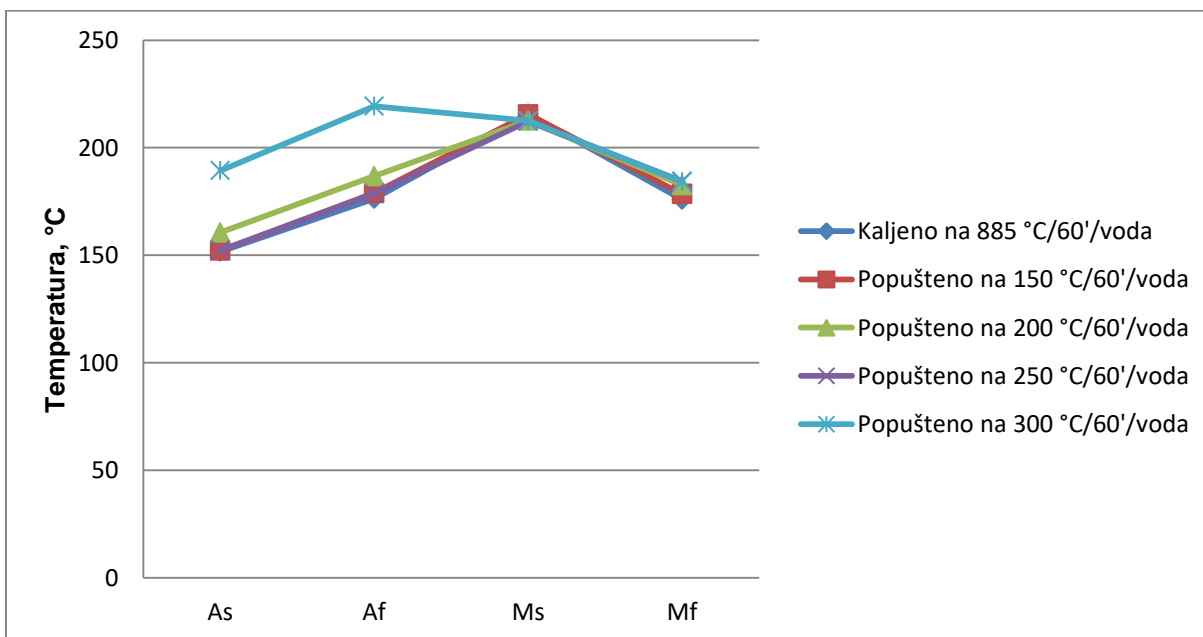
Nakon kaljenja na 920 °C/60'/H₂O (slika 107) može se zamijetiti veće odstupanje A_s i A_f temperatura za uzorak popušten na 300 °C/60'/H₂O, vrlo malo odstupanje A_s temperature za uzorak popušten na 250 °C/60'/H₂O, te odstupanje M_f temperature za uzorak kaljenog stanja i popuštenog na 250 °C/60'/H₂O.



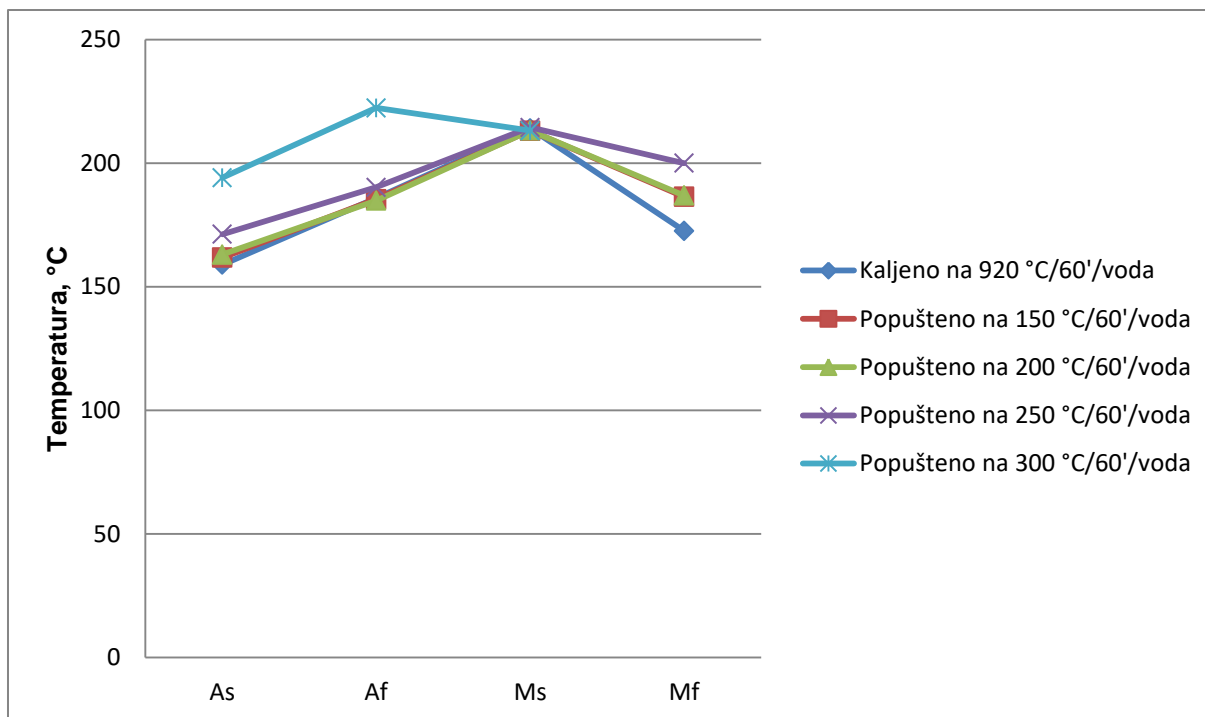
Slika 104. Utjecaj toplinske obrade na temperature faznih transformacija CuAlNi slitine nakon lijevanja i kaljenja



Slika 105. Utjecaj toplinske obrade na temperature faznih transformacija CuAlNi slitine nakon kaljenja 850 °C/60'/H₂O i popuštanja

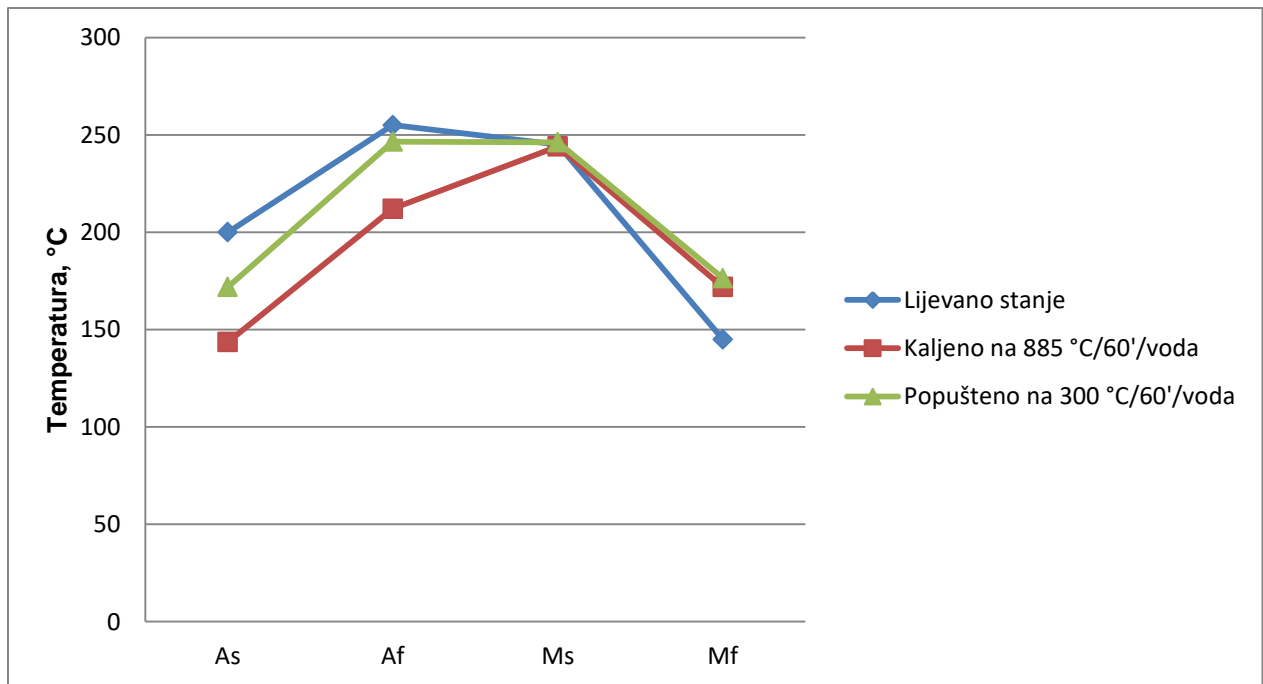


Slika 106. Utjecaj toplinske obrade na temperature faznih transformacija CuAlNi slitine nakon kaljenja 885 °C/60'/H₂O i popuštanja



Slika 107. Utjecaj toplinske obrade na temperature faznih transformacija CuAlNi slitine nakon kaljenja 920 °C/60'/H₂O i popuštanja

Mjerenjem električnog otpora na uzorcima kaljenim 885 °C/60'/H₂O (K-2) i popuštenim 300 °C/60'/H₂O (K-2-4) potvrđeno je ponašanje zamijećeno DSC analizom na ispitanoj CuAlNi slitini s prisjetljivošću oblika. Mogu se istaknuti samo neznatno povišene vrijednosti karakterističnih temperatura fazne transformacije (slike 70 – 72 i slika 108). Uzorak lijevanog stanja pokazuje odstupanje u odnosu na rezultate dobivene DSC metodom. Temperature A_s i A_f su veće za 20,6 °C i 42,5 °C kod uzorka ispitivanog metodom mjerenja električnog otpora. Vrijednost M_s temperature je vrlo slična (1,5 °C), a M_f je veća za 56,4 °C u odnosu na vrijednosti izmjerene DSC metodom.



Slika 108. Utjecaj kaljenja i popuštanja na temperature faznih transformacija – ispitivanja provedena metodom mjerenja električnog otpora

Dinamičkom mehaničkom analizom dana je ovisnost tangensa kuta faznog pomaka koji je mjera gubitka energije u materijalu ($\text{tg}\delta$), modula pohrane (E') i modula gubitka (E'') s temperaturom (slike 73-75). DMA spektri istraživanih sustava ukazuju na najvišu temperaturu austenitne transformacije kod uzoraka u lijevanom stanju, što je u skladu s dobivenim rezultatima diferencijalne pretražne kalorimetrije. Temperature A_s i A_f su više u odnosu na DSC rezultate, što je uobičajena razlika mjerenja između ovih dviju tehnika. Maksimalna intenzivnost modula gubitka (E'') te promjena modula pohrane (E') ukazuje na nešto nižu temperaturu austenitne transformacije kod kaljene i popuštene slitine te najnižu temperaturu kod kaljene slitine pri $885\text{ °C}/60'/\text{H}_2\text{O}$. Vrijednosti modula pohrane najviše su u martenzitnoj strukturi kod slitine u lijevanom stanju te se snizuju s kaljenjem i popuštanjem slitine, što je u korelaciji i s ispitivanjima mehaničkih svojstava i vlačne čvrstoće. Najniže vrijednosti $\text{tg}\delta$ i E'' mogu se zamijetiti kod uzorka u lijevanom stanju. Kut faznog pomaka $\text{tg}\delta$ je u porastu za kaljeno i popušteno stanje, te se može zaključiti da je sposobnost gubitka energije u materijalu (sposobnost prigušenja vibracija) veća za uzorke nakon kaljenja i popuštanja. Također, modul gubitka (E'') raste za uzorak kaljenog stanja, a nešto je niži za uzorak popuštenog stanja. Budući da toplinskom obradom dolazi do promjena u mikrostrukturi, može se zaključiti da

novonastale međufazne granice martenzita (β_1' i γ_1' martenzit) povoljno utječu na sposobnost prigušenja vibracija CuAlNi slitine s prisjetljivošću oblika.

Razlika u $tg\delta$ vrijednostima između kaljenog i popuštenog stanja zamijetili su također i Suresh i Ramamurty [109] (80 % viši $tg\delta$ kod kaljenog uzorka). Svojstvo prigušenja vibracija kod slitina s prisjetljivošću oblika može se značajno promijeniti (prilagoditi) postupkom umjetnog starenja. Slitine s prisjetljivošću oblika posjeduju visoku sposobnost prigušenja vibracija zbog mogućnosti pomicanja međufaze austenit/martenzit tijekom fazne transformacije. Međutim, do otežavanja pomicanja međufazne granice može doći zbog precipitacije niskotemperaturne γ_2 faze te je sposobnost prigušenja vibracija pri tome oslabljena [109].

7.3. Utjecaj toplinske obrade na mehanička svojstva CuAlNi slitine s prisjetljivošću oblika

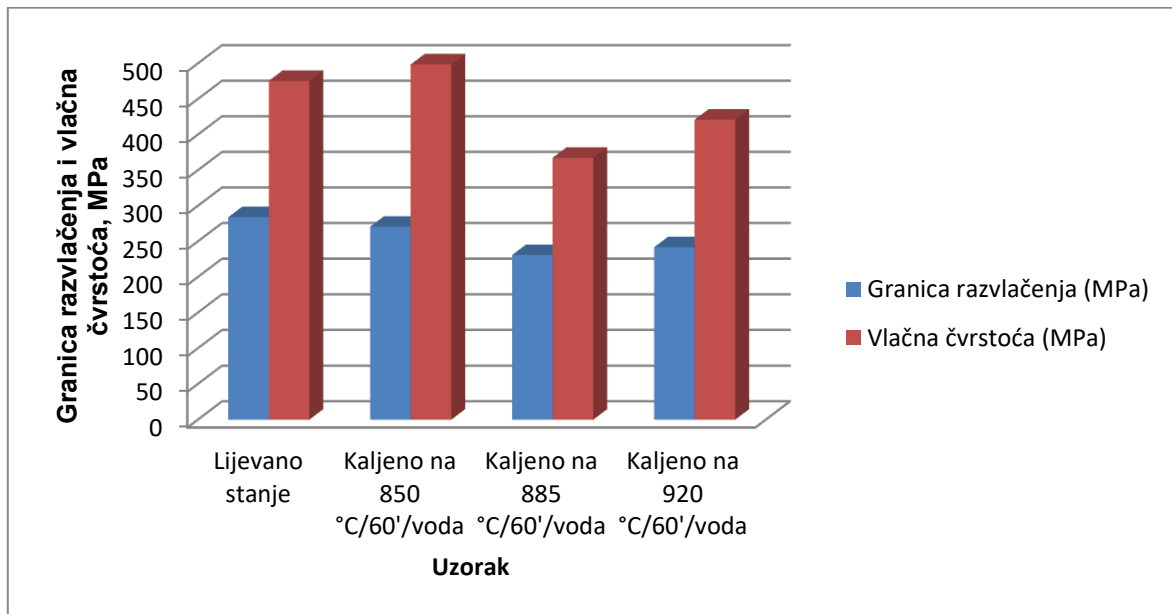
Mehanička svojstva značajno ovise o kemijskom sastavu i mikrostrukturi metalnih materijala. Prije svega, kod slitina s prisjetljivošću oblika mehanička svojstva imaju utjecaj na odvijanje efekta prisjetljivosti oblika.

Utjecaj toplinske obrade na mehanička svojstva kod CuAlNi slitine s prisjetljivošću oblika prikazan je u tablicama 10-12. Može se primjetiti da u usporedbi lijevanog i kaljenih stanja uzoraka CuAlNi slitine najveći iznos vlačne čvrstoće ima uzorak kaljen na 850 °C/60'/H₂O (498,6 MPa), a najnižu vrijednost vlačne čvrstoće nakon kaljenja ima uzorak kaljen na 885 °C/60'/H₂O (367,5 MPa) (slika 109). Granica razvlačenja s porastom temperature kaljenja uglavnom opada. Ove vrijednosti vlačne čvrstoće za slitine s prisjetljivošću oblika na bazi bakra su prema literaturi [110] zadovoljavajuće.

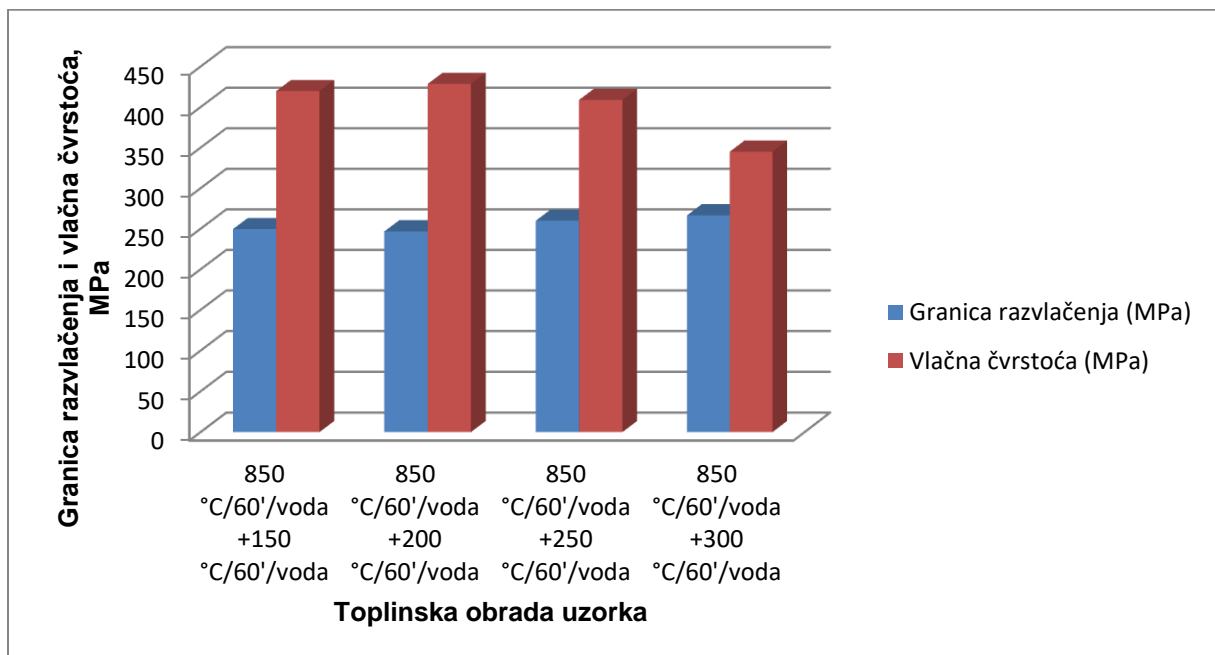
Iz slike 110 vidljiv je utjecaj temperature popuštanja na vlačnu čvrstoću i granicu razvlačenja. Može se primjetiti vrlo mala razlika u vlačnoj čvrstoći između uzoraka popuštenih na 150 °C i 200 °C te se nadalje zamjećuje sniženje vlačne čvrstoće s porastom temperature popuštanja (slika 110).

Utjecaj temperature popuštanja na vlačnu čvrstoću CuAlNi slitine s prisjetljivošću oblika prikazan je na slici 111. Može se zamijetiti da je vrijednost vlačne čvrstoće najviša za uzorke nakon kaljenja 850 °C/60'/H₂O. Vrijednosti vlačne čvrstoće nakon kaljenja na 885 °C i 920 °C i popuštanja na 150 °C, 200 °C i 300 °C pokazuju vrlo slične vrijednosti, dok se za

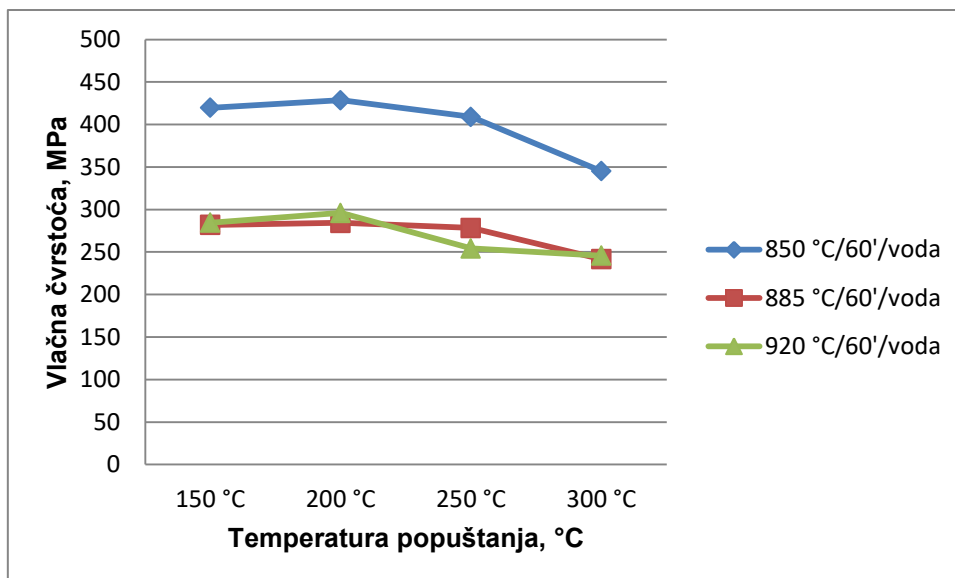
popuštenu slitinu na 250 °C vrijednost vlačne čvrstoće vrlo malo razlikuje (za 24,1 MPa je veća vrijednost vlačne čvrstoće za uzorak nakon kaljenja 885 °C/60'/H₂O).



Slika 109. Utjecaj kaljenja na granicu razvlačenja i vlačnu čvrstoću CuAlNi slitine s prisjetljivošću oblika



Slika 110. Utjecaj temperature popuštanja nakon kaljenja 850 °C/60'/H₂O na granicu razvlačenja i vlačnu čvrstoću CuAlNi slitine s prisjetljivošću oblika

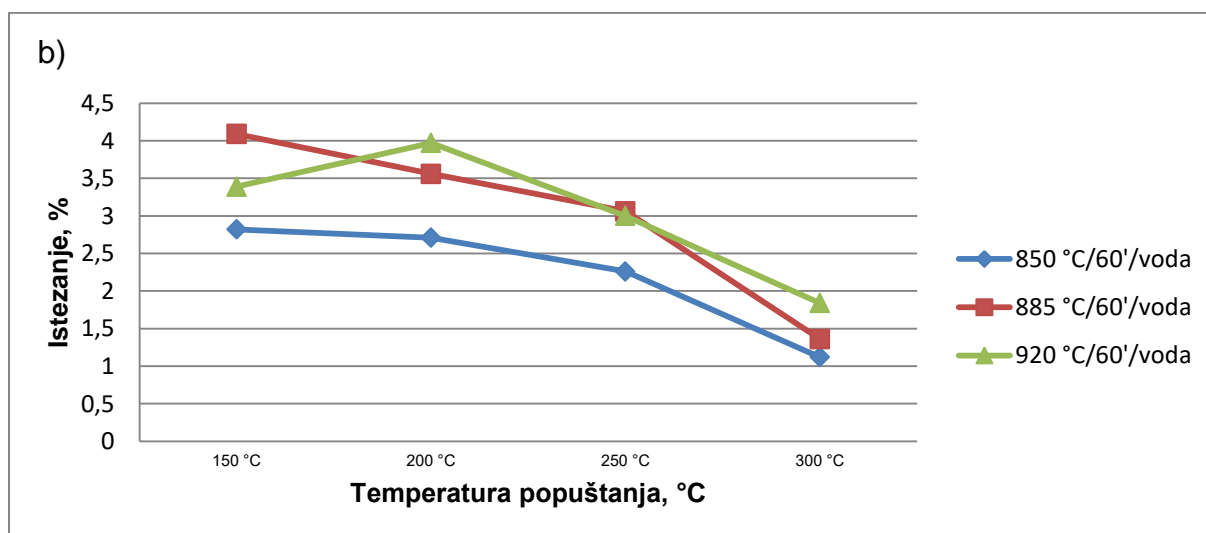
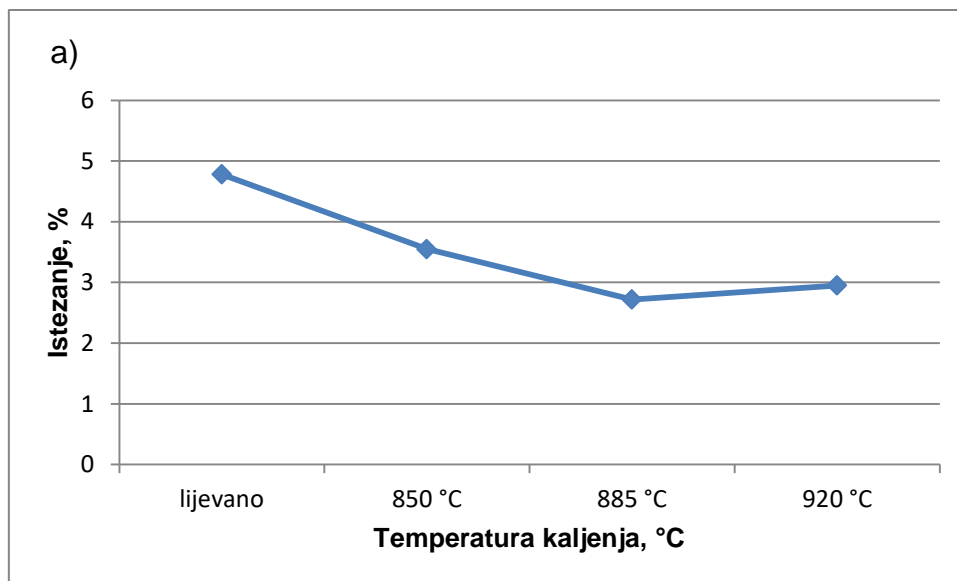


Slika 111. Utjecaj temperature popuštanja na vlačnu čvrstoću CuAlNi slitine s prisjetljivošću oblika

Istezanje dobiveno mjerenjem nakon statičkog vlačnog ispitivanja je vrlo malo za sve ispitane uzorke, bez mogućeg mjerenja kontrakcije. Slika 112 prikazuje usporedbu vrijednosti istezanja te utjecaj postupka toplinske obrade i temperature toplinske obrade. Može se primjetiti da je najveća vrijednost istezanja izmjerena kod uzorka slitine nakon lijevanja (4,75 %) (slika 112a). Postupak kaljenja nepovoljno utječe na istezanje slitine, gdje je vidljivo smanjenje vrijednosti istezanja za sve tri temperature kaljenja u odnosu na lijevano stanje (slika 112a).

Istezanje nakon popuštanja gotovo u pravilu pokazuje sustavno opadanje vrijednosti u odnosu na porast temperature popuštanja. Iznimka je samo uzorak koji je kaljen 920 °C/60'/H₂O i popušten 200 °C/60'/H₂O (slika 112b).

U literaturi [110] istezanje nakon mjerenja mehaničkih svojstava za kontinuirano lijevanu slitinu kemijskog sastava Cu – 13 mas. % Al – 4 mas. % Ni iznosilo je maksimalno 1,45% i to je ispod poznate vrijednosti istezanja od 4-6 % za ove slitine.



Slika 112. Utjecaj temperature kaljenja (a) i popuštanja (b) na istežanje CuAlNi slitine s prisjetljivošću oblika

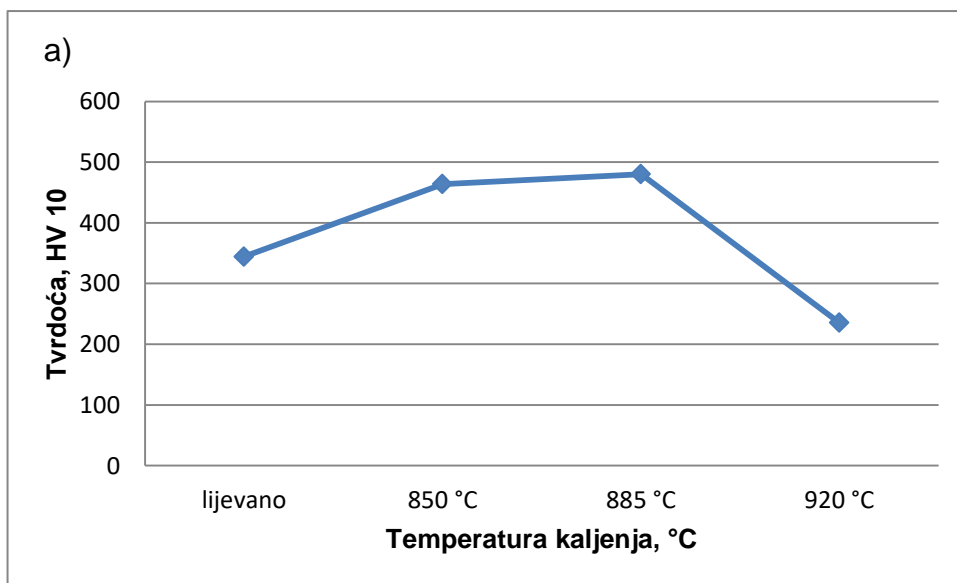
Nepovoljan utjecaj toplinske obrade na tvrdoću CuAlNi slitine s prisjetljivošću oblika može se vidjeti u vrlo velikom porastu tvrdoće za uzorke kaljene na 850 °C i 885 °C, gdje je tvrdoća iznosila 463,9 i 480,1 HV10 (slika 113a). Također na uzorcima nakon kaljenja na 850 °C i 885 °C te popuštanja na 300 °C dolazi do značajnog porasta tvrdoće (350,3 i 483,3 HV10) (tablica 13 i slika 113b).

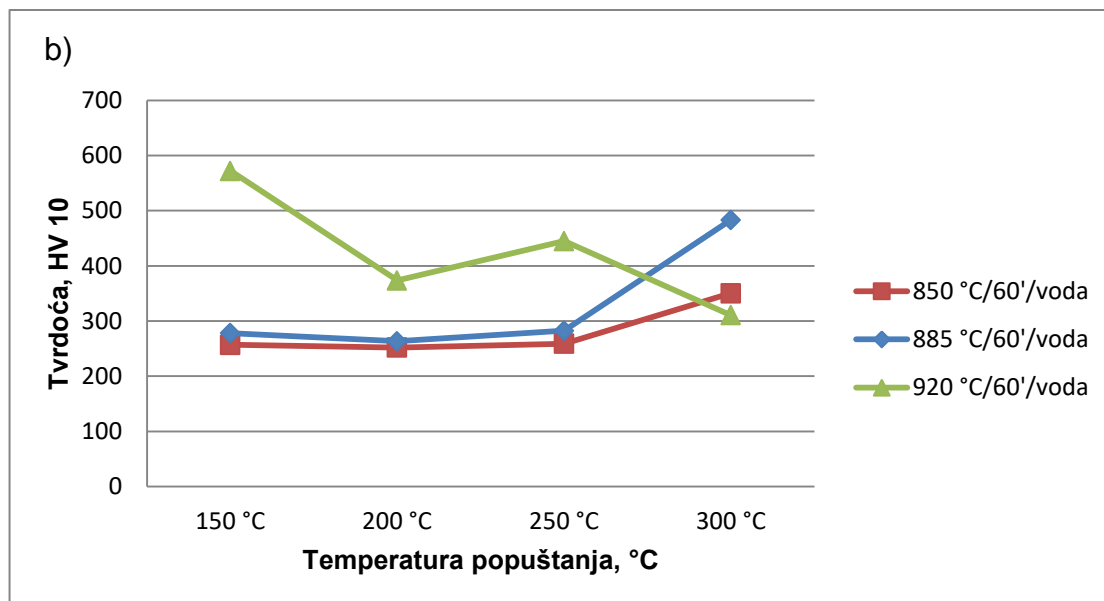
U slučaju popuštanja nakon kaljenja na 920 °C/60'/H₂O koji ima najnižu tvrdoću od svih mjerenih uzoraka (235,6 HV10) zamijećen je značajan porast tvrdoće u svim uzorcima nakon popuštanja u odnosu na popuštene uzorke nakon kaljenja 850 °C i 885 °C (slika 113b).

Može se zaključiti da najpovoljniji utjecaj na tvrdoću CuAlNi slitine ima kaljenje na temperaturi 920 °C/60'/H₂O, međutim najnegativniji utjecaj na tvrdoću slitine ima upravo popuštanje nakon kaljenja na navedenoj temperaturi.

Tijekom toplinske obrade ili tople plastične deformacije sitna zrna u mikrostrukturi neizbježno rastu te dovode do degradacije mehaničkih svojstava. Ispitivanjem tvrdoće uzoraka CuAlNi slitine prije i nakon toplinske obrade Gojić i suradnici [106] zaključili su da dolazi do smanjanja tvrdoće uzorka nakon kaljenja na 900 °C/60'/H₂O s iznosom od 229,6 HV5. Navedeno smanjanje se može povezati s nestajanjem unutarnjih naprezanja tijekom zagrijavanja u ravnotežnom β-faznom području. Porast tvrdoće nakon popuštanja može se objasniti porastom zrna tijekom zagrijavanja. Prema literaturi [12, 13, 16] CuAlNi slitine s prisjetljivošću oblika imaju vrlo veliku sklonost porastu tvrdoće nakon toplinske obrade.

Također, nepovoljan utjecaj na tvrdoću slitine pokazuje popuštanje na temperaturi od 300 °C/60'/H₂O.





Slika 113. Utjecaj temperature kaljenja (a) i popuštanja (b) na tvrdoću CuAlNi slitine s prisjetljivošću oblika

7.4. Utjecaj toplinske obrade na površinu prijeloma CuAlNi slitine s prisjetljivošću oblika

Mehanizam prijeloma je vrlo složen i ovisan je o brojnim međusobno povezanim parametrima kao što su kemijski sastav, mikrostruktura, naprezanje, vrsta defekata itd.

Analizom prijelomnih površina utvrđeno je postojanje transkristalnog prijeloma sa sitnojamičastim duktilnim prijelomom, te interkristalni tip prijeloma (slike 76-84).

Nakon kaljenja na 850 °C i 885 °C mogu se vidjeti (slike 76b i 77b) sitne jamice koje su karakteristične za duktilni tip prijeloma, što znači da je došlo do odvijanja određene plastične deformacije. Na slici 78 prikazana je prijelomna površina uzorka nakon kaljenja na 920 °C/60'/H₂O na kojem se vide pukotine u obliku rascijepa (*engl. cleavage – like rupture*).

Nakon popuštanja na 150 °C/60'/H₂O nakon sve tri temperature kaljenja mogu se primjetiti dva tipa prijeloma, transkristalni i interkristalni tip prijeloma (slike 79, 81 i 83). Popuštanjem na 300 °C/60'/H₂O nakon sve tri temperature kaljenja može se vidjeti da uzorci imaju gotovo potpuno interkristalni tip prijeloma (slike 80, 82 i 84). Vidljive su potpuno ravne površine granica zrna, što pokazuje da je kohezija između velikih zrna nakon popuštanja na 300 °C vrlo mala. Rezultati dobiveni analizom prijelomnih površina potvrđuju dobivene niske vrijednosti istezanja za uzorke popuštene na 300 °C koji pokazuju najniže vrijednosti od svih ispitanih uzoraka (1,12 % (uzorak K-1-4), 1,36 % (uzorak K-2-4) i 1,84 % (uzorak K-3-4)), tablica 11 i 12.

Može se zaključiti da pukotine nastaju na trostrukoj točki spajanja granica zrna gdje se razvija najveća koncentracija naprezanja (slike 82b, 84b i 86b). Pukotine nukleiraju na granicama zrna, koje zatim dovode do interkristalnog prijeloma. Granice zrna omogućavaju najlakši put napredovanja pukotine.

Poznato je da na krhkost slitina s prisjetljivošću oblika raste s porastom stupnja složenosti unutar strukture u početnoj austenitnoj fazi s B₂, D₀₃ i L₂₁ strukturom. Također, krhkosti slitine pridonosi i velika elastična anizotropija ($A \cong 13$) uzrokujući krhki interkristalni prijelom [111-113]. Drugi uzrok krhkog loma po granici zrna je veličina zrna β faze koje je obično reda veličine jednog milimetra [16, 114]. Velika koncentracija naprezanja se nakuplja na granicama zrna tijekom velike elastične anizotropije tijekom naprezanja, što rezultira i vrlo krhkim interkristalnim lomom i tijekom elastične deformacije [111].

Pretežno transkristalni tip prijeloma može se zamjetiti u sredini uzoraka kaljenog 920 °C/60'/voda pokazujući uzorak pukotine u obliku rascijepa (slika 78).

7.5. Utjecaj toplinske obrade na korozijsko ponašanje CuAlNi slitine s prisjetljivošću oblika

Slitine s prisjetljivošću oblika na bazi bakra pronalaze sve veću primjenu u različitim područjima ljudske djelatnosti i smatraju se važnim funkcionalnim materijalom za izradu aktuatora, senzora i konektora za mikroelektroničke čipove [115]. Zbog svoje raznolike primjene, ovi materijali su izloženi različitim korozivnim sredinama, što može ugroziti njihov mehanički integritet. Kloridni ioni predstavljaju jedan od najčešćih i najopasnijih korozivnih agensa.

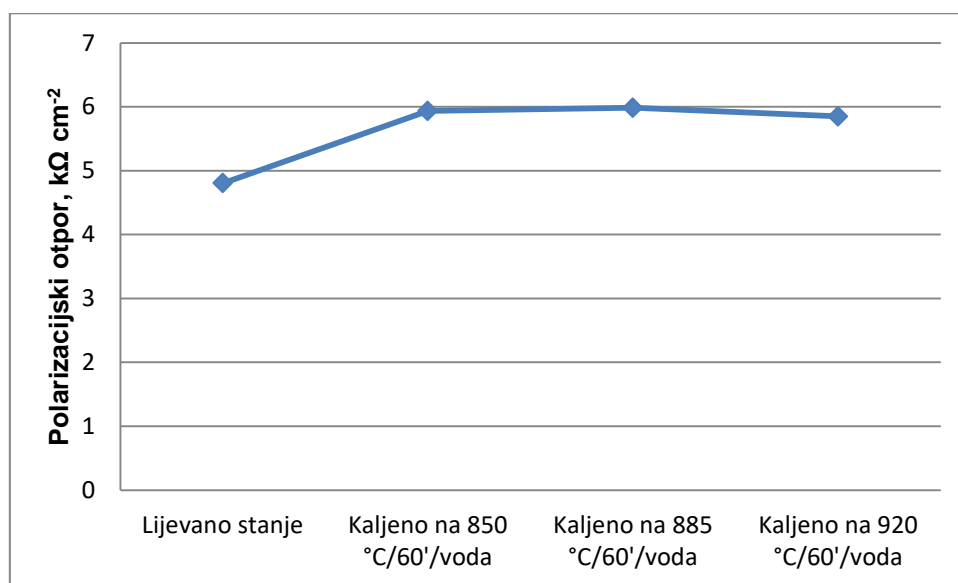
Binarne CuAl i CuNi slitine imaju dobru korozivsku otpornost, za što je zaslužan površinski Cu₂O zaštitni sloj koji je u kontaktu s elektrolitom preko poroznog i tankog vanjskog sloja Cu (II) hidroksida/oksida. Prisutnost aluminija povećava korozivsku otpornost slitine prvenstveno u morskoj vodi, sulfatnoj kiselini i otopinama soli [116-118]. Međutim, kako bi se poboljšala svojstva binarnih slitina, dodaje se treći element.

U ovom radu ispitan je utjecaj temperature kaljenja na korozivska svojstva CuAlNi slitine s prisjetljivošću oblika, utjecaj pH otopine na uzorak kaljen 885 °C/60'/H₂O i utjecaj kloridnih iona na slitinu u lijevanom stanju.

7.5.1. Utjecaj temperature kaljenja na korozivno ponašanje CuAlNi slitine

Mjerenja metodom linearne polarizacije u cilju određivanja vrijednosti polarizacijskog otpora (R_p) provedena su u području potencijala ± 20 mV oko potencijala otvorenog strujnog kruga (slika 85). Vrijednosti polarizacijskog otpora, određene iz nagiba linearnog dijela krivulja linearne polarizacije, navedene su u tablici 14 i prikazane na slici 114.

Može se primjetiti da postupkom kaljenja dolazi do porasta polarizacijskog otpora u odnosu na uzorak lijevanog stanja CuAlNi slitine (slika 114).



Slika 114. Utjecaj temperature kaljenja na vrijednosti polarizacijskog otpora

Nakon mjerenja metodom linearne polarizacije, elektroda je polarizirana u širokom području potencijala od -250 mV prema E_{oc} do 1,1 V. Rezultati potenciodinamičke polarizacije prikazani su slikom 86, a vrijednosti dobivenih korozivskih parametara dane su u tablici 14.

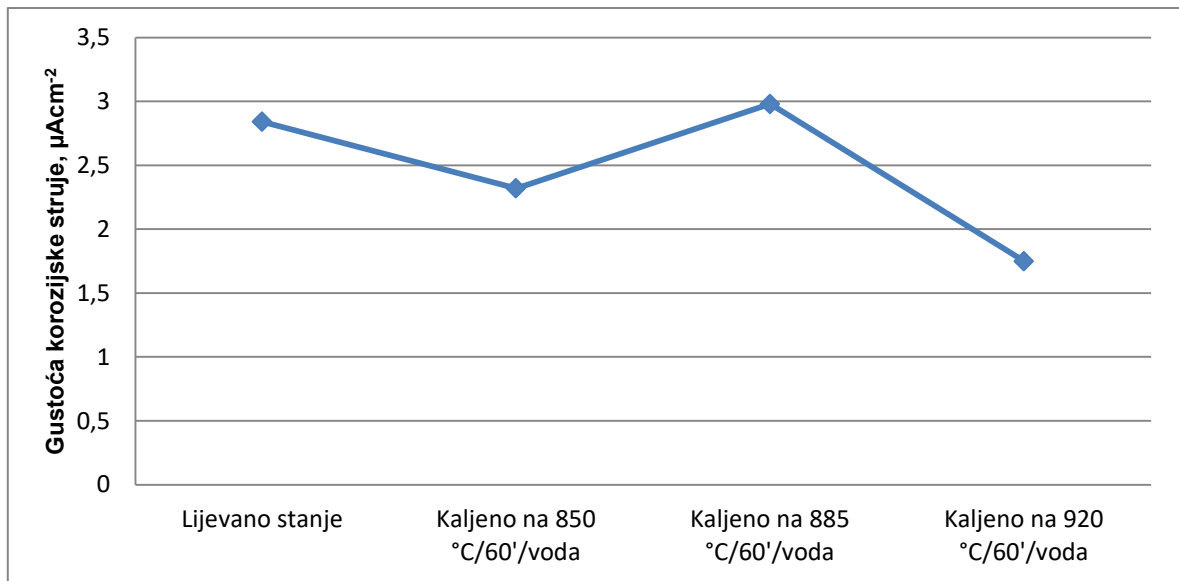
Potenciodinamička polarizacijska krivulja sastavljena je od dva dijela (grane): katodnog, koji je rezultat odvijanja katodnih reakcija i anodnog dijela koji je rezultat odvijanja anodnih reakcija, u našem slučaju otapanja slitine.

Katodni dijelovi polarizacijskih krivulja trebali bi odgovarati reakciji razvijanja vodika jer je otopina deaerirana propuhivanjem argonom 20 minuta prije uranjanja elektrode u elektrolit, kao i polaganim propuhivanjem za vrijeme ispitivanja. Međutim promjene u katodnim dijelovima krivulje ukazuju da u elektrolitu najvjerojatnije još uvijek ima zaostalog

otopljenog kisika, tako da se odvijaju obje katodne reakcije: redukcija kisika i razvijanje vodika. Anodni dijelovi krivulja, koji opisuju otapanje CuAlNi slitine, mogu se podijeliti na tri područja: linearno Tafelovo područje, pseudopasivno područje i područje u kojem dolazi do porasta gustoće struje [119-121]. U Tafelovom području dolazi do otapanja Cu i Al s površine slitine, pri čemu dolazi do nastajanja kompleksa (CuCl^{2-}) koji difundira s površine elektrode u otopinu što je i literaturno potvrđeno [78, 121]. U aktivno-pasivnom području dolazi do smanjenja gustoće struje zbog formiranja teško-topljivih korozivskih produkata na površini, najvjerojatnije bakrovih oksida i klorida [77, 121], ali također nije isključen ni nastanak sloja aluminij oksid/hidroksida, koji je nađen na površini slitina Cu-Al i Cu-Al-Ag u sličnim korozivskim ispitivanjima [122]. Daljnjim porastom potencijala dolazi do porasta gustoće struje što ukazuje da nastali površinski spojevi ne predstavljaju pravi kompaktni zaštitni film te se otapanje slitine nastavlja stvaranjem topljivih Cu (II) spojeva [123].

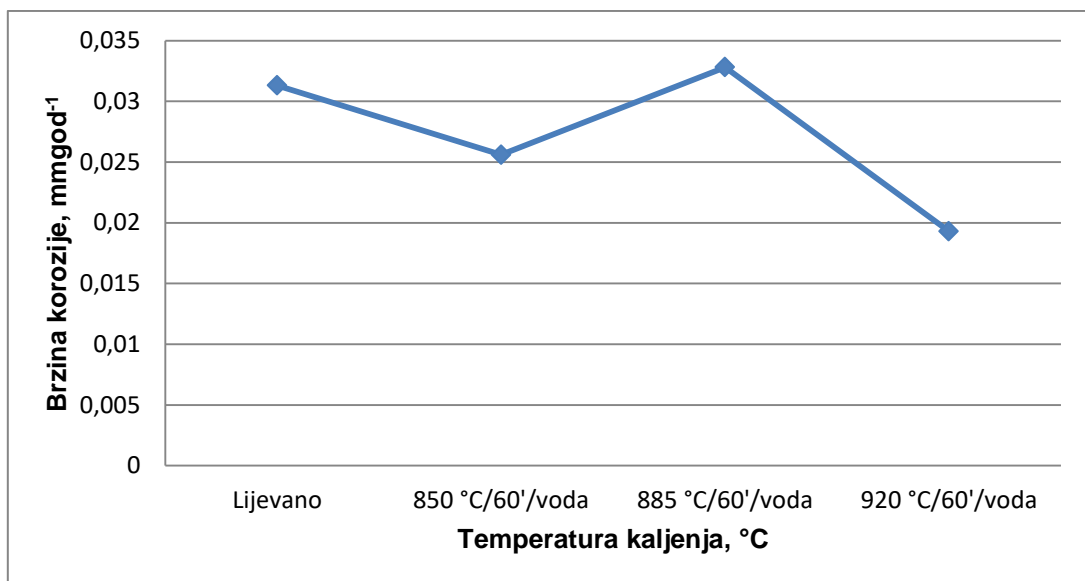
Uspoređujući potenciodinamičke polarizacijske krivulje za različita stanja (slika 86) CuAlNi slitine možemo utvrditi vrlo slično korozivsko ponašanje u NaCl otopini za sva promatrana stanja. U Tafelovom području dolazi do gotovo potpunog preklapanja anodnih dijelova krivulja za sva promatrana stanja. U aktivno-pasivnom području anodna gustoća struje ima nešto niže vrijednosti za CuAlNi slitinu toplinski obrađenu kaljenjem na 850 °C, 885 °C i 920 °C. Međutim, otapanjem korozivskih produkata s površine u trećem području vidljiv je suprotni efekt gdje dolazi do ponovnog porasta anodne gustoće struje pri čemu su anodne gustoće struje nešto veće za kaljena stanja u odnosu na lijevano stanje. U ovom području najveće vrijednosti anodne gustoće struje dobevene su za slitinu kaljenu na 850 °C.

Uvidom u korozivske parametre u tablici 14 može se vidjeti da su dobivene vrijednosti korozivskog potencijala (E_{kor}) gotovo identične za sva tri kaljena stanja. Utjecaj kaljenja na gustoću korozivske struje prikazan je na slici 115. Vidljivo je da kaljeni uzorci (850 °C i 920 °C) imaju nešto niže vrijednosti gustoće korozivske struje što se podudara s rezultatima dobivenim mjerenjem metodom linearne polarizacije. U uzorku kaljenom 885 °C/60'/H₂O zamijećen je porast gustoće korozivske struje što ukazuje na intenzivnije otapanje slitine.



Slika 115. Utjecaj temperature kaljenja na vrijednost gustoće korozivne struje

Na slici 116 prikazana je promjena brzine korozije u ovisnosti o temperaturi kaljenja. Može se zamijetiti da najveću brzinu korozije imaju uzorci u lijevanom i kaljenom stanju 885 °C/60'/H₂O, dok je najsporija brzina korozije zamijećena kod uzorka kaljenog 920 °C/60'/H₂O.



Slika 116. Utjecaj temperature kaljenja na brzinu korozije

Rezultati dobiveni mjerenjem metodom elektrokemijske impedancijske spektroskopije prikazani su u Nyquist i Bode kompleksnim ravninama na slikama 87 i 88. U Nyquist kompleksnoj ravnini (slika 87a i 88a), koja predstavlja odnos imaginarne i realne komponente impedancije (Z_{imag} vs. Z_{real}) može se uočiti prisutnost velikih nedovršenih polukrugova, te se naziru dvije vremenske konstante:

- vremenska konstanta u području visokih frekvencija,
- vremenska konstanta u području niskih frekvencija.

Vremenske konstante se djelomično preklapaju pa je iz ovakvog grafičkog prikaza teško steći jasan uvid u dobivene rezultate.

Bodeov grafički prikaz (slika 87b i 88b) omogućava jasniji uvid u dobivene rezultate te jasnije razlučivanje pojedinih vremenskih konstanti u funkciji frekvencije. U ovom dijagramu prikazuje se ovisnosti apsolutne vrijednosti impedancije i faznog pomaka o logaritmu frekvencije ($\log |Z|$ vs. $\log f$ i fazni kut vs. $\log f$).

Moguće je primijetiti tri karakteristična područja:

- U području visokih frekvencija uočava se područje koje određuje komponentu omskog otpora u sustavu. U području visokih frekvencija ($f > 10$ kHz) u ukupnoj impedanciji dominantan je utjecaj otpora elektrolita R_{el} , a fazni pomak između struje i napona je 0° .
- Kod srednjih frekvencija ($f < 10$ kHz) do izražaja dolazi kapacitivno ponašanje elektrode, koje je određeno dielektričnim svojstvima faznog sloja na površini elektrode (fazni pomak je oko 70°). U ovom području frekvencija javlja se karakteristični nagib Bodeovog pravca ≈ -1 .
- Smanjenjem frekvencije dolazi do promjene nagiba linearne ovisnosti, tako da se u području niskih frekvencija ($f < 1$ Hz) uočava linearna ovisnost impedancije o frekvenciji uz nagib Bodeovog pravca ≈ -0.5 . Ovakav odziv u Bode kompleksnoj ravnini pretpostavlja prisutnost odvijanja sporog procesa difuzije.

Dobiveni rezultati su u skladu s podacima navedenim u literaturi [76, 124, 125], gdje mnogi autori navode da se pri otapanju Cu-slitina na potencijalu otvorenog strujnog kruga u neutralnim otopinama dobiva tipični odziv u Nyquist kompleksnoj ravnini, koji se sastoji od dvije više-manje odvojene kapacitivne petlje. Petlje opisuju anodnu parcijalnu reakciju otapanja bakra i prijenos tvari kroz površinski sloj korozivskih produkata. Vremenska konstanta pri visokim frekvencijama je rezultat modulacije adsorbiranog CuCl sloja na površini elektrode, dok niskofrekventni dio dijagrama

opisuje difuzijske procese na elektrodi, odnosno prijenos CuCl_2^- iona kroz sloj na površini elektrode.

Matematičkom analizom Nyquistovih dijagrama ustanovljeno je da centar kapacitivnog polukruga leži ispod realne osi te da je nagib Bodeovog pravca različit od -1. Fizikalno objašnjenje za ovakvo ponašanje još uvijek nije u potpunosti razjašnjeno, međutim dovodi se u vezu s nehomogenostima unutar mase površinskog sloja, kao i činjenicom da elektrodna površina na mikroskopskom nivou nije idealno glatka i ravna, već posjeduje veliki broj površinskih defekata, kao što su razne izbočine, udubljenja, lokalne nehomogenosti naboja, itd. [126-128]. Stoga se, za promatrano područje frekvencija, elektrodna impedancija, Z , može preciznije opisati konstantno faznim elementom (KFE). Impedancija konstantno faznog elementa, Z_{KFE} , dana je izrazom (37):

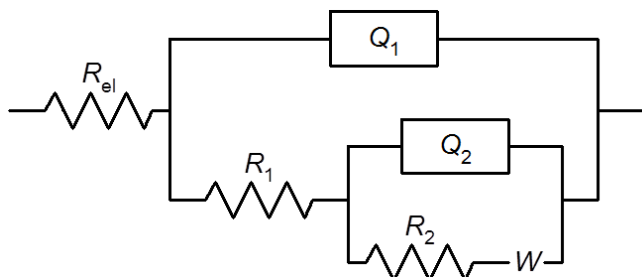
$$Z_{KFE} = [Q(j\omega)^n]^{-1} \quad (37)$$

gdje je j imaginarni broj ($j = \sqrt{-1}$), ω je kružna frekvencija izmjeničnog signala ($\omega = 2\pi f$), a Q je konstanta koja ne ovisi o frekvenciji i predstavlja kombinaciju svojstava povezanih sa stanjem površine. Eksponent konstantno faznog elementa, veličina n , također je konstanta koja može poprimiti različitu vrijednost u granicama od -1 do +1.

U slučaju kada je $n = 0$ jednadžba (37) opisuje otpor, za $n = -1$ induktivitet, te za $n = 1$ kapacitet. Za difuzijski proces kroz granicu faza elektroda/elektrolit, kroz čvrstu fazu, kao i preko cijele elektrodne površine veličina n poprima iznos od 0.5.

Analizom Nyquistovih i Bodeovih dijagrama ustanovljeno je da se dobiveni rezultati najbolje mogu opisati ekvivalentnim krugom prikazanim na slici 117 u kojem je otpor elektrolita (R_{el}), serijski povezan s dvije vremenske konstante. Model se temelji na krugovima koji se najčešće se koriste u literaturi za simulaciju kinetike procesa korozije i zaštitnih svojstava površinskog sloja korozije na slitinama [119]. Prva vremenska konstanta koja je zamijećena u području visokih frekvencija, rezultat je brzog prijenosa naboja pri otapanju slitine. U ovom slučaju, R_1 predstavlja otpor prijenosu naboja, a Q_1 predstavlja konstantni fazni element i zamjenjuje kapacitet dvosloja. Kako bi se obuhvatio površinski sloj i proces difuzije u području niskih frekvencija, uvedeni su dodatni parametri ekvivalentnog strujnog kruga, kao što R_2 za otpor površinskog sloja, Q_2 za konstantni fazni element površinskog sloja (Q_2 zamjenjuje kapacitet površinskog sloja) i Warburgova impedancija (W) koja opisuje proces difuzije.

Rezultati dobiveni računalnim podešavanjem mjerene frekvencijske ovisnosti impedancije s teorijskom funkcijom impedancije za predloženi ekvivalentni krug prikazani su u tablici 18.



Slika 117. Primjenjeni ekvivalentni strujni krug

Tablica 18. Impedancijski parametri za CuAlNi slitinu prije i nakon toplinske obrade

| Stanje materijala | R_{el} , $\Omega \text{ cm}^2$ | $Q_1 \cdot 10^6$, $\Omega^{-1} \text{ s}^n \text{ cm}^{-2}$ | n_1 , | R_1 , $\Omega \text{ cm}^2$ | $Q_2 \cdot 10^6$, $\Omega^{-1} \text{ s}^n \text{ cm}^{-2}$ | n_2 , | R_2 , $\text{k}\Omega \text{ cm}^2$ | $W \cdot 10^3$, $\Omega^{-1} \text{ s}^n \text{ cm}^{-2}$ |
|-----------------------------------------------------------------------|-------------------------------------|-----------------------------------------------------------------|---------|----------------------------------|-----------------------------------------------------------------|---------|------------------------------------------|---------------------------------------------------------------|
| Lijevano stanje | 5,07 | 85,73 | 0,85 | 17,03 | 259,73 | 0,61 | 3,93 | 2,64 |
| K-1 850 °C/60'/H ₂ O | 4,77 | 69,99 | 0,86 | 21,54 | 190,42 | 0,63 | 4,87 | 2,03 |
| K-2 885 °C/60'/H ₂ O | 4,96 | 63,83 | 0,88 | 24,28 | 182,59 | 0,65 | 5,48 | 1,87 |
| K-3 920 °C/60'/H ₂ O | 4,89 | 65,04 | 0,88 | 23,16 | 187,07 | 0,64 | 5,11 | 1,92 |
| K-1-4 850 °C/60'/H ₂ O i 300 °C/60'/H ₂ O | 5,11 | 76,72 | 0,84 | 19,25 | 215,70 | 0,62 | 4,21 | 2,26 |

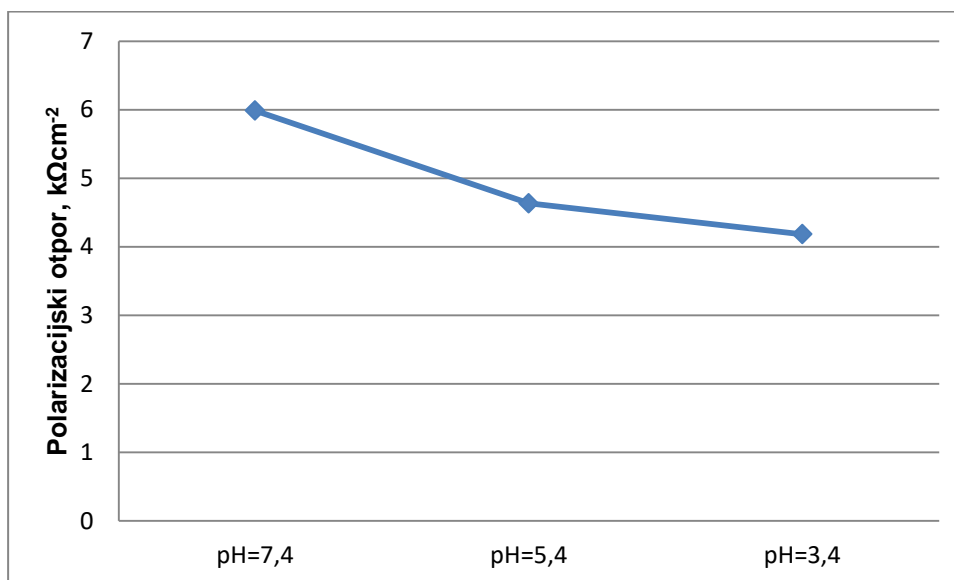
Iz tablice je vidljivo da toplinska obrada CuAlNi slitine dovodi do porasta vrijednosti otpora R_1 i R_2 , pri čemu su najveće vrijednosti otpora dobivene kod uzoraka kaljenih na 885 °C/60'/H₂O i 920 °C/60'/H₂O, uz istovremeno smanjivanje vrijednosti kapaciteta dvosloja (Q_1) i površinskog sloja (Q_2) što ukazuje na veću korozivsku otpornost u odnosu na CuAlNi slitinu u lijevanom stanju.

7.5.2. Utjecaj pH na korozijsko ponašanje CuAlNi slitine

Na samom početku ispitivanja provedeno je praćenje vremenskih promjena potencijala otvorenog strujnog kruga CuAlNi slitine u 0,9 % NaCl otopini pri $T = 37\text{ }^{\circ}\text{C}$ i $\text{pH} = 3,4; 5,4$ i $7,4$, a rezultati su prikazani na slici 89. Može se vidjeti da su promjene potencijala otvorenog strujnog kruga relativno male, a najveća promjena je zabilježena kod ispitivanja u otopini NaCl pri $\text{pH} = 5,4$, a iznosila je oko 20 mV. Nakon 60 minuta, stabilne vrijednosti potencijala otvorenog strujnog kruga za CuAlNi slitinu u 0,9% NaCl otopini pri različitim pH otopine bile su gotovo identične.

Rezultati ispitivanja metodom linearne polarizacije prikazani su na slici 90 i tablici 15.

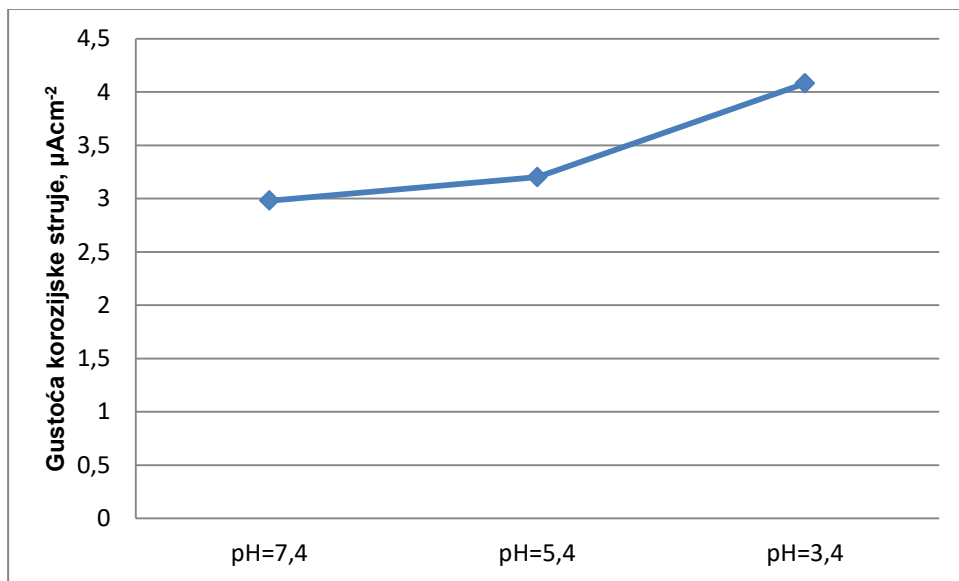
Vidljivo je da smanjenje pH vrijednosti otopine dovodi do smanjenja nagiba linearnih djelova krivulja tj. do smanjenja vrijednosti polarizacijskog otpora CuAlNi slitine, što znači da dolazi do opadanja korozijske otpornosti slitine smanjenjem pH otopine (slika 118).



Slika 118. Utjecaj pH otopine na vrijednost polarizacijskog otpora

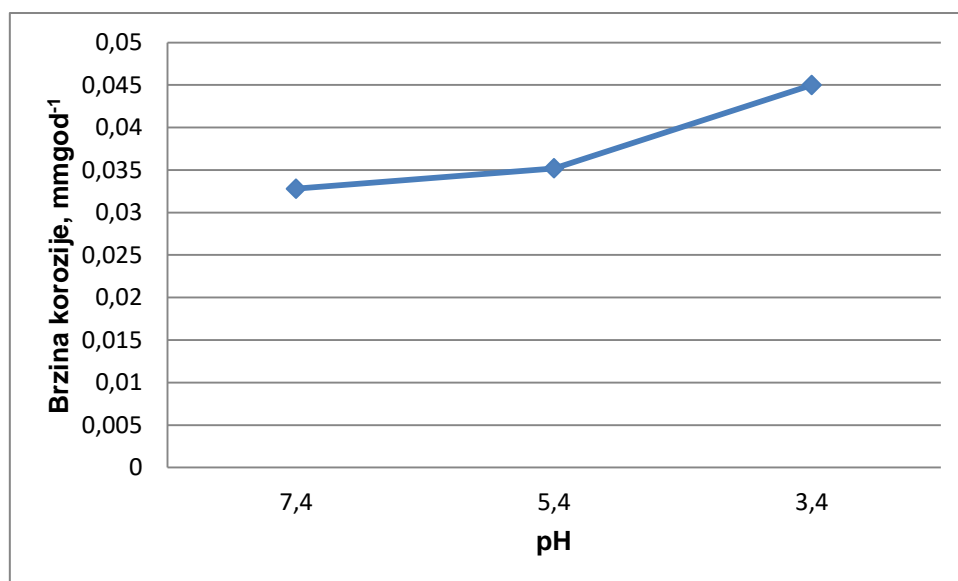
Rezultati potenciodinamičkih polarizacijskih ispitivanja za CuAlNi slitinu pri različitim pH vrijednostima 0,9% NaCl otopine prikazani su na slici 91, dok su korozijski parametri za CuAlNi leguru određeni iz polarizacijskih krivulja prikazani u tablici 15. Kao i u prethodnim ispitivanjima, promjene u katodnim dijelovima krivulja za CuAlNi slitinu kod ispitivanja pri $\text{pH} 7,4$ i $5,4$ ukazuju na mogućnost odvijanja dviju katodnih reakcija: redukcije kisika i izlučivanja vodika. Kod ispitivanja u NaCl otopini pri $\text{pH} = 3,4$ viši katodni Tafelov nagib ukazuje na odvijanje samo jedne katodne reakcije i to reakcije razvijanja vodika, što je i razumljivo jer je koncentracija H^+ iona, pri ovoj pH vrijednosti otopine, najviša. Usporedbom

anodnih dijelova krivulja može se vidjeti da dolazi do odvijanja istih reakcija na površini slitine pri svim ispitivanim pH vrijednostima otopine. Anodne gustoće struje u Tafelovom području najviše su za CuAlNi slitinu u NaCl otopini pH = 3,4. Također je vidljivo da sniženje pH otopine dovodi do smanjenja širine pseudopasivnog područja, koje je najuže kod ispitivanja u NaCl otopini najnižeg pH (pH = 3,4). Nakon otapanja sloja korozivskih produkata s površine slitine, u trećem području rasta anodne gustoće struje najviše vrijednosti za CuAlNi slitinu dobivene su pri pH = 3,4, što ukazuje na intenzivnije otapanje slitine pri nižim pH vrijednostima otopine, slika 119.



Slika 119. Utjecaj pH na vrijednost gustoće korozivske struje

Na slici 120 prikazana je ovisnost brzine korozije o pH otopine. Može se vidjeti da brzina korozije raste s smanjenjem vrijednosti pH otopine, što je potpuno u skladu s rezultatima dobivenim potenciodinamičkim mjerenjima.



Slika 120. Utjecaj pH otopine na brzinu korozije CuAlNi slitine

Rezultati ispitivanja elektrokemijskog ponašanja CuAlNi slitine u NaCl otopini metodom elektrokemijske impedancijske spektroskopije za uzorke ispitivane u otopini 0,9 % NaCl pri različitim pH vrijednostima otopine su prikazani na slici 92. Iz Nyquistovog dijagrama (92a) vidljiv je utjecaj povećanja pH otopine na porast dijametra i veličine kapacitivnog polukruga što ukazuje na porast vrijednosti otpora R_2 . Iz Bodeovog (92b) dijagrama može se primjetiti porast apsolutne vrijednosti impedancije s povećanjem pH otopine.

Za interpretaciju rezultata mjerenja korišten je isti ekvivalentni strujni krug (slika 117), a podaci su navedeni u tablici 19.

Tablica 19. Impedancijski parametri za CuAlNi slitinu pri različitim pH otopine

| pH | R_{el} , $\Omega \text{ cm}^2$ | $Q_1 \cdot 10^6$, $\Omega^{-1} \text{ s}^n \text{ cm}^{-2}$ | n_1 , | R_1 , $\Omega \text{ cm}^2$ | $Q_2 \cdot 10^6$, $\Omega^{-1} \text{ s}^n \text{ cm}^{-2}$ | n_2 , | R_2 , $\text{k}\Omega \text{ cm}^2$ | $W \cdot 10^3$, $\Omega^{-1} \text{ s}^n \text{ cm}^{-2}$ |
|-----|-------------------------------------|-----------------------------------------------------------------|---------|----------------------------------|-----------------------------------------------------------------|---------|------------------------------------------|---------------------------------------------------------------|
| 7,4 | 4,96 | 63,83 | 0,88 | 24,28 | 182,59 | 0,65 | 5,48 | 1,87 |
| 5,4 | 4,58 | 70,04 | 0,86 | 20,27 | 210,35 | 0,63 | 4,77 | 2,16 |
| 3,4 | 4,77 | 80,27 | 0,85 | 16,38 | 237,62 | 0,62 | 4,10 | 2,47 |

Iz tablice je vidljiv porast vrijednosti otpora R_1 i R_2 i smanjenje vrijednosti Q_1 i Q_2 s povećanjem pH otopine što ukazuje na manju koroziju CuAlNi pri većim vrijednostima pH.

7.5.3. Utjecaj kloridnih iona na korozijsko ponašanje CuAlNi slitine

Kako bi se utvrdio utjecaj koncentracije kloridnih iona na korozijsko ponašanje CuAlNi slitine provedena su ispitivanja na CuAlNi slitini u lijevanom stanju u 0,1 %, 0,5 %, 0,9 % i 1,5 % NaCl otopini pri $T = 37\text{ }^{\circ}\text{C}$ i pH otopine 7,4. Metodologija ispitivanja bila je identična prethodnim ispitivanjima.

Na samom početku ispitivanja provedeno je praćenje vremenskih promjena potencijala otvorenog strujnog kruga CuAlNi legure u 0,1 %, 0,5 %, 0,9 % i 1,5 % NaCl otopini, a rezultati su prikazani na slici 93. Uočeno je da se potencijal otvorenog strujnog kruga slitine relativno malo mijenja s vremenom, slika 93. Također je zamijećeno da s povećanjem koncentracije kloridnih iona u otopini dolazi do negativiranja potencijala E_{OC} tako da je E_{OC} za CuAlNi leguru u 1,5 % otopini NaCl negativniji za oko 70 mV u odnosu na vrijednost E_{OC} za CuAlNi leguru u 0,1 % NaCl otopini (slika 93).

Odmah nakon mjerenja potencijala otvorenog strujnog kruga provedeno je mjerenje metodom elektrokemijske impedancijske spektroskopije, pri čemu su rezultati ispitivanja prikazani slikom 96 u Nyquist (a) i Bode (b) kompleksnoj ravnini.

Kao i u prethodnim ispitivanjima u Nyquist kompleksnoj ravnini (slika 96a) nazire se postojanje dviju vremenskih konstanti, jedne u području visokih frekvencija i druge u području niskih frekvencija. Vidljivo je da povećanje koncentracije kloridnih iona dovodi do značajnog smanjenja promjera polukruga, što ukazuje na smanjenje vrijednosti otpora i intenzivniju koroziju.

U Bode grafičkom prikazu (slika 96 b) vidljivo je da najmanju apsolutnu vrijednost impedancije pokazuje CuAlNi slitina u 1,5% otopini NaCl, dok je najveća vrijednost dobivena ispitivanjem u 0,1% NaCl otopini. Dakle, dobiveni spektri (slika 96) pokazuju da s porastom koncentracije kloridnih iona dolazi do smanjenja impedancije sustava.

I kod ovih mjerenja dobiveni rezultati najbolje se mogu opisati ekvivalentnim krugom prikazanim na slici 117 u kojem je otpor elektrolita (R_{el}), serijski povezan s dvije vremenske konstante. Prva vremenska konstanta određena je paralelnim spojem konstantno faznog elementa i otpora (Q_1R_1), dok druga vremenska konstanta predstavlja serijsko-paralelni spoj konstantnog faznog elementa, otpora i koeficijenta difuzije ($Q_2(R_2W)$).

Računalnim podešavanjem mjerene frekvencijske ovisnosti impedancije s teorijskom funkcijom impedancije za predloženi ekvivalentni krug određene su veličine elektrodne impedancije, a dobivene vrijednosti su navedene u tablici 20.

Tablica 20. Impedancijski parametri za CuAlNi slitinu u NaCl otopini pri različitoj koncentraciji kloridnih iona

| NaCl, % | R_{el} , Ω | $Q_1 \times 10^3$, $F \times s^{n-1}$ | n_1 , | R_1 , Ω | $Q_2 \times 10^3$, $F \times s^{n-1}$ | n_2 , | R_2 , Ω | W , $\Omega^{-1} s^{-1/2}$ |
|------------|------------------------|-------------------------------------------|---------|---------------------|-------------------------------------------|---------|---------------------|---------------------------------|
| 0,1 | 197,5 | 137,20 | 0,69 | 15238 | 101,30 | 1 | 32869 | 24,73 |
| 0,5 | 39,74 | 140,10 | 0,71 | 7293 | 301,30 | 0,99 | 13825 | 1491 |
| 0,9 | 24,54 | 153,50 | 0,73 | 6368 | 181,30 | 0,39 | 6113 | 7783 |
| 1,5 | 15,10 | 151,30 | 0,74 | 4653 | 431,60 | 0,50 | 1532 | 10339 |

Nakon impedancijskog mjerenja na elektrodi je provedeno mjerenje metodom linearne polarizacije a rezultati ispitivanja prikazani su slikom 94 i tablicom 16.

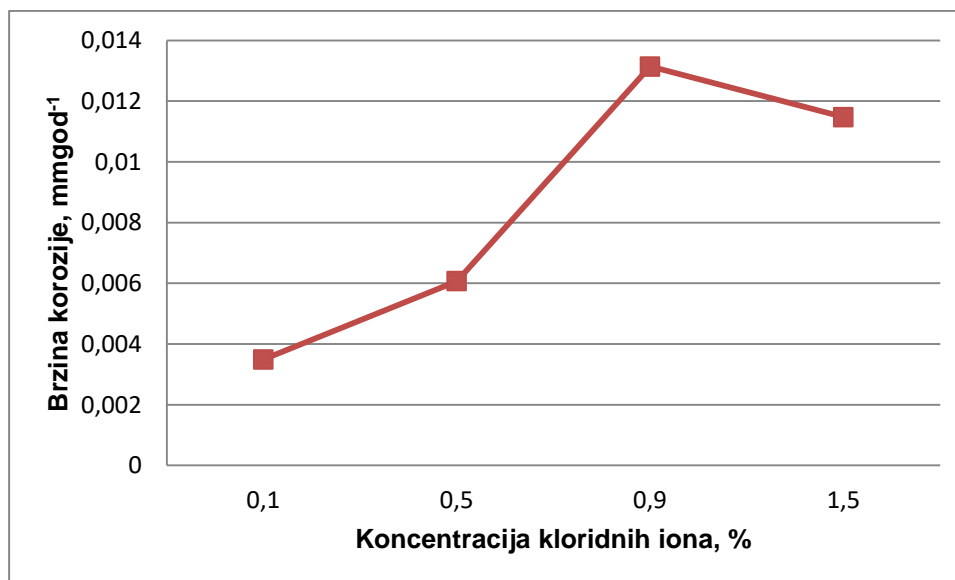
Vidljivo je da povećanje koncentracije kloridnih iona nepovoljno utječe na korozivnu otpornost materijala pa dolazi do smanjenja nagiba linearnih dijelova krivulja, tj. do smanjenja vrijednosti polarizacijskog otpora.

Potenciodinamička polarizacijska ispitivanja provedena su nakon ispitivanja metodom linearne polarizacije. Usporedni prikaz polarizacijskih krivulja za CuAlNi leguru u NaCl otopinama različitih koncentracija prikazan je slikom 95.

Anodni dio polarizacijske krivulje za CuAlNi slitinu u 0,1% NaCl otopini razlikuje se od anodnih krivulja dobivenih ispitivanjem u NaCl otopinama viših koncentracija, a razlog je najvjerojatnije u niskoj koncentraciji kloridnih iona uslijed čega su i anodne gustoće struje znatno niže što ukazuje na slabo otapanje CuAlNi legure. Zbog toga se na ovoj krivulji ne uočavaju tri karakteristična područja koja se mogu uočiti na polarizacijskim krivuljama pri većim koncentracijama kloridnih iona. Također je iz dijagrama (slika 95) vidljivo da vrijednosti anodnih gustoća struje rastu s povećanjem koncentracije kloridnih iona. Naveća širina pseudopasivnog područja zamijećena je kod ispitivanja CuAlNi legure u 0,5% NaCl otopini, a najniža u 1,5 % NaCl otopini. Također, nakon otapanja korozivskih produkata s površine anodne gustoće struje rastu redom $0,5\% < 0,9\% < 1,5\%$.

Iz potenciodinamičkih polarizacijskih krivulja određeni su korozivski parametri koji su prikazani u tablici 16. Može se uočiti da s porastom koncentracije kloridnih iona dolazi do porasta korozivske struje, te do postupnog negativiranja potencijala otvorenog strujnog kruga, što ukazuje na intenzivniju koroziju slitine.

Na slici 121 dan je prikaz ovisnosti brzine korozije i koncentracije kloridnih iona. Vidljivo je da se proces korozije odvija brže za uzorke ispitane u otopinama 0,9 i 1,5 % NaCl, s tim da je najveća brzina kod uzorka izloženog u 0,9 % NaCl.



Slika 121. Utjecaj koncentracije kloridnih iona na brzinu korozije

7.6. Analiza površinskih korozijskih produkata

Nakon potenciodinamičke polarizacije uzorci CuAlNi slitine su osušeni te su površine prekrivene korozijskim produktima analizirane pretražnim elektronskim mikroskopom. Rezultati analize prikazani su slikama 97-103.

Na površini slitine zamijećeni su korozijski produkti u obliku izdignutih „šiljaka“, koji su gušći na rubovima elektrode i sporadično rasprostranjeni po cijeloj unutrašnjoj površini elektrode.

EDS spektar korozijskog produkta (slike 97 i 98) ukazuje da je osnovni produkt korozije nastao na površini CuAlNi slitine bakrov klorid. Na većim povećanjima vidljiva je morfologija površine korozijskog produkta, kao i oštećena površina između njih koja ukazuje da je došlo i do opće korozije. EDS analizom utvrđena je prisutnost kisika i klora u vrlo velikoj količini (tablica 17).

Slitina dobivena lijevanjem pokazuje najveći udio bakra (88,00%) i klora (10,55%), s vrlo malim udjelima kisika, aluminijska i nikla 1,06%, 0,34% i 0,04%.

Sve tri pozicije snimljene na uzorku nakon kaljenja 850 °C/60'/H₂O pokazuju značajno sniženje udjela bakra (58,31-68,48%), aluminijska (0,04-3,20%) i nikla (0,11-0,92%) pokazujući da je došlo do vrlo velikog otapanja glavnih komponenata slitine. Posljedica toga je veći udio kisika (3,44-5,48%) i klora (24,90-34,52%) koji upućuju da je korozijski produkt sastavljen pretežno od oksida i klorida. Uzorak slitine kaljene 920 °C/60'/H₂O pokazuje slično ponašanje.

Budući da se ispod korozijskog produkta nalaze jamice, može se zaključiti da je osnovni oblik korozije u ovom slučaju jamičasta korozija.

Na slici 100 prikazane su mikrografije uzoraka CuAlNi slitine nakon potenciodinamičkog polarizacijskog mjerenja u 0,9 % NaCl otopini pri T = 37 °C i pH = 3,4. Vidljivo je da je površina elektrode prekrivena slojem korozijskih produkata koji se na pojedinim mjestima uzdižu s površine u obliku „šiljaka“.

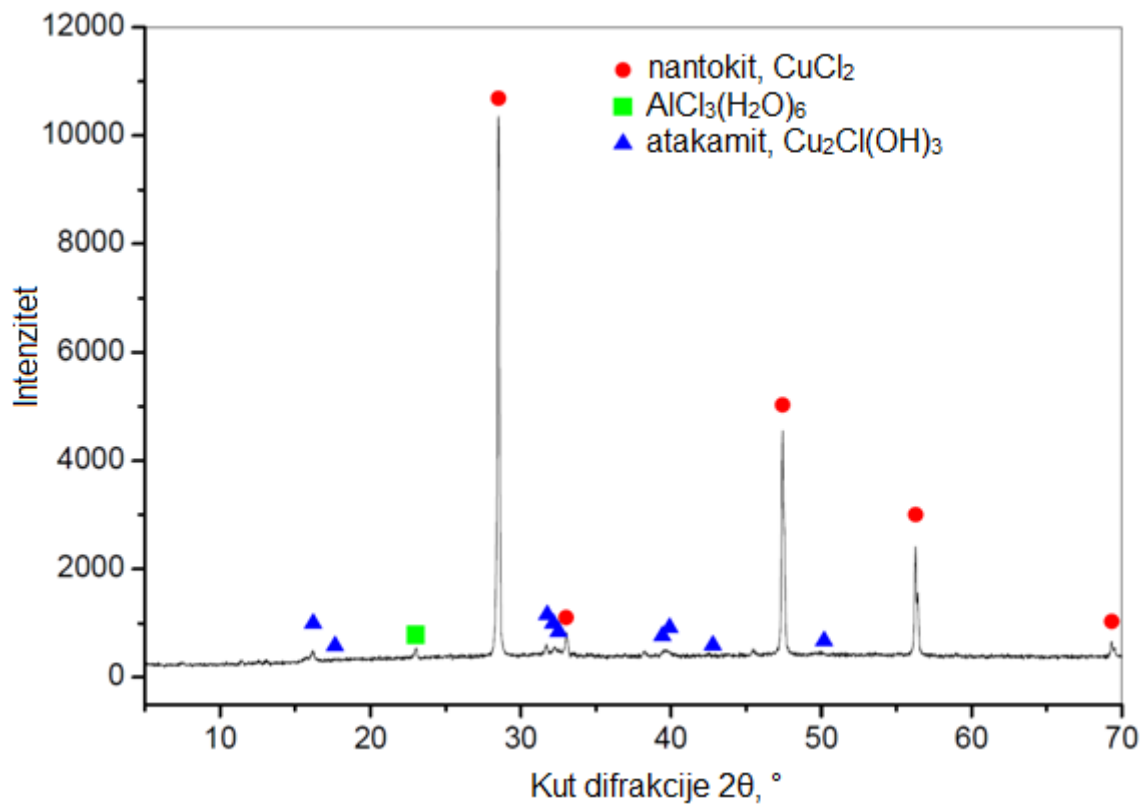
Nakon analize elektronskim mikroskopom, površinski korozijski produkti uklonjeni su pomoću ultrazvučne kupelji u deioniziranoj vodi, nakon čega su na površini ostale jasno vidljive jamice, slika 102.

Može se zaključiti da je jamičasta korozija dominantan korozijski proces na ispitivanoj CuAlNi slitini. Oko formiranih jamica može se zamijetiti velik broj manjih tamnih točaka koje najvjerojatnije predstavljaju mjesta na kojima su se počele stvarati jamice. Također, površina oko jamica je nepravilna i hrapava uslijed odvijanja opće korozije.

Korodirana površina CuAlNi slitine koje su bile izložene 0,1; 0,9 i 1,5 % NaCl otopini prikazana je slikama 100-103. Pri najnižoj koncentraciji NaCl otopine, na površini elektrode nije uočena pojava jamičaste korozije, dok su kod ispitivanja u 0,9 % i 1,5 % otopini jamice jasno vidljive na površini elektrode. Može se uočiti hrapavost površine slitine koja je nastala uslijed anodnih reakcija otapanja na površini, međutim nisu zamijećene jamice, slika 101.

Mikrografije uzoraka CuAlNi nakon potenciodinamičkog polarizacijskog mjerenja u 1,5 % NaCl otopini prikazani su na slici 103. Može se uočiti da porast koncentracije kloridnih iona dovodi do nastajanja manjeg broja jamica većeg promjera. EDS analiza (slika 103) površine oko jamica je potvrdila postojanje određenog udjela aluminijska (0,95 mas. %) koji je najvjerojatnije u obliku oksida prisutan na površini CuAlNi slitine. Veliki udio kisika (8,10 mas. %) upućuje da su dominantni spojevi na površini slitine ustvari oksidi.

Rendgenska fazna analiza korozijskih produkata je potvrdila prisutnost CuCl₂, Cu₂Cl(OH)₃ te AlCl₃(H₂O)₆, slika 122.



Slika 122. Rezultati XRD analize površinskih korozivskih produkata

8. ZAKLJUČAK

Na osnovi provedenih ispitivanja utjecaja toplinske obrade (kaljenja i popuštanja) na mikrostrukturu, temperature faznih transformacija, mehanička i korozijska svojstva CuAlNi slitine s prisjetljivošću oblika, može se zaključiti sljedeće:

- Mikrostrukturna analiza optičkom mikroskopijom te pretražnom i transmisijskom elektronskom mikroskopijom je potvrdila potpunu transformaciju β faze u martenzitnu fazu u lijevanom, kaljenim i popuštenim stanjima.
- Rendgenskom faznom analizom je uočena prisutnost β_1' martenzita u uzorku lijevanog stanja, te pojava γ_1' martenzita u mikrostrukтури na uzorcima nakon kaljenja (885 °C) i popuštanja (300 °C).
- Mehanizam nastanka različitih vrsta martenzita ovisi o temperaturi i postupku toplinske obrade te je karakteriziran transformacijom $\beta \rightarrow \beta_1'$ i $\beta \rightarrow \gamma_1'$ martenzit, te $\beta \rightarrow \beta_1' + \gamma_1'$.
- DSC analizom uočeno je da su temperature faznih transformacija najviše na uzorku lijevanog stanja slitine te se M_s pokazala izrazito stabilna u ovisnosti o postupku i temperaturi toplinske obrade.
- Nakon kaljenja na 850 °C/60'/H₂O stabilnost pokazuju A_s , A_f i M_f temperature kod uzoraka popuštenih na 150 °C i 200 °C.
- Nakon kaljenja na 885 °C/60'/H₂O sve temperature faznih transformacija su stabilne za uzorke kaljenog stanja te popuštenog na 150 °C i 250 °C.
- Nakon kaljenja na 920 °C/60'/H₂O stabilne se sve temperature faznih transformacija za uzorke popuštene na 150 °C i 200 °C te stabilnost pokazuju A_s , A_f i M_s temperature za uzorak kaljenog stanja.
- Ispitivanjem električnog otpora je potvrđena stabilnost temperature M_s dok su vrijednosti ostalih temperatura faznih transformacije neznatno povišene.
- DMA analizom uočena je viša sposobnost prigušenja vibracija za uzorke nakon kaljenja i popuštanja. Novonastale međufazne granice martenzita (β_1' i γ_1' martenzit) povoljno utječu na sposobnost prigušenja vibracija CuAlNi slitine s prisjetljivošću oblika.
- Uočeno je da granica razvlačenja s porastom temperature kaljenja opada.
- Najveća vrijednost istezanja izmjerena je za uzorak slitine nakon lijevanja (4,75 %). Postupak kaljenja nepovoljno utječe na istezanje slitine te je uočeno smanjenje vrijednosti istezanja (3,55 %, 2,72 % i 2,95 %) nakon kaljenja.

- Istezanje nakon popuštanja sustavno opada s porastom temperature popuštanja. Iznimka je uzorak kaljen 920 °C/60'/H₂O i popušten 200 °C/60'/H₂O.
- Porastom temperature kaljenja uočen je porast tvrdoće za uzorke kaljene 850 °C i 885 °C, gdje je tvrdoća iznosila 463,9 i 480,1 HV10, nakon čega tvrdoća značajno opada za uzorak kaljen na 920 °C.
- Popuštanje nakon kaljenja na 850 i 885 °C povoljno utječe na vrijednosti tvrdoće, dok na 300 °C tvrdoća raste. Iznimka je uzorak kaljen 920 °C/60'/H₂O i popušten 300/60'/H₂O koji ima najnižu tvrdoću od svih ispitanih uzoraka (235,6 HV10).
- Nepovoljan utjecaj na tvrdoću slitine pokazuje popuštanje na temperaturi od 300 °C/60'/H₂O.
- Analizom prijelomnih površina utvrđeno je postojanje transkristalnog prijeloma sa sitnojamičastim duktilnim prijelomom za uzorke kaljene s temperature 850 °C i 885 °C. Prijelomna površina uzorka nakon kaljenja 920 °C/60'/H₂O također pokazuje transkristalni tip prijeloma te su uočene pukotine u obliku rascijepa.
- Nakon kaljenja i popuštanja 150 °C/60'/H₂O mogu se primjetiti dva tipa prijeloma, transkristalni i interkristalni tip prijeloma.
- Kaljenjem i popuštanjem 300 °C/60'/H₂O uočen je gotovo potpuno interkristalni tip prijeloma, što pokazuje da je kohezija između velikih zrna vrlo mala. Pukotine nukleiraju na granicama zrna gdje je velika koncentracija naprezanja, koje zatim dovode do interkristalnog prijeloma.
- Kaljeni uzorci (850 °C i 920 °C) imaju nešto niže vrijednosti gustoće korozijske struje i veće vrijednosti polarizacijskog otpora što ukazuje na poboljšanje njihove korozijske otpornosti. Iznimka je uzorak kaljen na 885 °C/60'/H₂O kod kojeg je zamijećen porast korozijske gustoće struje što ukazuje na intenzivnije otapanje slitine, što potvrđuje i najveća brzina korozije.
- Impendancija lijevane i popuštene slitine (850 °C/60'/H₂O + 300 °C/60'/H₂O) je veća u odnosu na kaljene uzorke. Najveću impedanciju pokazuje uzorak kaljen 885 °C/60'/H₂O, zatim slijedi 920 °C/60'/H₂O, te 850 °C/60'/H₂O.
- Rezultati elektrokemijskih mjerenja su pokazali da snižavanje vrijednosti pH otopine NaCl dovodi do smanjenja vrijednosti polarizacijskog otpora i povećanja vrijednosti korozijske struje, kao i smanjenja širine pseudopasivnog područja, što ukazuje da dolazi do intenzivnije korozije CuAlNi slitine.
- Povećanjem koncentracije klorida u otopini dolazi do negativiranja potencijala otvorenog strujnog kruga za CuAlNi slitine.

- Rezultati ispitivanja metodom elektrokemijske impedancijske spektroskopije pokazali su da se ukupna impedancija sustava smanjuje povećanjem koncentracije kloridnih iona.
- Povećanjem koncentracije kloridnih iona dolazi do smanjenja vrijednosti polarizacijskog otpora i povećanja vrijednosti gustoća korozivnih struja što upućuje na intenzivnije odvijanje korozivnih procesa i otapanje slitine.
- SEM analiza površine elektroda nakon potenciodinamičkog polarizacijskog mjerenja ukazala je na prisutnost korozivnih produkata specifičnog oblika. EDS analizom utvrđeno je da se korozivni produkti uglavnom sastoje od bakrova klorida i oksida. Nakon uklanjanja korozivnih produkata utvrđene su jamice na mjestima na kojima se prije nalazio korozivni produkt, ukazujući na prisutnost jamičaste i opće korozije.
- Mikrostrukturna analiza nakon polarizacijskih mjerenja pokazuje da u 0.1 % otopini ne dolazi do jamičaste korozije. Kod viših koncentracija NaCl dolazi do pojave jamičaste korozije na površini. Najveći broj jamica vidljiv je na površini CuAlNi legure nakon ispitivanja u 0.9 % NaCl otopini, dok su jamice najvećeg promjera zabilježene kod ispitivanja u 1.5 % otopini.
- EDS analizom uočeno je postojanje bakrovog oksida na površini, te aluminijska oksida. EDS analizom površine unutar jamice utvrđeno je da je dominantan korozivni produkt u jamici bakrov klorid.
- Rendgenskom faznom analizom korozivnog produkta dokazana je prisutnost CuCl_2 , $(\text{Cu}_2\text{Cl}(\text{OH})_3)$ te $\text{AlCl}_3(\text{H}_2\text{O})_6$.

9. LITERATURA

- [1] D.E. Hodgson, Ming. H. Wu, R. J. Biermann, Shape Memory Alloys, ASM Handbook Volume 2: Properties and Selection Nonferrous Alloys and Special-Purpose Materials, ASM Handbook Committee, 2 (1992) 897-902.
- [2] M. Gojić, Alloys with the shape memory effects, Metalurgija (in Croatian) 31 (1992) 2/3, 77-82.
- [3] L. G. Machado, M. A. Savi, Medical applications of shape memory alloys, Brazilian Journal of Medical and Biological Research 36 (2003) 683-691.
- [4] K. Otsuka, X. Ren, Physical metallurgy of Ti-Ni-based shape memory alloys, Progress in Materials Science 50 (2005) 511-678.
- [5] D. Čubela, Legure koje pamte svoj oblik, Mašinstvo 2 (2002) 6, 83-92.
- [6] K. Otsuka, C. M. Wayman, Shape memory materials, University of Cambridge, Cambridge, 1998.
- [7] H. Funakubo, Shape memory alloys, Gordon and Breach Science Publishers, New York, 1987.
- [8] D. Achitei, P. Vizureanu, N. Cimpoeșu, D. Dană, Thermo-mechanical fatigue of Cu-Zn-Al shape memory alloys, The 44th International Conference on Mining and Metallurgy, Bor, Serbia, 2012., 401-404.
- [9] M. Čolić, R. Rudolf, D. Stamenković, I. Anžel, D. Vučević, M. Jenko, V. Lazić, G. Lojen, Relationship between microstructure, cytotoxicity and corrosion properties of a Cu-Al-Ni shape memory alloy, Acta Biomaterialia 6 (2010) 308-317.
- [10] G. Song, N. Ma, H.-N. Li, Applications of shape memory alloys in civil structures, Engineering Structures 28 (2006) 1266-1274.
- [11] J. Van Humbeeck, Nonmedical applications of shape memory alloys, Materials Science and Engineering A 273-275 (1999) 134-148.
- [12] U. Sari, T. Kirindi, Effects of deformation on microstructure and mechanical properties of a Cu-Al-Ni shape memory alloy, Materials Characterization 59 (2008) 920-929.
- [13] 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, Progress in Natural Science Materials International 21 (2011) 368-374.
- [14] C.E. Sobrero, P. La Roca, A. Roatta, R.E. Bolmaro, J. Malarria, Shape memory properties of highly textured Cu-Al-Ni-(Ti) alloys, Materials Science and Engineering A 536 (2012) 207-215.

- [15] W. H. Zou, H. Y. Peng, R. Wang, J. Gui, D. Z. Yang, Heating effects on fine structure of Cu-Al-Ni-Mn-Ti shape memory alloy, *Acta Metallurgica Materialia* 43 (1995) 8, 3009-3016.
- [16] J. Van Humbeeck, L. Delaey: A comparative review of the (Potential) Shape Memory Alloys, ESOMAT 1989 - 1st European Symposium on Martensitic Transformations in Science and Technology, Bochum, Germany, 1989., 15-26.
- [17] C. Segui, E. Cesari, Effect of Mn on Ageing of Cu-Al-Ni-Mn-B Alloys, *Journal de Physique IV France* 5 (1995) 187-191.
- [18] Z. Wang, X.F. Liu, J.X. Xie, Effect of γ_2 phase evaluation on mechanical properties of continuous columnar-grained Cu-Al-Ni alloy, *Materials Science and Engineering A* 532 (2012) 536-542.
- [19] W. M. Huang, Z. Ding, C. C. Wang, J. Wei, Y. Zhao, H. Purnawali, Shape memory materials, *Materials Today* 13 (2010) 54-61.
- [20] C. Lexcellent, *Shape-memory Alloys Handbook*, John Wiley&Sons, New York (2013).
- [21] C. Darjan, *Shape Memory Alloys*, Univerza v Ljubljani, Fakulteta za Matematiko in Fiziko, Odelek za Fiziko, 2007.
- [22] P. K. Kumar, D. C. Lagoudas, *Introduction to Shape Memory Alloys*, Springer Science & Business Media, LLC 2008.
- [23] URL: https://en.wikipedia.org/wiki/Shape-memory_alloy (05.01.2017.)
- [24] E. Patoor, D. C. Lagoudas, P. B. Entchev, L. C. Brinson, X. Gao, Shape memory alloys, Part I: General properties and modeling of single crystals, *Mechanics of Materials* 38 (2006) 391-429.
- [25] L. Sun, W. M. Huang, Z. Ding, Y. Zhao, C. C. Wang, H. Purnawali, C. Tang, Stimulus-responsive shape memory materials: A review, *Materials and Design* 33 (2012) 577-640.
- [26] D. Stoeckel, *The Shape Memory Effect – Phenomenon, Alloys and Applications*, Conference Proceedings: Shape Memory Alloys for Power Systems EPRI, 1995, 1-13.
- [27] G. Lojen, I. Anžel, A. Kneissl, A. Križman, E. Unterweger, B. Kosec, M. Bizjak, Microstructure of rapidly solidified Cu-Al-Ni shape memory alloy ribbons, *Journal of Materials Processing Tehnology* 162-163 (2005) 220-229.
- [28] W. M. Huang, C. L. Song, Y. Q. Fu, C. C. Wang, Y. Zhao, H. Purnawali, H. B. Lu, C. Tang, Z. Ding, J. L. Zhang, Shaping tissue with shape memory materials, *Advanced Drug Delivery Reviews* (2012), doi:10.1016/j.addr.2012.06.004
- [29] Z. Li, Z. Y. Pan, N. Tang, Y. B. Jiang, N. Liu, M. Fang, F. Zheng, Cu-Al-Ni-Mn shape memory alloy processed by mechanical alloying and powder metallurgy, *Materials Science and Engineering A* 417 (2006) 225-229.

- [30] Z. Xiao, Z. Li, M. Fang, S. Xiong, X. Sheng, M. Zhou, Effect of processing of mechanical alloying and powder metallurgy on microstructure and properties of Cu-Al-Ni-Mn alloy, *Materials Science and Engineering A* 488 (2008) 266-272.
- [31] X. M. Zhang, M. Liu, J. Fernandez, J. M. Guilemany, Effect of small precipitates on the two-way shape memory effect in Cu-Zn-Al alloys, *Materials and Design* 21 (2000) 557-559.
- [32] J. Fernandez, X. M. Zhang, J. M. Guilemany, A one-cycle training technique for copper-based shape memory alloys, *Journal of Materials Processing Technology* 139 (2003) 117-119.
- [33] A. C. Kneissl, E. Unterweger, M. Bruncko, G. Lojen, K. Mehrabi, H. Scherngell, Microstructure and properties of NiTi and CuAlNi shape memory alloys, *Journal of Metallurgy* 14 (2008) 89-100.
- [34] J. M. Jani, M. Leary, A. Subic and M. A. Gibson, A review of shape memory alloy research, applications and opportunities, *Materials and Design* 56 (2014) 1078-1113.
- [35] M. L. Castro, R. Romero, Transformation during continuous cooling of a β -Cu-22.72Al-3.55Be (at.%) alloy, *Scripta Materialia* 42 (2000) 157-161.
- [36] S. Montecinos, A. Cuniberti, A. Sepúlveda, Grain size and pseudoelastic behaviour of a Cu-Al-Be alloy, *Materials Characterization* 59 (2008) 117-123.
- [37] Z. G. Wei, H. Y. Peng, D. Z. Yang, C. Y. Chung, J. K. L. Lai, Reverse transformations in CuAlNiMnTi alloy at elevated temperatures, *Acta Materialia* 44, (1996) 3, 1189-1199.
- [38] C. Segui, E. Cesari, Effect of Mn on Ageing of Cu-Al-Ni-Mn-B Alloys, *Journal de Physique IV France* 5 (1995) 187-191.
- [39] N. M. Lohan, B. Pricop, L-G. Bujoreanu, N. Cimpoesu, Heating rate effects on reverse martensitic transformation in a Cu-Zn-Al shape memory alloy, *International Journal of Materials Research* 102 (2011) 11, 1345-1351.
- [40] V. Asanović, K. Delijić, N. Jauković, A study of transformations of β -phase in Cu-Zn-Al shape memory alloys, *Scripta Materialia* 58 (2008) 599-601.
- [41] M. Gojić, S. Kožuh, B. Kosec, I. Anžel, Properties and applications of shape memory alloys, IX Naučno – stručni simpozij „Metalni i nemetalni materijali“, Zenica, 2012.,13-23.
- [42] S. M. Tang, C. Y. Chung, W.G. Liu, Preparation of Cu-Al-Ni Shape Memory Alloys by Mechanical Alloying and Powder Metallurgy Method, *Journal of Materials Processing Tehnology* 63 (1997) 307-312.
- [43] C. E. Sobrero, P. La Roca, A. Roatta, R. E. Bolmaro, J. Malarría, Shape memory properties of highly textured Cu-Al-Ni-(Ti) alloys, *Materials Science and Engineering A* 536 (2012) 207-215.

- [44] W. H. Zou, H. Y. Peng, R. Wang, J. Gui, D. Z. Yang, Heating effects on fine structure of a Cu-Al-Ni-Mn-Ti shape memory alloy, *Acta Metallurgica Materialia* 43 (1995) 8, 3009-3016.
- [45] R. Gastien, C. E. Corbellani, M. Sade, F. C. Lovey, Thermodynamical aspects of martensitic transformations in CuAlNi single crystals, *Scripta Materialia* 50 (2004) 1103-1107.
- [46] R. Gastien, C. E. Corbellani, P. B. Bozzano, M. L. Sade, F. C. Lovey, Low temperature isothermal ageing in shape memory CuAlNi single crystals, *Journal of Alloys and Compounds* 495 (2010) 428-431.
- [47] G. Covarel, V. Pelosin, A. Rivière, Influence of annealings on CuAlNi martensite studied by internal friction, *Scripta Materialia* 46 (2002) 319-324.
- [48] U. Sari, I. Aksoy, Electron microscopy study of 2H and 18R martensites in Cu-11.92 wt% Al-3.78 wt% Ni shape memory alloy, *Journal of Alloys and Compounds* 417 (2006) 138-142.
- [49] A. Aydogdu, Y. Aydogdu, O. Adigüzel, Improvement of Hardness and Microstructure by Ageing in Shape Memory CuAlNi Alloys, *Journal de Physique IV France* 7 (1997) 311-316.
- [50] O. Adigüzel, Smart materials and influence of atom sizes on martensite microstructures in copper-based shape memory alloys, *Journal of Materials Processing Technology* 185 (2007) 120-124.
- [51] S. Vedantam, R. Abeyaratne, A Helmholtz free-energy function for a Cu-Al-Ni shape memory alloy, *International Journal of Non-Linear Mechanics* 40 (2005) 177-193.
- [52] D. Liu, H. Hashimoto, Electron microscopy study of martensite in Cu-11.2wt.% Al-3wt.%Ni, *Journal of Materials Science* 32 (1997) 1657-1663.
- [53] S. H. Chang, Influence of chemical composition on the damping characteristics of Cu-Al-Ni shape memory alloys, *Materials Chemistry and Physics* 125 (2011) 358-363.
- [54] S. W. Husain, P. C. Clapp, The effect of ageing on the fracture behavior of Cu-Al-Ni β phase alloys, *Metallurgical Transactions* 19A (1988) 1761-1766.
- [55] M. Gojić, S. Kožuh, I. Anžel, G. Lojen, I. Ivanić, B. Kosec, Microstructural and phase analysis of CuAlNi shape-memory alloy after continuous casting, *Materiali in tehnologije – Materials and Technology* 47 (2013) 2, 149-152.
- [56] H. Kato, Y. Yasuda, K. Sasaki, Thermodynamic assessment of the stabilization effect in deformed shape memory alloy martensite, *Acta Materialia* 59 (2011) 3955-3964.
- [57] Ş. Nevin Balo, N. Sel, Effects of thermal aging on transformation temperatures and some physical parameters of Cu-13.5wt.%Al-4wt.%Ni shape memory alloy, *Thermochimica Acta* 536 (2012) 1-5.

- [58] N. Zárubová, A. Gemperle, V. Novák, Initial stages of γ_2 precipitation in an aged Cu-Al-Ni shape memory alloy, *Materials Science and Engineering A222* (1997) 166-174.
- [59] J. L. L. Gama, C. C. Dantas, N. F. Quadros, R. A. S. Ferreira, Y. P. Yadava, Microstructure – Mechanical Property Relationship to Cooper Alloys with Shape Memory during Thermomechanical Treatments, *Metallurgical and Materials Transactions 37 A* (2006) 77-87.
- [60] Y-R. Cho, Y-H. Kim, T. D. Lee, Precipitation hardening and recrystallisation in Cu-4% to 7% Ni-3% Al alloys, *Journal of Materials Science* 26 (1991) 2879-2886.
- [61] A. Creuziger, W. C. Crone, Initial transformation around a notch tip in CuAlNi: Experiment and modeling, *Acta Materialia* 56 (2008) 518-526.
- [62] T. W. Duerig, J. Albrecht, G. H. Gessinger, A Shape Memory Alloy for High-Temperature Applications, *Journal of Metals* 12 (1982) 14-20.
- [63] I. Ivanić, M. Gojić, S. Kožuh, M. Rimac, O. Beganović, K. Begović, D. Čubela, Razvoj Cu slitina s prisjetljivosti oblika, *Conference Proceedings of Techno-Educa 2012.*, Zenica, BiH, 2012., 82-87.
- [64] G. Song, N. Ma, H.-N. Li, Applications of shape memory alloys in civil structures, *Engineering Structures* 28 (2006) 1266-1274.
- [65] R. Zarnetta, S. Kneip, Ch. Somsen, A. Ludwig, High-throughput characterization of mechanical properties of Ti-Ni-Cu shape memory thin films at elevated temperature, *Materials Science and Engineering A* 528 (2011) 6552-6557.
- [66] T. Shahrabi, S. Sanjabi, E. Saebnoori, Z. H. Barber, Extremely high pitting resistance of NiTi shape memory alloy thin film in simulated body fluids, *Materials Letters* 62 (2008) 2791-2794.
- [67] E. Stupnišek – Lisac, *Korozija i zaštita konstrukcijskih materijala*, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Zagreb, 2007.
- [68] A. Granić, *Inhibitori korozije bronce*, Diplomski rad, Sveučilište u Zagrebu, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Zagreb, 2009.
- [69] I. Esih, Z. Dugi, *Tehnologija zaštite od korozije*, Školska knjiga, Zagreb, 1990.
- [70] K. Dobrić, *Utjecaj pH otopine natrijeva klorida na korozijsko ponašanje CuAlNi legure*, Diplomski rad, Kemijsko – tehnološki fakultet, Split, 2016.
- [71] T. Filetin, *pregled razvoja i primjene suvremenih materijala*, Hrvatsko društvo za materijale i tribologiju, Zagreb, (2000).
- [72] S. Martinez, I. Štern, *Korozija i zaštita – eksperimentalne metode*, Hinus, Zagreb, 1999.

- [73] D. Čudina, Utjecaj koncentracije kloridnih iona na korozijsko ponašanje CuAlNi legure, Diplomski rad, Kemijsko – tehnološki fakultet, Split, 2016.
- [74] G. Bianchi, G. Fiori, P. Longhi, F. Mazza, “Horse Shoe” Corrosion of Copper Alloys in Flowing Sea Water: Mechanism, and Possibility of Cathodic Protection of Condenser Tubes in Power Stations, *Corrosion* 34 (1978) 396-406.
- [75] D. D. Macdonald, B. C. Syrett, S. S. Wing, The corrosion of copper-nickel alloys 706 and 715 in flowing sea water. I – Effects of oxygen, *Corrosion* 34 (1977) 289-301.
- [76] W. A. Badawy, R. M. El-Sherif, H. Shehata, Electrochemical stability of Cu-10Al-5Ni alloy in chloride – sulphate electrolytes, *Electrochimica Acta* 54 (2009) 4501- 4505.
- [77] 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, *Journal of Alloys and Compounds* 509 (2011) 9782-9790.
- [78] S. N. Saud, E. Hamzah, T. Abubakar, H. R. Bakhsheshi-Rad, Microstructure and corrosion behavior of Cu-Al-Ni shape memory alloys with Ag nanoparticles, *Materials and Corrosion* 66 (2015) 527-534.
- [79] D. B. Murphy, *Fundamentals of light microscopy and electronic imaging*, John Wiley and Sons, Inc., SAD, 2001.
- [80] URL: <http://www.msm.cam.ac.uk/teaching/partIA/courseC.php> (20.05.2013.)
- [81] URL: <http://www.enciklopedija.hr/natuknica.aspx?id=40775> (30.12.2016.)
- [82] URL: <http://e-skola.biol.pmf.unizg.hr/odgovori132.htm> (15.11.2016.)
- [83] L. Šimeg, Primjena elektronske mikroskopije u karakterizaciji prirodnih materijala, Završni rad, Fakultet strojarstva i brodogradnje, Zagreb, 2014.
- [84] http://www.charfac.umn.edu/sem_primer.pdf (28.12.2016.)
- [85] <https://www.hzdr.de/db/Cms?pNid=67> (28.12.2016.)
- [86] S. Kožuh, Utjecaj toplinske obrade na svojstva i mikrostrukturu zavarenog austenitnog nehrđajućeg čelika, Doktorski rad, Metalurški fakultet, Sisak, 2008.
- [87] <http://www.enciklopedija.hr/Natuknica.aspx?ID=17657> (28.12.2016.)
- [88] ASM Handbook, *Metallography and Microstructures*, Volume 9, USA, 2004.
- [89] T. Matković, P. Matković, *Fizikalna metalurgija I*, skripta, Sisak, 2009., URL: <http://www.simet.unizg.hr/hr/nastava/predavanja/preddiplomski-sveucilisni-studij-metalurgija/2-godina-preddiplomskog/Fizikalna%20metalurgija%20I.pdf/view> (20.10.2013.)
- [90] <http://glossary.periodni.com/rjecnik.php?hr=rendgenska+kristalografija> (5.1.2017.)
- [91] J. Macan, Magistarski rad, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije Sveučilišta u Zagrebu, Zagreb, 2002.

- [92] M. Gojić, S. Kožuh, I. Ivanić, I. Anžel, B. Kosec, Properties of Cu-Al-Ni shape memory alloys, Peti međunarodni naučni skup, Savremeni materijali 2012, Banja Luka, July 5-7, 2012., 157-166.
- [93] M. Bizjak, B. Karpe, B. Kosec, A. Nagode, G. Brovč, M. Gojić, Device for in-situ detection of microstructural transformations, Proceedings of 10th Scientific - Research Symposium with International Participation METALLIC AND NONMETALLIC MATERIALS production – properties – application, Bugojno, April 24-25, 2014., 141-147.
- [94] M. Bizjak, L. Kosec, B. Kosec, I. Anžel, The characterization of phase transformations in rapidly solidified Al-Fe and Cu-Fe alloys through measurements of the electrical resistance and DSC, Metalurgija 45 (2016) 4, 281-286.
- [95] T. Holjevac Grgurić, Modificiranje i stabilnost plastomernih mješavina sa stiren-eten/butilen-stiren blok kopolimerom, Disertacija, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Zagreb, 2006.
- [96] M. Franz, Mehanička svojstva materijala, Fakultet strojarstva i brodogradnje, Zagreb, 1998.
- [97] M. Stern, A. L. Geary, Electrochemical polarization – a theoretical analysis of the shape of polarization curve, Journal of the Electrochemical Society 104 (1957) 56.
- [98] O.M. Bockris, A. K. N. Reddy, Modern Electrochemistry, Vol. 2, Plenum Press, New York, 1970.
- [99] D. Landolt, Introduction to Surface Reactions: Electrochemical Basis of Corrosion, P. Marcus, J. Oudar (ur.) Corrosion Mechanisms in Theory and Practice, Marcel Dekker, New York, 1995.
- [100] PAR, Application Note CORR-4, Electrochemistry and Corrosion Overview and Techniques, (2000) 1-11.
- [101] J. Ross Macdonald, Impedance Spectroscopy, John Wiley and Sons, USA, 1987.
- [102] URL: <http://www.gamry.com/assets/Application-Notes/Basics-of-EIS.pdf> (5.12.2016.)
- [103] G. Lojen, A. C. Kneissl, M. Gojić, R. Rebeka, M. Čolić, I. Anžel, Continuous casting of Cu-Al-Ni shape memory alloys, Livarski vestnik 57 (2010) 4, 172-193.
- [104] V. Recarte, J. I. Pérez-Landazábal, P. P. Rodríguez, E. H. Bocanegra, M. L. Nó, J. San Juan, Thermodynamics of thermally induced martensitic transformations in Cu-Al-Ni shape memory alloys, Acta Materialia 52 (2004), 3941-3948.
- [105] U. Sari, I. Aksoy, Micro-structural analysis of self-accommodating martensites in Cu–11.92 wt%Al–3.78 wt%Ni shape memory alloy, Journal of Materials Processing Technology 195 (2008), 72-76.

- [106] 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, Proceedings of Conference Metallic and Nonmetallic Materials production- properties-application, Univerzity of Zenica, Bugojno, April 24-25, 2014., 109-116.
- [107] H. Morawiec, J. Lelaćko, D. Stróz, M. Gigla, Structure and properties of melt-spun Cu-Al-Ni shape memory alloys, Materials Science and Engineering A 273-275 (1999) 708-712.
- [108] J. L. Pelegrina, R. Romero, Calorimetry in Cu-Zn-Al alloys under different structural and microstructural conditions, Materials Science and Engineering A 282 (2000) 16-22.
- [109] N. Suresh, U. Ramamurty, Aging responds and its effects on the functional properties of Cu-Al-Ni shape memory alloys, Journal of Alloys and Compounds 449 (2008) 113-118.
- [110] G. Lojen, M. Gojić, I. Anžel, Continuously cast Cu-Al-Ni shape memory alloy – Properties in as-cast condition, Journal of Alloys and Compounds 580 (2013) 497-505.
- [111] I. Ivanić, M. Gojić, S. Kožuh, B. Kosec, Microstructural analysis of CuAlNiMn shape-memory alloy before and after the tensile testing, Materiali in tehnologije 48 (2014) 5, 713-718.
- [112] G. N. Sure, L. C. Brown, The mechanical properties of grain refined-CuAlNi strain-memory alloys, Metallurgical Transactions 15A (1984) 1613-1621.
- [113] Y. Sutou, T. Omori, R. Kainuma, N. Ono, K. Ishida, Enhancement of superelasticity in Cu-Al-Mn-Ni shape-memory alloys by texture control, Metallurgical and Materials Transactions A 33 (2002) 2817-2824.
- [114] U. Sari, Influences of 2.5wt% Mn addition on the microstructure and mechanical properties of Cu-Al-Ni shape memory alloys, International Journal of Minerals, Metallurgy and Materials 17 (2010) 2, 192-198
- [115] I. Ivanić, M. Gojić, S. Kožuh, Slitine s prisjetljivosti oblika (II. dio): podjela, proizvodnja i primjena, Kemija u industriji 63 (2014) (9-10) 331-341.
- [116] W. A. Badawy, M. M. El-Rabee, N. H. Helal, H. Nady, Effect of Ni content on the electrochemical behavior of Cu-Al-Ni alloys in chloride free solutions, Electrochimica Acta 56 (2010) 3603–3608.
- [117] W. A. Badawy, K. M. Ismail, A. M. Fathi, Corrosion control of Cu–Ni alloys in neutral chloride solutions by amino acids, Electrochimica Acta 51 (2006) 4182-4189.
- [118] S. S. Rosatto, P. L. Cabot, P. T. A Sumodjo, A. V. Benedetti, Electrochemical studies of copper–aluminum–silver alloys in 0.5 M H₂SO₄, Electrochimica Acta 46 (2001) 1043-1051.
- [119] L. Vrsalović, S. Kožuh, I. Ivanić, S. Gudić, B. Kosec, M. Gojić, Corrosion behavior of CuAlNi alloy in NaCl solution after casting and tempering, Proceedings of 22th International

conference of materials protection and industrial finish, Hrvatsko društvo za zaštitu materijala, Zagreb, Croatia, April 20, 2016., 9-18.

[120] M. Šoš, Ispitivanje korozijskog ponašanja CuAlNi legure u 0.9% NaCl otopini, Diplomski rad, Sveučilište u Splitu, Kemijsko-tehnološki fakultet, Split, 2014.

[121] J. M. Gomez de Salazar, A. Soria, M. I. Barrena, Corrosion behaviour of Cu based shape memory alloys, diffusion bonded, *Journal of Alloys and Compounds* 387 (2005) 109114.

[122] A. V. Benedetti, P. T. A. Sumodjo, K. Nobe, P. L. Cabot, W. G. Proud, Electrochemical studies of copper, copper-aluminium and copper-aluminium-silver alloys: impedance results in 0.5 M NaCl, *Electrochimica Acta* 40 (1995) 2657-2668.

[123] G. Kear, B. D. Barker, F. C. Walsh, Electrochemical corrosion of unalloyed copper in chloride media—a critical review, *Corrosion Science* 46 (2004) 109-135.

[124] W. A. Badawy, K. M. Ismail, A. M. Fathi, Effect of Ni content on the corrosion behavior of Cu-Ni alloys in neutral chloride solutions, *Electrochimica Acta* 50 (2005) 3603-3608.

[125] E. Sherif, S. M. Park, Inhibition of copper corrosion in acidic pickling solutions by N-phenyl-1 4-phenylenediamine, *Electrochimica Acta* 51 (2006) 4665-4673.

[126] I. D. Raistrick, J. R. Macdonald, D. R. Franceschetti, in: J. R. Macdonald (Ed.), *Impedance Spectroscopy*, J. Wiley & Sons, New York, 1987.

[127] J. Hitzig, J. Titz, K. Jutner, W. J. Lorenz, E. Schmidt, Frequency response analysis of the Ag/Ag⁺ system: a partially active electrode approach, *Electrochimica Acta* 29 (1984) 287-296.

[128] Z. Stoyanov, Impedance modelling and data processing: structural and parametrical estimation, *Electrochimica Acta* 35 (1990) 1493-1499.

ŽIVOTOPIS

Ivana Ivanić rođena je 8. veljače 1985. godine u Novoj Gradiški, Republika Hrvatska. Završila je Opću Gimnaziju u Novoj Gradiški 2003. godine, te upisala Metalurški fakultet akademske godine 2003./2004. Diplomirala je 11. siječnja 2011. godine na temi „Određivanje faznih transformacija čelika mikrolegiranog niobijem“ pod mentorstvom doc. dr. sc. Stojke Rešković. Poslijediplomski doktorski studij metalurgije upisala je 27. siječnja 2011. godine.

U razdoblju od 22. kolovoza 2011. godine do 7. svibnja 2012. godine bila je zaposlena u tvrtki SELK d.o.o. u Kutini na mjestu inženjera procesne tehnike.

Od 8. svibnja 2012. godine zaposlenica je Metalurškog fakulteta u svojstvu znanstvenog novaka-asistenta na projektu financiranom od strane MZOS pod nazivom: „Utjecaj visokotemperaturnih procesa na svojstva visokolegiranih čelika“ (2007.-2013.) čiji je voditelj prof. dr. sc. Mirko Gojić.

Od 1. srpnja 2015. godine suradnica je na projektu odobrenom od Hrvatske zaklade za znanost „Dizajniranje mikrostrukture i funkcionalnih svojstava legura s prisjetljivosti oblika na bazi bakra“ (IP-2014-09-3405), voditelja prof. dr. sc. Mirka Gojića.

Od akademske godine 2012./2013. povjerene su joj vježbe iz kolegija Fizika 1 i Fizika 2, od akademske godine 2014./2015. seminar iz kolegija Osnove industrijske proizvodnje, a od akademske godine 2016./2017. vježbe i seminar iz kolegija Fizikalna metalurgija 1 i Znanost o metarijalima, te vježbe iz kolegija Fizikalna metalurgija 2.

Kao suradnik sudjelovala je na dva projekta „Utjecaj visokotemperaturnih procesa na svojstva visokolegiranih čelika“ (124-1241565-1544) financiran od strane Ministarstva znanosti, obrazovanja i športa (2007.-2013.), te „Dizajniranje mikrostrukture i funkcionalnih svojstava legura s prisjetljivosti oblika na bazi bakra“ (IP-2014-09-3405) financiran iz Hrvatske zaklade za znanost (2015.-2019.). Također, bila je suradnik na četiri potpore Sveučilišta u Zagrebu („Razvoj legura na bazi bakra sa svojstvom prisjetljivosti oblika“ (15.10.2013.-30.06.2014.); „Izrada i karakterizacija legura s efektom memorije oblika“ (15.08.-31.12.2014.); „Ispitivanje legura s efektom memorije oblika u lijevanom stanju“ (26.05.-31.12.2015.) i „Toplinska obrada metalnih materijala“ (17.06.2016.-31.12.2016.)).

U okviru znanstveno-istraživačkog rada objavila je sedam (7) radova u časopisima i osamnaest (18) radova u zbornicima radova s domaćih i međunarodnih konferencija.

BIOGRAPHY

Ivana Ivanić was born on February 8, 1985 in Nova Gradiška, Republic of Croatia. She completed secondary education (Gymnasium) in Nova Gradiška in 2003, and enrolled in the Faculty of Metallurgy of the University of Zagreb, 2003/2004 academic year. She graduated on January 11, 2011 earning a Master of Engineering degree on the subject entitled Determination of Phase Transformation of Niobium Microalloyed Steel under the mentorship of Assoc. Prof. Stoja Rešković.

She started attending a postgraduate (PhD) study programme in metallurgy at the University of Zagreb, Faculty of Metallurgy, in 2011.

From August 8, 2011 until May 7, 2012 she worked at SELK Ltd. in Kutina as Process Technology Engineer.

Since May 8, 2012, she has been working at the University of Zagreb, Faculty of Metallurgy, serving as Scientific Assistant on a project financed by the Ministry of Science, Education and Sports called The Influence of High-Temperature Processes on the Properties of High-Alloyed Steel (2007-2013) which project leader was Full Professor Mirko Gojić.

Since July 1, 2015, she is a collaborator at the project approved by the Croatian Science Foundation entitled Design of Microstructure and Functional Properties of Cu – based Shape Memory Alloys (IP-2014-09-3405), by project leader Full Professor Mirko Gojić.

Since the 2012/2013 academic year she has held exercises in the courses Physics 1 and Physics 2, since 2014/2015 she has held seminars in the course Basics of Industrial Production, and since 2016/2017 she has held exercises and seminars in the courses Physical Metallurgy 1 and Science of Materials, and exercises in the course Physical Metallurgy 2.

She was a collaborator on two projects “The influence of high-temperature process on the properties of stainless steel” (124-1241565-1544) financed by the Ministry of Science, Education and Sports (2007-2013), and “Designing of Microstructure and Functional Properties of Cu Based Shape Memory Alloys” (IP-2014-09-3405), (2015-2019) financed by the Croatian Science Foundation. Also, she was an associate in four supports of the University of Zagreb (“The development of Cu-based shape memory alloys” (15.10.2013-30.06.2014), “Preparation and characterisation of shape memory alloys” (15.08.-31.12.2014) “Examination of shape memory alloys in the as-cast state” (May 26 to December 31, 2015) and “Heat treatment of metallic materials” (17.06.2016-31.12.2016)).

In the context of scientific research she published seven (7) articles in journals and eighteen (18) articles in the proceedings of national and international conferences.

POPIS OBJAVLJENIH RADOVA

Radovi objavljeni u časopisu

1. M. Gojić, S. Kožuh, I. Anžel, G. Lojen, **I. Ivanić**, B. Kosec, Microstructural and phase analysis of CuAlNi shape memory alloy after continuous casting, *Materiali in tehnologije-Materials and Technology* 47 (2013) 149-152.
2. **I. Ivanić**, M. Gojić, I. Anžel, S. Kožuh, M. Rimac, O. Beganović, K. Begović, B. Kosec, Mikrostruktura i svojstva lijevanih slitina CuAlNi i CuAlNiMn s prisjetljivosti oblika, *Ljevarstvo: glasilo Hrvatskog udruženja za ljevarstvo* 55 (2013), 3-4, 79-85.
3. S. Kožuh, M. Gojić, **I. Ivanić**, B. Kosec, Microstructure of welded austenitic stainless steel after annealing at 900 °C, *Zavarivanje i zavarene konstrukcije* 58 (2013), 4, 149-156.
4. **I. Ivanić**, M. Gojić, S. Kožuh, B. Kosec, Microstructural analysis of CuAlNiMn shape-memory alloy before and after the tensile testing, *Materiali in tehnologije* 48 (2014), 5; 713-718.
5. **I. Ivanić**, M. Gojić, S. Kožuh, Slitine s prisjetljivosti oblika (I. dio): najznačajnija svojstva, *Kemija u industriji* 63 (2014), 9-10; 323-330.
6. **I. Ivanić**, M. Gojić, S. Kožuh, Slitine s prisjetljivosti oblika (II. dio): podjela, proizvodnja i primjena, *Kemija u industriji* 63 (2014), 9-10; 331-344.
7. **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, *Engineering Failure Analysis* 77 (2017) 85-92.

Radovi objavljeni u Zbornicima radova

1. M. Gojić, S. Kožuh, I. Anžel, G. Lojen, **I. Ivanić**, B. Kosec, Microstructure of CuAlNi shape memory alloy after continuous casting, *Proceedings of 17th Symposium Croatian Society for Materials and Tribology, MATRIB'12, Croatian Society for Materials and Tribology, Dublin Institute of Technology, Institute of Materials and Machine Mechanics Slovak Academy of Science, Vela Luka-Korčula, June 20-22, 2012*, 84-92.
2. S. Kožuh, M. Gojić, **I. Ivanić**, B. Kosec, Microstructure of welded austenitic stainless steel after annealing at 900 °C, *Proceedings of the papers Welding 2012.&NDT 2012.*, Društvo za unapređenje zavarivanja u Srbiji i Srpsko društvo za ispitivanje bez razaranja, Divčibare, October 5-8, 2012, 1-9.

3. **I. Ivanić**, M. Gojić, S. Kožuh, M. Rimac, O. Beganović, K. Begović, D. Ćubela, Razvoj Cu-slitina s prisjetljivosti oblika, Zbornik radova TECHNO-EDUCA 2012, Centar za inovativnost i poduzetništvo, Univerzitet u Zenici, 7.-8. 11. 2012., 82-87.
4. M. Gojić, S. Kožuh, **I. Ivanić**, I. Anžel, B. Kosec, Properties of Cu-Al-Ni shape memory alloys, Contemporary Materials, Academy of Sciences and Arts of the Republic of Srpska, Banja Luka, 2013, 157-166.
5. **I. Ivanić**, M. Gojić, S. Kožuh, L. Vrsalović, S. Gudić, Comparison of Corrosion Parameters for CuAlNi Alloy in Various Heat Treated States, 45th International October Conference IOC 2013, University of Belgrade Technical Faculty in Bor, Bor, October 16-19, 2013, 848-851.
6. **I. Ivanić**, M. Gojić, I. Anžel, S. Kožuh, M. Rimac, O. Beganović, K. Begović, B. Kosec, Microstructure and properties of casted CuAlNi and CuAlNiMn shape memory alloys, Proceedings Book 13th International Foundrymen Conference, University of Zagreb Faculty of Metallurgy, Opatija, May 16-17, 2013, 153-162.
7. M. Gojić, **I. Ivanić**, S. Kožuh, M. Rimac, O. Beganović, K. Begović, B. Kosec, The influence quenching and tempering on properties of Cu-Al-Ni shape memory alloy, Metallic and Nonmetallic Materials: production-properties-application, Univesity of Zenica, Zenica, April 24-25, 2014, 109-116.
8. **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, Proceedings Book of 14th International Foundrymen Conference, University of Zagreb Faculty of Metallurgy, Opatija, May 15-16, 2014, 1-8.
9. B. Karpe, M. Bizjak, S. Kožuh, M. Gojić, **I. Ivanić**, G. Brovč, Cu-Fe-Ni-P contact materials produced by continuous casting or powder metallurgy route, Proceedings Book of 14th International Foundrymen Conference, University of Zagreb Faculty of Metallurgy, Opatija, May 15-16, 2014, 1-7.
10. M. Gojić, L. Vrsalović, S. Gudić, S. Kožuh, **I. Ivanić**, B. Kosec, Effect of electrolyte temperature on corrosion behaviour of CuAlNi alloy in 0.9% NaCl solution, Proceedings the 47th International October Conference on Mining and Metallurgy IOC 2015, Mining and Metallurgy Institute Bor, Technical Faculty Bor University of Belgrade, Bor-Serbia, October 4-6, 2015, 363-368.
11. M. Gojić, S. Kožuh, **I. Ivanić**, T. Holjevac Grgurić, R. Pezer, I. Anžel, B. Kosec, M. Bizjak, L. Vrsalović, D. Živković, Analysis of Cu-Al-Mn shape memory alloys after casting in moulds, Proceedings of 11th Scientific - Research Symposium with

- International Participation Metallic and Nonmetallic Materials, University of Zenica, Zenica, BiH, April 21-22, 2016., 61-66.
12. 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, Proceedings of 11th Scientific - Research Symposium with International Participation Metallic and Nonmetallic Materials, University of Zenica, Zenica, BiH, April 21-22, 2016., 83-90.
 13. M. Gojić, S. Kožuh, **I. Ivanić**, R. Pezer, I. Jandrić, G. Lojen, B. Kosec, I. Anžel, Mechanical properties of Cu-Al-Mn shape memory alloy, Proceedings of International conference MATRIB 2016, Croatian Society for Materials and Tribology, Vela Luka, Croatia, June 23-25, 2016, 110-115.
 14. **I. Ivanić**, S. Kožuh, L. Vrsalović, S. Gudić, B. Kosec, I. Anžel, M. Gojić, Corrosion and microstructural analysis of CuAlNi shape memory alloy in 0.9 % NaCl solution before and after heat treatment, Proceedings of International Conference XVIII YuCorr, Serbian Society of Corrosion and Materials Protection, Tara Mountain, Serbia, April 12-15, 2016, 226-233.
 15. S. Kožuh, **I. Ivanić**, M. Bizjak, B. Kosec, T. Holjevac Grgurić, I. Bogeljić, M. Gojić, Microstructure of Cu-Al-Mn shape memory ribbons casted by melt spinner, Proceedings Book of 15th International Foundrymen Conference, University of Zagreb Faculty of Metallurgy, Opatija, Croatia, May 11-13, 2016, 140-150.
 16. L. Vrsalović, S. Kožuh, **I. Ivanić**, S. Gudić, B. Kosec, M. Gojić, Corrosion behavior of CuAlNi alloy in NaCl solution after casting and tempering, Proceedings of 22th International conference of materials protection and industrial finish, Hrvatsko društvo za zaštitu materijala, Zagreb, Croatia, April 20, 2016, 9-18.
 17. **I. Ivanić**, S. Kožuh, M. Bizjak, B. Kosec, T. Holjevac Grgurić, M. Gojić, Influence of annealing at 900 °C on microstructure of Cu-Al-Mn shape memory ribbons, Proceedings Book of ETIKUM 2016, Faculty of Technical Science, Novi Sad, Serbia, June 23-25, 2016, 1-4.
 18. B. Karpe, M. Krivec, A. Nagode, K. Sirok, M. Gojić, K. Kern, **I. Ivanić**, M. Soković, M. Bizjak, B. Kosec, Restoration and conservation of I. World War rifles, Proceedings Book of ETIKUM 2016, Faculty of Technical Science, Novi Sad, Serbia, June 23-25, 2016, 169-172.