

# Utjecaj sadržaja cirkonija i toplinske obrade na mikrostrukturu i tvrdoću Cu-Al-Mn-Zr legure s prisjetljivosti oblika

---

Orašćanin, Semir

Master's thesis / Diplomski rad

2021

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:115:281643>

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

Download date / Datum preuzimanja: **2025-03-19**



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  
METALUŠKI FAKULTET

Semir Oraščanin

DIPLOMSKI RAD

Sisak, rujan 2021.

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU  
METALURŠKI FAKULTET

Semir Oraščanin

UTJECAJ SADRŽAJA CIRKONIJA I TOPLINSKE OBRADU NA MIKROSTRUKTURU I  
TVRDOĆU Cu-Al-Mn-Zr LEGURE S PRISJETLJIVOSTI OBLIKA

DIPLOMSKI RAD

Mentor: prof. dr. sc. Stjepan Kožuh

Komentor: doc. dr. sc. Ivana Ivanić

Članovi ispitnog povjerenstva:

Prof. dr. sc. Mirko Gojić – predsjednik

Prof. dr. sc. Stjepan Kožuh - član

Doc. dr. sc. Ivana Ivanić – članica

Prof. dr. sc. Zoran Glavaš - član

Izv.prof. dr. sc. Ljerka Slokar Benić - članica

Doc. dr. sc. Ivan Jandrlić – Zamjenski član

Sisak, rujan 2021.



SVEUČILIŠTE U ZAGREBU  
METALURŠKI FAKULTET

UNIVERSITY OF ZAGREB  
FACULTY OF METALLURGY

IME: Semir

PREZIME: Orašćanin

MATIČNI  
BROJ: M-86/18

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

## IZJAVU O IZVORNOSTI

Izjavljujem da je moj diplomski rad pod naslovom:

UTJECAJ SADRŽAJA CIRKONIJA I TOPLINSKE OBRADJE NA MIKROSTRUKTURU I  
TVRDOĆU Cu-Al-Mn-Zr LEGURE S PRISJETLJIVOSTI OBLIKA

---

---

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

Sisak, \_\_\_\_\_

\_\_\_\_\_  
(vlastoručni potpis)

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



## ZAHVALA:

Zahvljujem se svojoj obitelji na konstantnoj podršci tijekom studiranja. Također zahvaljujem se svojim mentorima prof. dr. sc. Stjepanu Kožuhu i doc. dr. sc. Ivani Ivanić na uloženom vremenu i trudu, te korisnim savjetima prilikom izrade ovog rada.

## SADRŽAJ:

1. UVOD .....	1
2. TEORIJSKI DIO .....	2
2.1. Pregled povijesnog razvoja legura s prisjetljivosti oblika .....	2
2.2. Legure s prisjetljivosti oblika .....	3
2.2.1. Termoelastično (mehaničko) ponašanje legura s prisjetljivosti oblika.....	3
2.2.2. Martenzitna transformacija.....	4
2.2.3. Martenzitna transformacija promatrana s mikroskopskog stajališta .....	7
2.2.4. Martenzitna transformacija promatrana s makroskopskog stajališta .....	10
2.3. Efekt materijala s prisjetljivosti oblika.....	11
2.3.1. Jednosmjerni efekt povratka materijala u prvobitan položaj .....	12
2.3.2. Dvosmjerni efekt povratka materijala u prvobitan položaj .....	13
2.3.3. Superelastičnost i pseudoelastičnost.....	13
2.4. Podjela legura s prisjetljivosti oblika .....	16
2.4.1. Legura Nitinol (NiTi) .....	18
2.4.2. Legure na osnovi bakra .....	20
2.4.3. Legura CuAlMn .....	22
2.4.4. Legure CuAlMnZn .....	24
2.4.5. Legure na osnovi željeza .....	28
2.4.6. Beta titan legure.....	28
2.5. Načini proizvodnje legura s prisjetljivosti oblika.....	29
2.6. Upotreba legura s prisjetljivosti oblika.....	30
2.6.1. Upotreba legura s prisjetljivosti oblika u biomedicini.....	30
2.6.2. Primjena u metalnoj industriji .....	32
3. EKSPERIMENTALNI DIO.....	33
3.1. Taljenje i lijevanje Cu-Al-Mn-Zr legure u laboratorijskoj elektrolyčnoj peći .....	33
3.2. Toplinska obrada .....	35
3.3. Metalografska priprema .....	36
3.4. Optička i pretražna elektronska mikroskopija.....	38

3.5.Mjerenje mikrotvrdoće .....	40
4.REZULTATI I RASPRAVA .....	42
4.1.Rezultati optičke mikroskopije prije i nakon toplinske obrade .....	42
4.2. Rezultati pretražne elektronske mikroskopije .....	53
4.3. Rezultati ispitivanja mikrotvrdoće .....	64
5.ZAKLJUČAK .....	67
LITERATURA.....	68
ŽIVOTOPIS .....	71

## SAŽETAK

### UTJECAJ SADRŽAJA CIRKONIJA I TOPLINSKE OBRADJE NA MIKROSTRUKTURU I TVRDOĆU Cu-Al-Mn-Zr LEGURE S PRISJETLJIVOSTI OBLIKA

U ovom radu su predstavljeni rezultati učinka toplinske obrade na mikrostrukturu i mikrotvrdoću legura Cu-8.5Al-10Mn- (0.25-1) Zr. Ingoti (promjera 8 mm i duljine 15 mm) dobiveni su postupkom taljenja i lijevanja. Proizvodnja ispitivanih legura izvodila se u laboratorijskoj elektro-lučnoj peći. Taljenje se odvijalo električnim lukom u vodom hlađenom bakrenom kalupu koji se ujedno koristio i kao kalup za lijevanje uzorka. Uzorci su analizirani u lijevanom stanju nakon toplinske obrade 900 °C/ 15 min / voda. Mikrostrukturalna analiza provedena je optičkim mikroskopom (OM), skenirajućim elektronskim mikroskopom (SEM) koji je opremljen uređajem za energetski disperzijsku spektroskopiju (EDS). Preliminarna analiza rezultata optičke mikroskopije ispitivanih legura potvrdila je da se mikrostruktura sastojala od martenzita samo u leguri Cu-8.5Al-10Mn-0.25Zr i u lijevanom i u toplinski obrađenom stanju. SEM analiza je pokazala početak stvaranja martenzita na pojedinim mjestima u svim ispitivanim legurama u lijevanom i toplinski obrađenom stanju. Mjerenje mikrotvrdoće izvedeno je Vickersovom metodom. Vrijednosti mikrotvrdoće legura Cu-8.5Al-10Mn-(0.25-1) Zr bile su do 215.8 HV1 nakon lijevanja i do 224,5 HV1 nakon toplinske obrade.

## ABSTRACT

### INFLUENCE OF ZIRCONIUM CONTENT AND HEAT TREATMENT ON THE MICROSTRUCTURE AND HARDNESS OF Cu-Al-Mn-Zr ALLOYS WITH SHAPE MEMORY

In this work, the results of the effect of heat treatment on the microstructure and microhardness of Cu-8.5Al-10Mn- (0.25-1) Zr alloys are presented. Ingots (diameter 8 mm and length 15 mm) were obtained by melting and casting. The production of the tested alloys was performed in a laboratory electric arc furnace. Melting was performed with electric arc in a water-cooled copper mold which was also used as a mold for casting the sample. Samples were analyzed in the cast state after heat treatment at 900 °C / 15 min / water. Microstructural analysis was performed by optical microscope (OM), scanning electron microscope (SEM) equipped with an energy dispersive spectroscopy (EDS) device. Preliminary analysis of the optical microscopy of the examined alloys confirmed that the microstructure consisted of martensite only in the Cu-8.5Al-10Mn-0.25Zr alloy in both cast and heat-treated states. SEM analysis showed the beginning of the formation of martensite in some places in all tested alloys in the cast and heat-treated state. The measurement of microhardness was performed by the Vickers method. The microhardness values of Cu-8.5Al-10Mn-(0.25-1) Zr alloys were up to 215.8 HV1 after casting and up to 224.5 HV1 after heat treatment.

## 1. UVOD

Svojim odličnim svojstvima legure s prisjetljivosti oblika privukle su veliku pažnju kod inženjera kao i posebnu inspiraciju za njihovim istraživanjem još od vremena kada su tek otkrivene prije 60 – ak godina. Legure s prisjetljivosti oblika imaju mogućnost lijevanja i sinteriranja u bilo koji oblik, te imaju mogućnost valjanja, deformiranja, rezanja te zavarivanja. Također su poznate po dobrom provođenju topline i struje te duktilnosti. Direktna posljedica ovisnosti ovih legura o temperaturi daje karakterističan efekt prisjetljivosti oblika. Legure s prisjetljivosti oblika imaju mogućnost oporavka odnosno povratka u prvobitan oblik nakon plastične deformacije, što je uzrokovano promjenom temperature koje se mijenja prilikom zagrijavanja ili hlađenja [1].

Legure s prisjetljivosti oblika posjeduju određena svojstva kao što su visok kapacitet prigušenja vibracija, zatim dobra biokompatibilnost, kemijska otpornost te svojstvo pseudoelastičnosti ili superelastičnosti. Navedena svojstva su privukla veliku pažnju zbog visokog potencijala primjene legura s prisjetljivosti oblika [2].

Sama primjena i važnost ove vrste materijala koji imaju prisjetljivost oblika nisu imali velik značaj sve dok William Buehler i Frederick Wang nisu ustanovili da postoji efekt prisjetljivosti oblika na leguri nikal – titan (nitinol) 1962. godine [3].

Povećana potreba za legurama s prisjetljivosti oblika u inženjerstvu, različitim granama industrije, biomedicini, modi te aeronautici rezultat je otkrivanja efekta prisjetljivosti oblika. Najzastupljenije legure s prisjetljivosti oblika su one na osnovi bakra i željeza poput FeMnSi, CuZnAl i CuAlNi iz razloga što su komercijalno najpristupačnije te su jeftinije od ostalih. Uz navedene prednosti, nedostaci legura čija je osnova temeljena na željezu i bakru poput nestabilnosti, nepraktičnosti i lošijih termomehaničkih svojstava dovode do manje zastupljenosti, pa se najčešće koriste legure s prisjetljivosti oblika na bazi NiTi [3].

Materijali s prisjetljivosti oblika su dobili naziv po tome jer se „prisjećaju“ odnosno „pamte“ termomehaničke postupke obrade kojima su bili izloženi. Geometrijski oblici koji su bili na visokoj odnosno niskoj temperaturi sadrže dva stanja koja se „pamte“. Takav način prisjećanja razvija se na način „treniranja“ materijala. Samo „treniranje“ provodi se tako da se ponavlja isto termodinamičko naprezanje i to u obliku postavljenog naprezanja ili deformacije odnosno temperature. Prisjetljivost oblika nastaje zbog fazne transformacije austenita u martenzit [4].

Legure s prisjetljivosti oblika na osnovi bakra pokazuju bolja svojstva u odnosu na legure na osnovi željeza, no opet s druge strane imaju lošija svojstva u usporedbi s legurama poput nitinola, pa se legure na osnovi bakra istražuju prvenstveno zbog jeftinije i lakše proizvodnje pogotovo prilikom korištenja tehnika lijevanja i metalurgije praha. Poznato je da legure s prisjetljivosti oblika koje se baziraju na bakru imaju jako široko područje temperaturne transformacije, malu histerezu, velik superelastični efekt te visok kapacitet kod prigušenja vibracija. Kao i kod ostalih legura dobivena svojstva ovih legura uvelike su povećala područje primjene svih legura s prisjetljivosti oblika [5].

## 2. TEORIJSKI DIO

### 2.1. Pregled povijesnog razvoja legura s prisjetljivosti oblika

Gledano kroz povijest otkriće legura s prisjetljivosti oblika ima veliku povezanost s otkrićem martenzita u čeliku krajem 19. stoljeća, jer je to otkriće učinilo prvi korak prema otkriću legura s prisjetljivosti oblika. Transformacija martenzita je jedan od najšire proučavanih metalurških fenomena [6].

Švedski fizičar Ölander prvi je otkrio čvrstu faznu transformaciju kod legura s prisjetljivosti oblika 1932. godine. Ölander je istražio i potvrdio da se legura zlato – kadmij mogla hladno plastično deformirati i nakon zagrijavanja vratiti u prvobitan oblik. Sljedeći važan iskorak u razvoju legura s prisjetljivosti oblika odaju Greninger i Mooradian 1938. godine promatrajući efekt prisjetljivosti oblika kod CuZn i CuSn legura [3]. Sljedeća važna godina je 1949. kada su Kurdjumov i Khandros zabilježili nevjerojatan fenomen efekta prisjetljivosti oblika koji je bio određen pomoću termoelastičnog ponašanja martenzitne faze [3].

Njihova otkrića dovela su do velike zainteresiranosti kod mnogobrojnih istraživača bez obzira što praktična i industrijska primjena nije bila provediva radi visoke cijene materijala, složenosti same proizvodnje i neodgovarajućih mehaničkih svojstava dobivene legure. Daljni razvoj predstavlja 1962. godina kada Buehler otkriva da legura NiTi (nitinol) isto posjeduje efekt prisjetljivosti oblika, te s tim događajem kreće komercijalna primjena legura s prisjetljivosti oblika. Nitinol legure bile su puno prihvatljivije za proizvodnju zbog značajno boljih mehaničkih svojstava kada ih se uspoređi s legurama s prisjetljivosti oblika istraživanim do tada [3].

Prvi zabilježen komercijalni uspjeh primjene legura s prisjetljivosti oblika bila je spojnica cijevi za borbeni avion F – 14 1969. godine. Primjena NiTi legura nastavlja svoj razvoj u raznim područjima, prvenstveno zbog potrage za lakšim i kompaktnijim pokretačima, posebice u robotici, autoindustriji te biomedicini. Aktuatori odnosno pokretači s prisjetljivosti oblika bilježe uspješnu primjenu u području niskofrekvencijskih vibracija [3].

Razvoj legura s prisjetljivosti oblika provodi se i danas, gdje se velik dio istraživanja usmjerava na poboljšanja legura s prisjetljivosti oblika, pogotovo kod povećanja stabilnosti, otpornosti na zamor i propusnosti. Također je utvrđeno da se optimiziranjem sastava materijala može postići šire temperaturno područje primjene, bolja stabilnost i bolji odziv materijala [3]. Poslje nekoliko godina, vidljiv je velik napredak kod razvoja feromagnetnih legura s prisjetljivosti oblika čiji je efekt prisjetljivosti magnetski osjetljiv, što u pravilu znači da mijenjaju oblik pod utjecajem magnetskog polja te ovaj tip legura još uvijek nema područje primjene već samo privlači inženjersku pažnju [6].

## 2.2. Legure s prisjetljivosti oblika

Legure s prisjetljivosti oblika predstavljaju posebnu vrstu materijala koja u sebi sadrži sposobnost obnove oblika prilikom povećanja temperature. Povećanje temperature kao rezultat može prikazati obnavljanje oblika čak i pri visokim opterećenjima. Uz navedeno, pri specifičnim uvjetima, legure s prisjetljivosti oblika imaju mogućnost apsorpiranja i raspršivanja mehaničke energije prolazeći kroz reverzibilnu promjenu histereznog oblika prilikom cikličkog mehaničkog opterećenja [6].

Razlikujemo dvije glavne skupine legura s prisjetljivosti oblika: bakreni materijali Cu-Al-(Zn, Ni, Be, itd.) te Ni – Ti – X materijali (gdje je X: Fe, Cu, Co, itd.). Ove materijale možemo naći pod nazivom „memorijski“ materijali, što zapravo znači da imaju svojstvo „prisjećanja“ termomehaničkih radnji kojima su bili izloženi (vlak, savijanje, torzija itd.). Geometrijski oblik kojeg su posjedovali pri visokim i niskim temperaturama, čine dva stanja koja imaju sposobnost „pamćenja“. Taj efekt je razvijen putem „treninga“ tj. uzastopnim ponavljanjem istog termodinamičkog opterećenja [4].

Mogućnost za „prisjetljivost oblika“ nalazi se u faznoj transformaciji između početne faze koja se naziva austenit (A) i novo nastale faze martenzit (M). Za SMA legure, ova fazna transformacija se opisuje kao termoelastična što prikazuje promjenu kristalne rešetke između faze A, poznatije kao faza „visoke temperature“ i faze M, poznatije kao faza „niske temperature“. Ova promjena nazvana je „martenzitna transformacija“. Legure s prisjetljivosti oblika nalaze se u skupini takozvanih „adaptivnih“ materijala ne samo iz razloga što su korisne kao strukturni elementi, osjetljivi na mehanička svojstva poput žilavosti, već i zbog toga što su sposobne zadovoljiti funkcije poput senzornih ili aktuatorskih [4].

Sila za pokretanje martenzitne transformacije bazira se na razlici u Gibbsovoj slobodnoj energiji faza i može biti inducirana temperaturom ili fizičkom silom, što zauzvrat daje velik utjecaj na promjenu oblika kod ovih vrsta legura [5].

Legure s prisjetljivosti oblik posjeduju „superelastičnost“ ili „pseudoelastičnost“, prilikom čega dolazi do pojave vrlo male sile i gdje nakon djelovanja glavnog opterećenja nastaje tendencija vraćanja materijala u prvobitni oblik bez ikakve potrebe za primjenom toplinske obrade. Stoga ove legure imaju veliku korist pri djelovanju nižih temperatura, jer poprimaju svojstvo poput gume, koje se s vremenom naravno izgubi kada krene ponovno zagrijavanje materijala, prilikom čega se povratak materijala u austenitnu fazu smatra ireverzibilnim procesom [4].

### 2.2.1. Termoelastično (mehaničko) ponašanje legura s prisjetljivosti oblika

Ponašanje legura s prisjetljivosti oblika opisuje se s tri glavna svojstva:

- termoelastično svojstvo martenzita i austenita,
- kritično naprezanje te temperaturne ravnoteže usko povezane s faznim dijagramima,
- svojstva transformacije deformacijom [6].

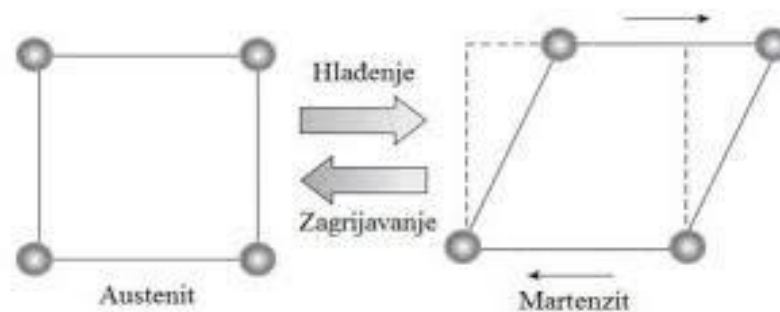
Kada gledamo na efekt prisjetljivosti oblika legure koja je prethodno deformirana, vidljivo je da se jednostavnim zagrijavanjem njen oblik transformira u prvobitni, dok se kod superelastičnosti legura može rastezati ili savijati u znatnoj mjeri, no čim dođe do prekida naprezanja slijedi povratak u prvobitni oblik [7].

Pokretačka snaga ili sila kod navedene transformacije definirana je kao razlika u Gibbsovoj energiji između dvije faze (A) i (M). Zbog manje Gibbsove energije martenzita od energije austenita pri temperaturi ispod temperature termodinamičke ravnoteže, prilikom koje su Gibbsove energije obje faze jednake, dolazi do transformacije [8]. Transformacija austenit – martenzit ima ovisnost o temperaturi i o razini vanjskog naprezanja [9].

## 2.2.2. Martenzitna transformacija

Najvažnije primarne faze kod legura s prisjetljivosti oblika su austenit (A) koji je stabilan na visokim temperaturama te martenzit (M) koji je stabilan na niskim temperaturama. Razlika kod navedenih faza je u njihovim kristalnim strukturama ali i svojstvima [8].

Transformacija martenzita se osim kod metalnih materijala pojavljuje i kod polimernih i keramičkih materijala. Martenzitna transformacija može biti termoelastična (nukleacijski neovisna) ili termo – neelastična (nukleacijski ovisna transformacija kod legura na bazi Fe) [5]. Na slici 1 je prikazana promjena oblika jedinične ćelije prilikom martenzitne transformacije.



Slika 1. Shematski prikaz martenzitne transformacije [7]

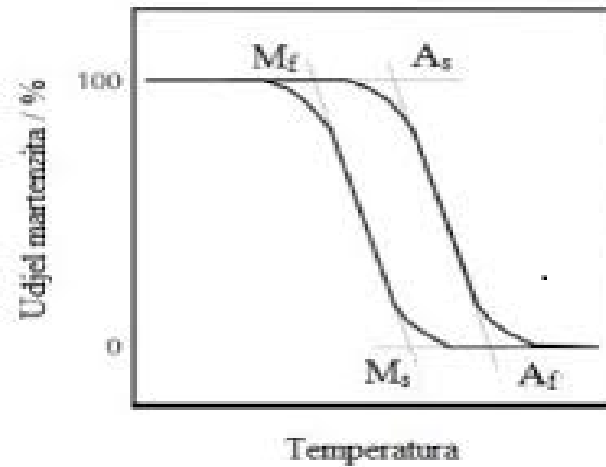
U slučaju izlaganja legure NiTi visokim temperaturama, legura se sastoji od austenita s prostorno centriranom rešetkom, dok se prilikom hlađenja austenit transformira u martenzit s monoklinskom rešetkom pomoću dislocirane smične transformacije [9].

Zato se, neovisno o sistemu legure, definiraju sljedeće temperature:

- $M_s$  – temperatura početka martenzitne transformacije,
- $M_f$  – temperatura završetka martenzitne transformacije,
- $A_s$  – temperatura početka austenitne transformacije,
- $A_f$  – temperatura završetka austenitne transformacije [9].



Transformacije koje se provode prilikom zagrijavanja i hlađenja legure se ne odvijaju na istim temperaturama te tako dolazi do pojave temperaturne histereze (slika 2).

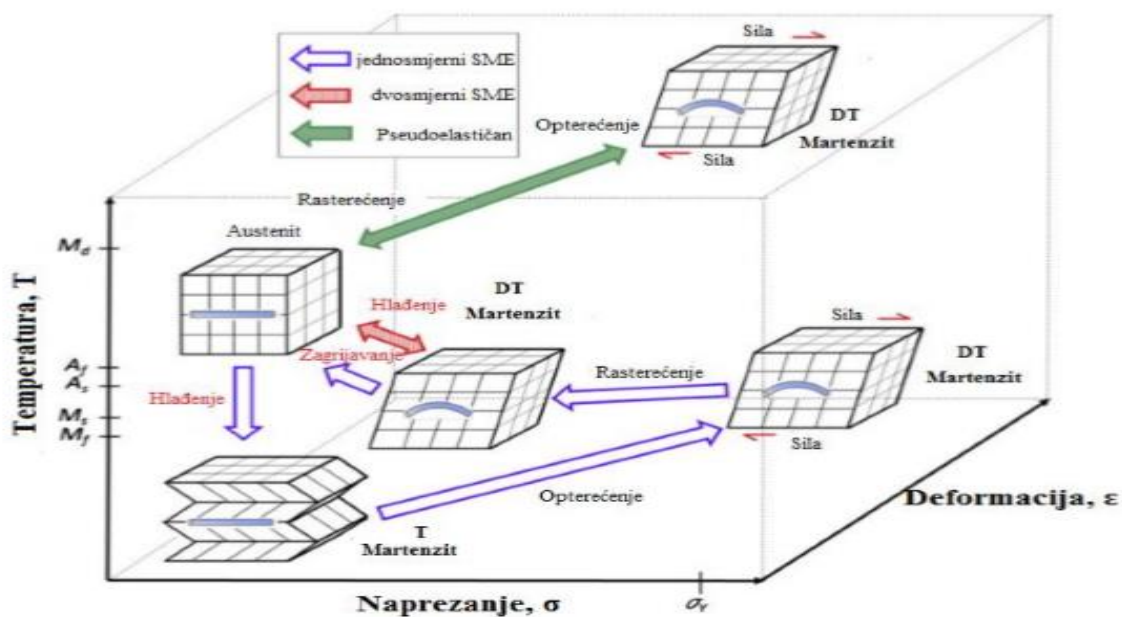


Slika 2. Temperaturna histereza i karakteristične temperature martenzitne transformacije [8]

Kod transformacije iz austenita u martenzit, svaka pojedina martenzitna ćelija koja nastaje ima drugačiju kristalografsku orijentaciju u odnosu na izvorne kubne faze. Jedinična ćelija s drugačijom orijentacijom nosi naziv varijanta [5]. Postoji velik broj varijanta martenzita, zbog raznih načina deformacije austenitne rešetke. Martenzit pokazuje stabilnost na niskim temperaturama, tako da transformacija rešetke može biti inducirana smanjenjem temperature ispod temperatura transformacije (temperaturno inducirana martenzitna transformacija). Pri visokim temperaturama, kod kojih je austenit stabilan, martenzitna transformacija može biti inducirana utjecajem vanjskog opterećenja [1].

Veći broj varijanti nastaje transformacijom izvorne faze u martenzit. Broj varijanti koje mogu nastati ovise najviše o kristalnoj strukturi martenzita te poklapanju rešetke s izvornom fazom jedinične ćelije [6]. Materijal se pretvara iz faze koja ima višu kristalografsku simetriju (austenitna faza) u niže simetrični martenzit imajući višebrojne simetrički povezane varijante [5].

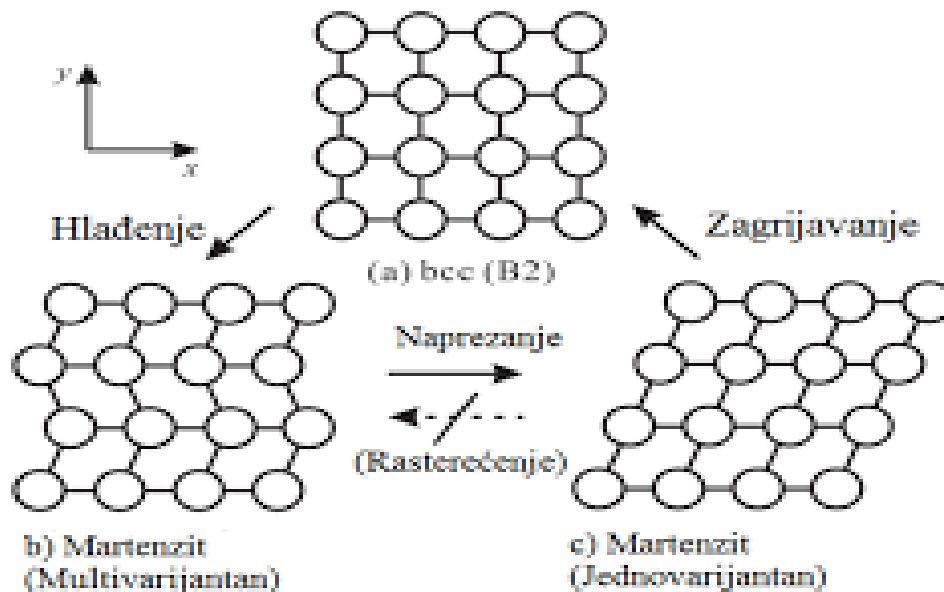
Sveukupno su moguće 24 varijante martenzita, odnosno moguće je nastajanje šest skupina martenzitnih pločica s po četiri međusobno različite orijentacije martenzita. Morfologija martenzita može biti inducirana naprežanjem ili se može samoprilagoditi. Martenzitna faza najčešće nastaje u obliku štapića, iglica ili tankih pločica koje imaju jasno definiranu kristalnu orijentaciju [8]. Samoprilagođavajući martenzit i austenit mogu istodobno postojati tijekom nekih toplinskih ciklusa gdje nema naprežanja. Legure s prisjetljivosti oblika mogu postojati u dvije različite faze s tri različite kristalne strukture (samoprilagođavajući martenzit, martenzit induciran naprežanjem te austenit) i šest mogućih transformacija (slika 3) [3, 8].



Slika 3. Faze legura s prisjetljivosti oblika te kristalne strukture (T – samoprilagođavajući martenzit, DM – naprežanjem inducirani martenzit) [3]

Prilično slično kao kod monoklinskih struktura, ostale martenzitne kristalne strukture (tj. ortorombska, tetragonska, R-faza) mogu biti izložene samoprilagodbi. Kada je samoprilagodljiva martenzitna struktura (monoklinska, ortorombska ili tetragonska) podvrgnuta primjenjenom opterećenju, razdvajajuće smično naprežanje djeluje na samu ravninu dvojnikanja. Kada je razdvajajuće smično naprežanje postiglo kritičnu vrijednost, najviše prihvatljivija varijanta (odabrana na orijentaciji primjenjenog naprežanja) razvit će se unatoč ostalim varijantama. Ovaj proces razvoja željene varijante te neelastične deformacije poznat je kao proces „dvojnikanja“ (engl. twinning). U slučaju pojave pseudoelastičnosti, dolazi do smičnog naprežanja prilikom čega se postiže kritična vrijednost uzduž nepromjenjive ravnine, koja tvori međuspoj martenzitne i austenitne faze. Takva ravnina naziva se nepromjenjivom ravninom kristalne rešetke s obzirom da nema rotacije ili deformacije tijekom procesa transformacije. Transformacija u martenzit se može odvit uzduž nepromjenjive ravnine rešetke pomoću različitih mehanizama. Takvi nepromjenjivi smični mehanizmi rešetke su srašćivanje (tj. pomak atoma kroz dio atomskog mjesta) i klizanje (tj. pomak atoma za jedno ili više atomskih mjesta). Oba mehanizma pridonose samom nastajanju martenzita s malom ili nikakvom volumnom promjenom samog materijala. Naprežanje koje se dobiva takvim zajedničkim pomicanjem naziva se nepromjenjivim naprežanjem rešetke [6].

Kod legura s prisjetljivosti oblika, srašćivanje je redovit mehanizam nepromjenjivog smicanja same rešetke, a proces odsrašćivanja rezultiran je relativnim pomicanjem atoma, koji onda mogu uzrokovati promjenu makroskopskog oblika. Na takav način mogu zadržavati izvorne atomske veze, što daljnim zagrijavanjem omogućuje da se austenit vrati u originalnu kristalografsku strukturu. Izvorna austenitna faza obično ima kubičnu strukturu (B2) (slika 4). Martenzit koji je nastao iz austenita može imati različite kristalografske strukture ovisno o tome koji su legirni elementni dodani [6].



Slika 4. Prikaz deformacije i oporavka legure s prisjetljivosti oblika [9]

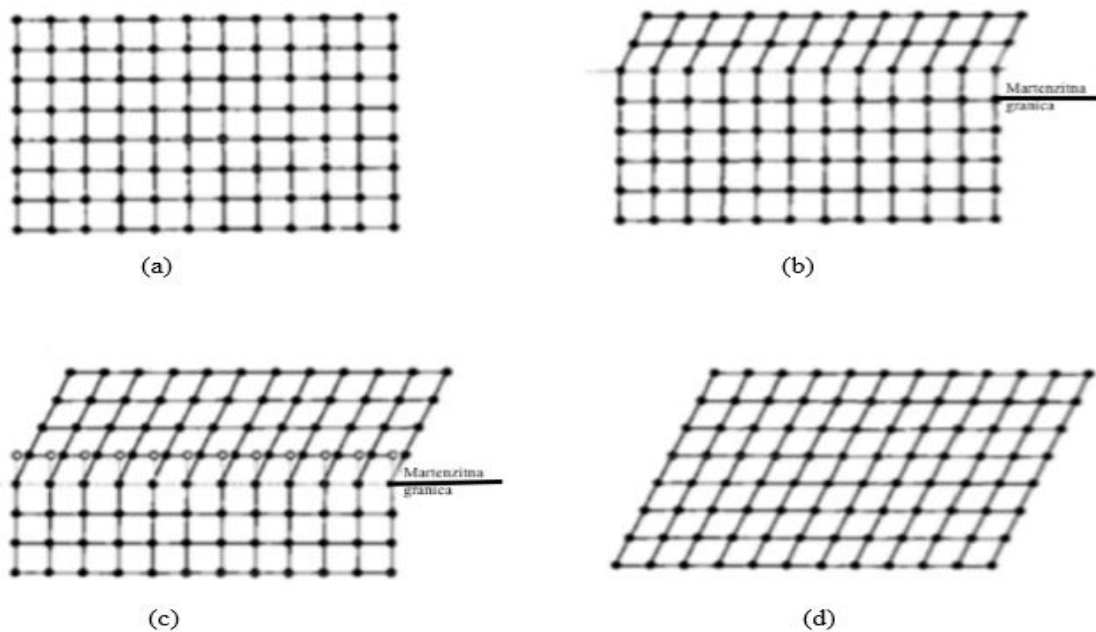
Neki od važnijih faktora koji utječu na temperaturu transformacija legura s prisjetljivosti oblika su: veličina zrna, broj transformacijskih ciklusa, kemijski sastav legure, brzina hlađenja te toplinska obrada [8]. Transformacija iz austenita u martenzit i obratno povezana je s oslobađanjem i dovođenjem latentne topline. Temperatura transformacije se najčešće određuje korištenjem diferencijalnog pretražnog kalorimetra (DSC) [6].

Latentna toplina transformacije najviše ovisi o energiji, odnosno o tome dovodi li se ona ili se oslobađa, odnosno kakav je smjer transformacije [8]. Martenzitna transformacija inducirana naprezanjem je zapravo egzotermna fazna transformacija, dok je povratna transformacija endotermna fazna transformacija [9].

### 2.2.3. Martenzitna transformacija promatrana s mikroskopskog stajališta

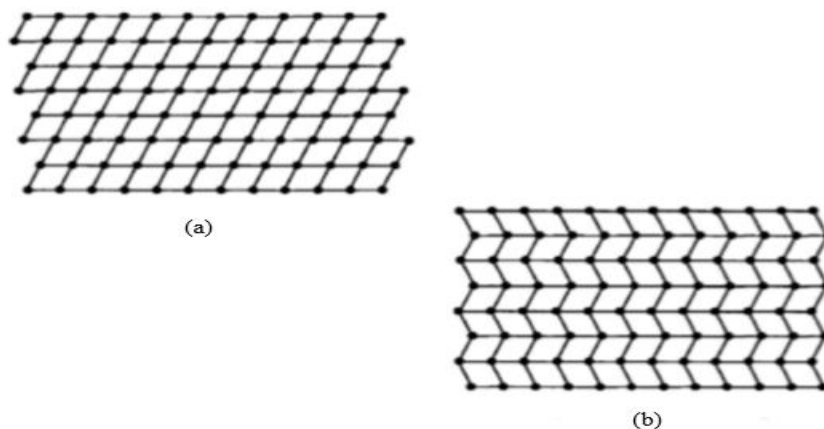
Kod čvrstog stanja promjene koje se odvijaju mogu biti difuzijske i displatacijske prirode. Promjene koje se baziraju na difuzijskoj prirodi su one čije se faze mogu uspostaviti samo slučajnim premještajem atoma na relativno velike udaljenosti, te zbog toga što je nova faza drugačijeg kemijskog sastava od izvorne, odnosno one iz koje je formirana. S obzirom da je neophodna migracija atoma, napredak kod ove vrste transformacije ovisi o temperaturi i vremenu. Promjene koje su displatacijskog karaktera ne zahtijevaju nužno takve komplicirane uvjete (poput pokretanja atoma na duge relacije u ovisnosti o temperaturi), nego se u takvim slučajevima atomi jednostavno kooperativno preuređuju u novu kristalnu strukturu koja je stabilnije prirode. Bitna napomena je da promjena stanja pomoću displatacije ne zahtjeva vrijeme, dakle nema ovisnosti o vremenu te se mogu dogoditi u trenu. Martenzitne transformacije displatacijskog tipa nastaju prilikom hlađenja s više temperature na nižu, tj. iz početne odnosno izvorne faze austenita [10].

Martenzitne transformacije spadaju u transformacije prvog reda, što nam zapravo govori da se toplina oslobađa kada dolazi do formiranja martenzita. Promjene koje se odvijaju su usko povezane s temperaturnom histerezom, što u pravilu znači da je to transformacija koja ovisi o temperaturnom rasponu u kojem se zajedno nalaze austenit i martenzit. Zbrojem svega navedenog dosad, vidljivo je da martenzit nastaje nakon hlađenja, s tim da je volumni udio martenzita u fazi austenit-martenzit u porastu, te takav porast nije ovisan o vremenu. Gledano s kristalografske strane pretvorba austenita u martenzit, najčešće se odvija u dvije faze gdje se u homogenoj kristalnoj rešetki prvo odvija distorzijsko naprezanje (gdje je kristalna rešetka deformirana pod određenim kutom), a zatim se javlja invarijantno naprezanje. Znači, gledano kristalografski ove dvije navedene faze mogu biti jako složene. Deformacija koja se odvija u kristalnoj rešetki sastoji se od translacije atoma koji proizvode novu strukturu u odnosu na staru, što je shematski prikazano na slici 5. Na slici 5a prikazana je austenitna struktura, dok slika 5b prikazuje početak nastanka martenzitne strukture koja zatim dalje, što je prikazano na slikama 5c i 5d, na kojima primjećujemo promjenu iz jedne u drugu strukturu uz vrlo mali pomak sloja atoma [10].



Slika 5. Shematski prikaz transformacije od austenita do martenzita gdje je a) austenitna faza, b) početak nastanka martenzita, c) rast martenzita, d) novonastala martenzitna struktura [10]

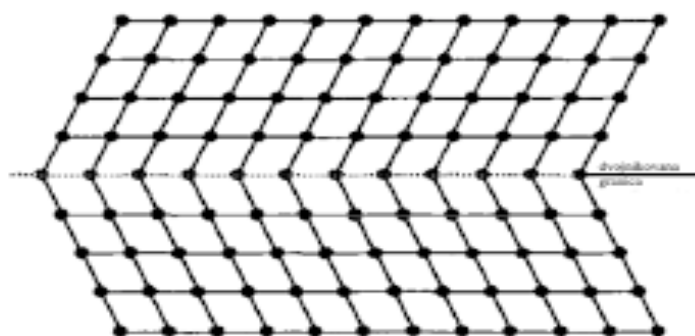
Proces dvojnikanja je proces kod kojeg se prikazuje nemogućnost promjene volumena, ali može doći do promjene oblika u reverzibilnom smjeru. Kako bi došlo do memorijske promjene oblika, sama prilagodba mora biti reverzibilna, točnije dvojnikanje mora biti dominantan proces same prilagodbe. Na slici 6 prikazan je dvodimenzionalni model kod kojeg su potrebne samo dvije vrste naprezanja da bi uspjele povratiti prvobitni originalni oblik matrice [10].



Slika 6. Shematski prikaz dva mehanizama koji uzrokuju prilagodbu promjene oblika do kojih dolazi uslijed pomicanja atoma prilikom martenzitne transformacije kod:

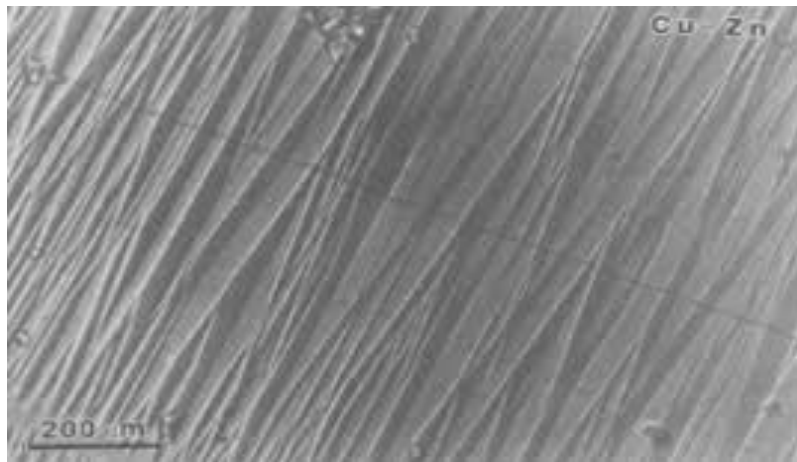
a) pomaka i b) dvojnikanja [10]

Dvojnikanje ima ključnu ulogu kod pojave efekta prisjetljivosti oblika. Na slici 7 dan je prikaz granica koje odvajaju takvu dvojnikanu odnosno sraslačku strukturu i obično se te dvije strukture ogledaju tako što jedna ima veću refleksiju od druge iz razloga što imaju drugačiji kut nagiba u kristalnoj rešetci. Najvažnije svojstvo kod takve sraslačke strukture je dobra pokretljivost i niska energija na samoj granici između dvije zrcalne strukture. Zato relativna stabilnost martenzitne granice ovisi i o broju ili lokaciji sraslačkih granica. Ukoliko se pogleda na rubove strukture koji su prikazani na slici 7, vidljivo je da su u usporedbi sa smičnom strukturom na slici 6a veze prekinute, a ako ih se uspoređi sa sraslačkim rubovima može se primjetiti povezanost atoma, a ujedno i prisutnost atomskih veza. Struktura prikazana na slici 6b ukazuje na lako kretanje sraslačke granice, pri čemu se stvara oblik ovisno o intenzitetu sile koja se primjenjuje na leguru, a ujedno i na sraslačku granicu. Na slici 7, također je dan primjer pomaka takve granice, kao i pretvorba sraslačke granice u smičnu, što ukazuje na ovisnost o vrsti i intenzitetu sile koja se primjenjuje, odnosno gdje se odabire najpogodnija opcija u odnosu na silu koja djeluje [10].



Slika 7. Shematski prikaz dvojnikanove granice [10]

Na slici 8 dan je prikaz tipične martenzitne mikrostrukture koja je vidljiva pod optičkim mikroskopom. Vidljiv je ris koji se giba sa lijeva prema desno, ris je nastao dok je materijal bio u austenitnoj fazi, a naknadno se hlađenjem stvorila martenzitna faza.

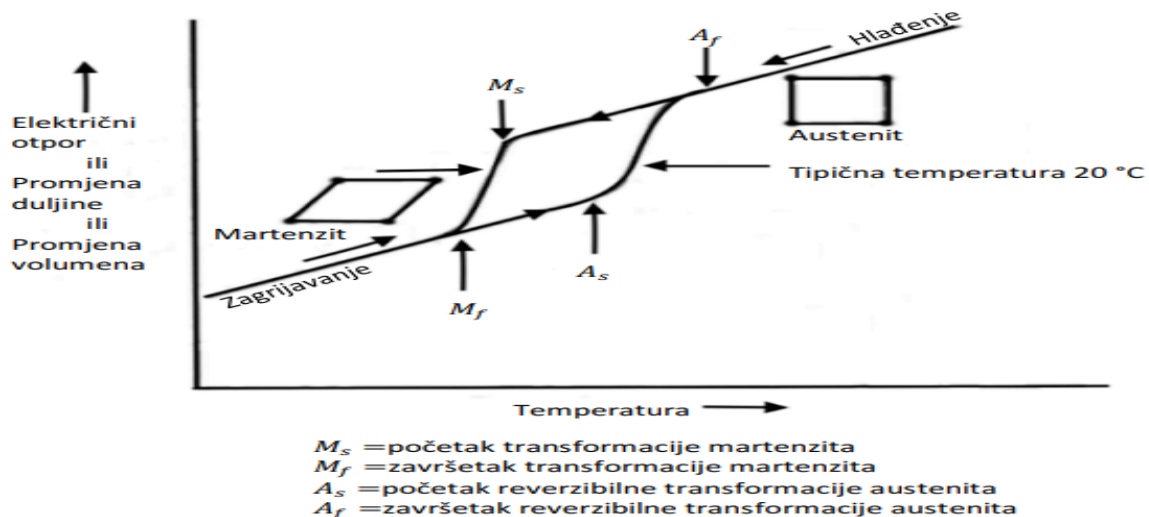


Slika 8. Prikaz optičke mikrografije Cu-Zn legure s prisjetljivosti oblika [10]

#### 2.2.4. Martenzitna transformacija promatrana s makroskopskog stajališta

Sva fizikalna svojstva austenita i martenzita su drugačija, pa tako kako dolazi do prelaza iz jedne faze u drugu, dolazi do približavanja točki transformacije gdje dolazi do dodatnih promjena svojstava. Navedena svojstva koriste se radi praćenja napretka transformacije, što je prikazano na slici 9 [10].

Na slici 9 se može primjetiti i krivulja histereze koja se odnosi na transformaciju martenzita, drugim riječima temperatura transformacije oscilira između zagrijavanja i hlađenja legura. Magnituda histereze najviše ovisi o vrsti legure, ali su tipične vrijednosti između 20-40 °C za većinu sustava legura koje imaju prisjetljivost oblika. Makroskopski se histereza promatra kao trenje koje je prouzročeno kretnjom atoma na martenzitnoj granici. Martenzitna struktura je deformirana pomicanjem dvije granice koje su vrlo pokretne [10].



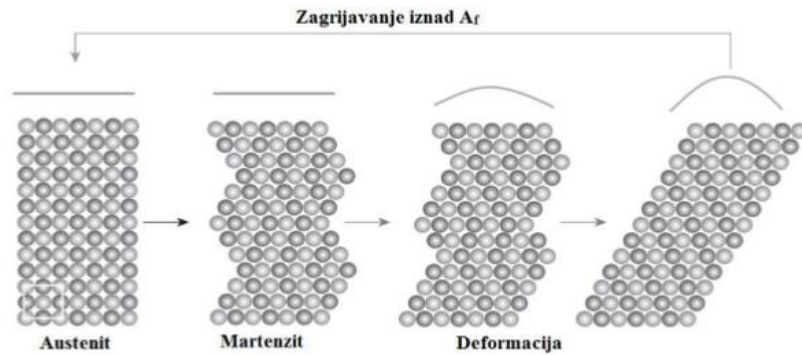
Slika 9. Hipotetski dijagram koji prikazuje promjenu svojstava u ovisnosti o temperaturi kod martenzitne transformacije [10]

### 2.3. Efekt materijala s prisjetljivosti oblika

Legure s prisjetljivosti oblika nazivamo „pametnim“ materijalom sa sposobnošću povratka u početno stanje, a do samog povratka dolazi zbog promjena unutar kristalografske strukture materijala koja se odvija između dvije faze: visokotemperaturne (austenitne) i niskotemperaturne (martenzitne). Poznato je da su austenit i martenzit jako slični gotovo identični po kemijskom sastavu, no razlika je vidljiva u kristalografskoj strukturi. Kada dolazi do deformiranja legure s prisjetljivosti oblika u martenzitnoj fazi, tada se deformacija koja je zaostala može oporaviti daljnjim zagrijavanjem materijala u austenitnu fazu. Ovakav efekt prisjetljivosti oblika vraća leguru u njen prvi oblik. Kao što je ranije već navedeno pomoću tzv. „treniranja“ materijala kako bi zapamtio oblik postizemo željeni efekt koji može biti korišten u izradi uređaja poput aktuatora [9].

Na slici 10 prikazan je mehanizam efekta prisjetljivosti oblika, gdje se u prikazanom slučaju nalazi legura s prisjetljivosti oblika (u obliku žice) koja se u martenzitnoj fazi nalazi na sobnoj temperaturi, što ujedno pokazuje da je i temperatura martenzitne transformacije iznad sobne temperature. Kako se martenzitna faza lako može deformirati uz nastanak samoprilagođavajućeg ili naprezanjem inducirano martenzita tako se i žica lako savija. Ako savijenu žicu zagrijavamo iznad temperature  $A_f$ , martenzit se transformira natrag u austenit te tako dolazi do povratka žice u njen izvorni pravilni oblik. To je moguće postići radi postojećih varijanti koje su izvorno formirane iz samo jednog austenitnog kristala. Prilikom hlađenja žice na sobnu temperaturu ona se transformira nazad u martenzit, no njezin se oblik ne mijenja zbog njene samoprilagođavajuće strukture. Primjer sa žicom koji je naveden prikazuje mehanizam efekta prisjetljivosti oblika [7].

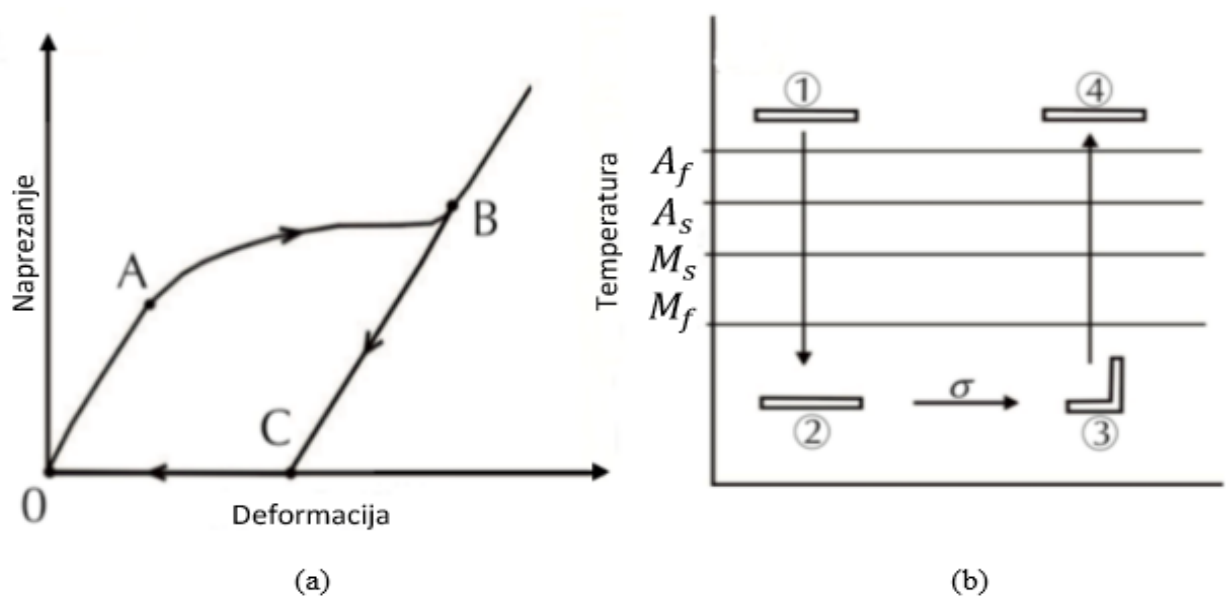




Slika 10. Prikaz funkcioniranja mehanizma efekta prisjetljivosti oblika [7]

### 2.3.1. Jednosmjerni efekt povratka materijala u prvobitan položaj

Jednosmjerni efekt povratka bazire se na zagrijavanju prethodnog oblika, prilikom čega imamo djelovanje mehaničke sile na uzorak, gdje naprezanje dostiže kritičnu vrijednost u točki A, što je prikazano na slici 11a. U trenutku dolaska do točke A, martenzit počinje svoju transformaciju čiji je kraj vidljiv u točki B. Legura koja se nalazila u procesu opterećenje – rasterećenje, zadržava određeno istežanje, odnosno tzv. „određeni oblik“ koji je vidljiv u točki C. To se naziva tzv. zaostalim naprezanjem koje se može oporaviti samo zagrijavanjem legure. Na slici 11b dan je shematski prikaz efekta prisjetljivosti oblika, gdje točka 1 i 4 prikazuje prvobitan oblik legure, točka 2 prikazuje oblik legure nakon naglog hlađenja, dok posljednja točka 3 daje prikaz oblika legure nakon napreznja [8].

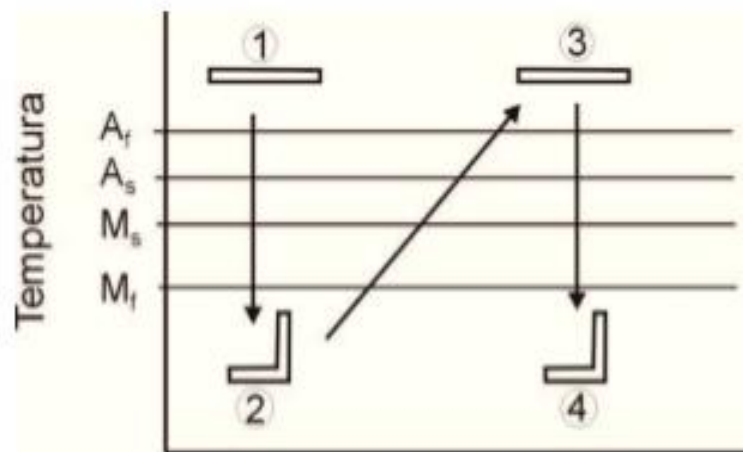


Slika 11. Shematski prikaz dijagrama napezanje-deformacija za leguru s prisjetljivosti oblika (a) i shematski prikaz dijagrama jednosmjernog efekta prisjetljivosti oblika (b) [8]



### 2.3.2. Dvosmjerni efekt povratka materijala u prvobitan položaj

Kod mehanizma jednosmjernog efekta prisjetljivosti oblika materijal pamti oblik samo austenitne faze, što nije slučaj kod mehanizma dvosmjernog efekta koji omogućuje da legura mijenja svoj oblik tijekom zagrijavanja i hlađenja, između visokotemperaturnog oblika (austenit) te niskotemperaturnog (martenzit) što je prikazano na slici 12. Pamćenje oblika kod legure zahtjeva njezino „učenje“ odnosno potrebu za provedbom već ranije navedenog „treninga“ kako bi ona mogla „zapamtiti“ željeni oblik. Razlikujemo dva načina dobivanja dvosmjernog efekta: prvi je termomehaničko cikliranje gdje legura „pamti“ oblik visokotemperaturne i niskotemperaturne faze, te samom izmjenom temperature dolazi do mijenjanja oblika, dok je drugi pristup stabilizacija naprezanjem inducirano martenzita [8].



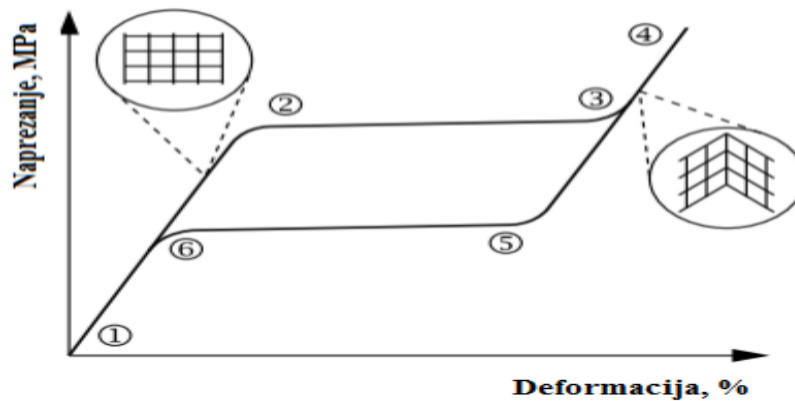
Slika 12. Shematski prikaz mehanizma dvosmjernog efekta prisjetljivosti oblika [8]

### 2.3.3. Superelastičnost i pseudoelastičnost

Pseudoelastično ponašanje kod legura s prisjetljivosti oblika usko je povezano s transformacijama koje su inducirane naprezanjem, prilikom čega dolazi do oporavka zaostalog istežanja nastalog uslijed rasterećenja na temperaturama iznad  $A_f$ . Pseudoelastično termomehaničko opterećenje mora započinjati na temperaturama dovoljno visokom da se razvije stabilni austenit. Pod nastalim opterećenjem legura s prisjetljivosti oblika prelazi u stabilni martenzit, te se naposljetku vraća u austenitnu fazu prilikom završetka naprezanja [6].

Sama pseudoelastičnost opisuje i superelastično ponašanje ili tzv. „rubber – like“ ponašanje. Superelastičnim ponašanjem naziva se reverzibilna transformacija koja je uzrokovana termomehaničkim opterećenjem. „Gumoliko“ ponašanje tj. „rubber-like“ efekt je zapravo ponašanje koje se odvija u martenzitnoj fazi i odvija se zbog reverzibilnosti nastanka

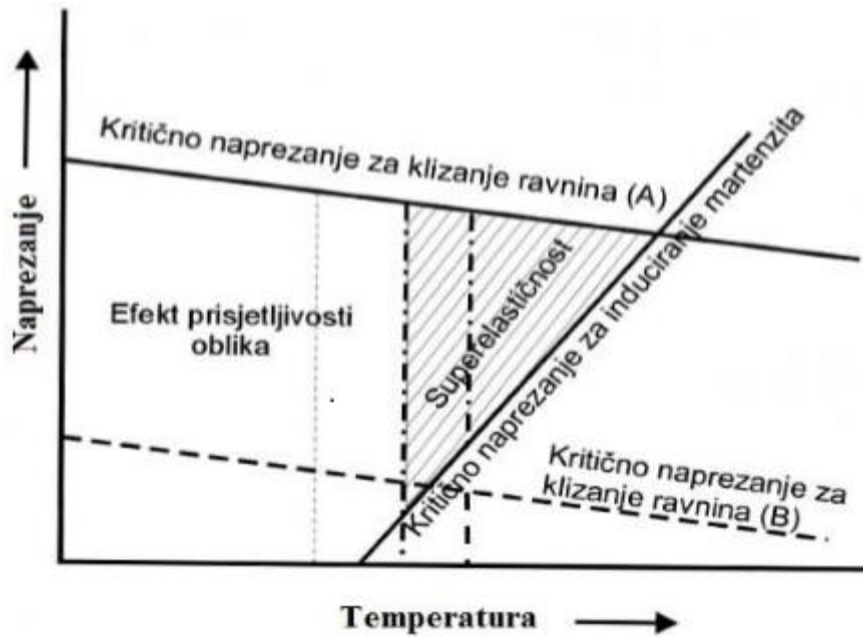
martenzita s induciranim naprežanjem tijekom rasterećenja pri temperaturama ispod  $M_f$ . Krivulja naprežanje-deformacija sa slike 15 prikazuje sličnosti s krivuljom superelastičnosti te se ta pojava naziva „rubber-like“ efekt kako bi se istaknula sličnost s nelinearnim elastičnim ponašanjem gume [6]. Slika 13 daje najbolji prikaz tzv. superelastične krivulje koja predstavlja faznu transformaciju koja je nastala uslijed naprežanja odnosno opterećenja [4].



Slika 13. Shematski prikaz pseudoelastičnosti krivuljom naprežanje-deformacija [4]

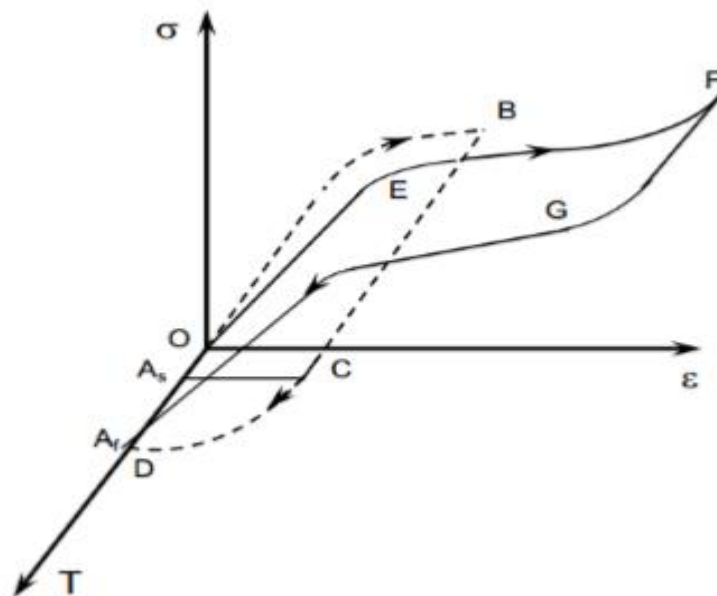
Kod slučaja kada se postigne efekt prisjetljivosti oblika, deformacija legure s prisjetljivosti oblika se odvija ispod temperature  $M_f$  odnosno kada se legura nalazi u martenzitnoj fazi. Nasuprot tome, kod superelastičnosti legura se deformira iznad temperature  $A_f$ . Kada je austenitna faza izložena naprežanju, ona se pretvara u martenzit. U takvom slučaju opcija koja nastaje prilikom primjene naprežanja je ta koja daje maksimalnu deformaciju u smjeru kojem se kreće naprežanje. Kada dođe do prestanka naprežanja legura se transformira ponovno u austenit te dolazi do prestanka deformacije [7].

Na slici 14 prikazan je odnos superelastičnosti i efekta prisjetljivosti oblika. Kritično naprežanje koje je potrebno za induciranje martenzita prikazano je s pravcem pozitivnog koeficijenta smjera. Kritično naprežanje za klizanje ravnina prikazano je pomoću pravaca negativnog koeficijenta smjera (A i B). Osnovni uvjet potreban za postizanje efekta prisjetljivosti oblika i superelastičnosti je kristalografski povratna martenzitna transformacija i izbjegavanje klizanja prilikom deformacije [8].



Slika 14. Shematski prikaz područja efekta prisjetljivosti oblika i superelastičnosti u ovisnosti o temperaturi i naprezanju [8]

Superelastičnost se dobiva na temperaturi koja je ograničena do određene vrijednosti. Ako je temperatura ispod temperature  $A_f$ , martenzit koji je induciran naprezanjem se ne vraća u austenit, pa se samim time zaostalo naprezanje nestaje zagrijavanjem iznad temperature  $A_f$  zbog efekta prisjetljivosti oblika. Transformacija naprezanja prelazi granicu naprezanja materijala te se legura plastično deformira ukoliko je temperatura deformacije previsoka [7]. Na slici 15 je dan prikaz efekta prisjetljivosti oblika i superelastičnosti krivuljom deformacija – naprezanje.



Slika 15. Prikaz efekta prisjetljivosti oblika i superelastičnosti krivuljom deformacija – naprezanje [9]

## 2.4. Podjela legura s prisjetljivosti oblika

Razlikujemo razne legure koje su pokazale efekt prisjetljivosti oblika, ali zbog svoje cijene odnosno nedovoljno poželjnih svojstava samo nekolicina od njih je pronašla primjenu u industriji [4]. Poznate su dvije skupine legura s prisjetljivosti oblika koje se često koriste u raznim područjima primjene:

- Materijali bazirani na bakru poput : CuAl, CuSn, CuZn, CuZnAl, CuAlBe, CuAlNi te CuAlMn;
- NiTi skupina (nitinol), ili u formi binarne legure s dodatkom Cu, Fe ili elemenata poput Pd ili Hf [4].

Ukoliko dođe do minimalnih promjena u sastavu legura s prisjetljivosti oblika drastično se mijenjaju fizikalna i mehanička svojstva. Nepovoljan utjecaj na mehanička svojstva reflektira se porastom veličine zrna, posebno kod zamorne čvrstoće. Dodatkom malih količina V, B, Ti ili Zr zrno se usitnjava, a sama usitnjenost zrna utječe na kritične temperature faznih transformacija. Prilikom primjene legura s prisjetljivosti vrlo važno svojstvo predstavlja električna otpornost s obzirom da se zagrijavanje legura najčešće odvija direktnim električnim načinom. Vrlo važno je odrediti i točku kod koje legura prestaje biti kompatibilna za određenu primjenu odnosno stabilnost svojstava predstavlja važnu ulogu kod legura s prisjetljivosti oblika. Kod nekih legura s prisjetljivosti oblika mogućnost prisjetljivosti oblika može se smanjiti, pa se iz tog razloga tolerira samo 10% promjene od regulirane temperature te maksimalna promjena oblika prilikom primjene ugrađenog elementa može iznositi 7% [11]. Tablica 1 prikazuje neka fizikalna i mehanička svojstva najčešće korištenih legura s prisjetljivosti oblika.

Tablica 1. Razlike između mehaničkih i fizikalnih svojstava legura s prisjetljivosti oblika [4]

Svojstva	Jedinice	NiTi	CuZnAl	CuAlNi	CuAlBe
Talište	°C	1260 - 1310	950 – 1020	1000 - 1050	970 – 990
Gustoća	Kg m <sup>-3</sup>	6400 – 6500	7800 – 8000	7100 – 7200	7300
Električna otpornost (aust – mart)	Ωm * 10 <sup>4</sup>	0,5 – 1,1	0,7 – 0,12	0,1 – 0,14	0,7 – 0,09
Toplinska provodljivost na 20 °C	W mK <sup>-1</sup>	10 – 18	120	75	
Koeficijent širenja (aust – mart)	10 <sup>-6</sup> K <sup>-1</sup>	6,6 – 10	17	17	
Specifična toplina	J kgK <sup>-1</sup>	490	390	440	
Entalpija transformacije	J kg <sup>-1</sup>	28000	7000	9000	7200
Youngov modul elastičnosti	Gpa	95	70 – 100	80 – 100	90
Vlačna otpornost	Mpa	800 – 1000	800 – 900	1000	900 – 1000
Veličine zrna	μm	20 – 100	50 – 300	30 – 300	100 – 500
Područje transformacije	°C	-100 do 100	-100 do 100	-100 do 170	-200 do 150
Histereza (A <sub>s</sub> – M <sub>f</sub> )	°C	20 – 40	10 – 20	20 – 25	20 – 25
Širenje (A <sub>f</sub> – A <sub>s</sub> )	°C	30	10 – 20	20 – 30	15 – 20
Max deformacija					
• jednosmjerni efekt prisjetljivosti oblika	%	8	3 – 5	3 – 6	3 – 5
• dvosmjerni efekt prisjetljivosti oblika		5	2	3	2
Superelastična max deformacija					
• polikristalna	%	4	2	2	3
• monokristalna		10	10	10	10
Prigušenje vibracija	SDC - %	15	30	10	
Korozijska otpornost		Izvrсна	Umjerena	Dobra	Umjerena
Biološka kompatibilnost		Dobra	Loša	Loša	Loša

Najčešću upotrebu NiTi legura pronalazi u biomedicini, npr. za izradu stentova i žica u minimalno invazivnoj kirurgiji. Legure s prisjetljivosti oblika koje svoju osnovu imaju na bakru ostvaruju veliku prednost u niskim troškovima proizvodnje materijala, cijeni te dobroj obradivosti [12]. U tablici 2 dan je prikaz sastava i temperature transformacija pojedinih legura s prisjetljivosti oblika.

Tablica 2. Prikaz sastava i temperature transformacija nekoliko legura s prisjetljivosti oblika [13]

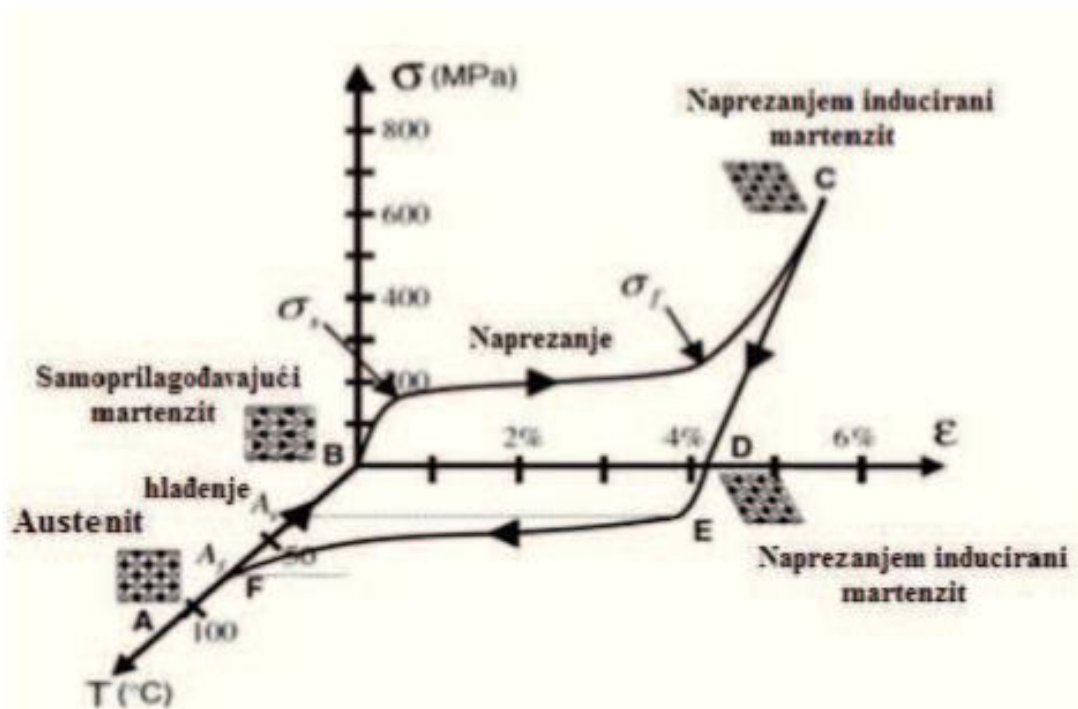
Legura	Sastav	Raspon temperatura transformacije $M_s - M_f$ (°C)
AuCd	46,5-50% Cd	30 – 100
CuAlNi	14-41,5% Al; 3-4,5% Ni	-140 – 100
CuZnAl	3-8% Al, 4-6% Al; 22-28% Zn	0 - 150 Sobna temperatura
NiTi	49-51% Ni	-50 – 110
FePd	30% Pd	-100
MnCu	5-35% Cu	-250 – 180
FeMnSi	32% Mn; 6% Si	-200 – 150

#### 2.4.1. Legura Nitinol (NiTi)

Nitinol je legura s prisjetljivosti oblika koja obično sadrži 49 – 57% nikla, a kao idealan sastav navodi se maseni postotak titana od 38,50% kojim ova legura posjeduje željene karakteristike prisjetljivosti oblika. Nitinol legura s malim dodatkom bakra pokazuje povećanu sposobnost „pohrane“ određenog oblika, uz uvjet da deformacija ne prelazi 8% [13]. U tablici 3 dan je prikaz nekih tipičnih svojstava ove legure s prisjetljivosti oblika, dok nam slika 16 prikazuje dijagram naprezanje-deformacija-temperatura NiTi legure.

Tablica 3. Osnovna svojstva NiTi legure s prisjetljivosti oblika [13]

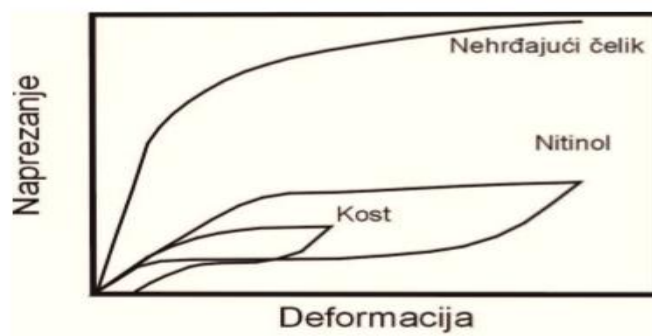
Raspon temperatura transformacija	-200 - 100 °C
Točka taljenja	1310 °C
Gustoća	6,5 kg/dm <sup>3</sup>
Svojstva korozije i biokompatibilnosti	Izuzetna
Taljenje, lijevanje i kontrola sastava	Teška
Valjanje, ekstruzija	Teška
Obradivost	Loša



Slika 16. Dijagram naprežanje-deformacija- temperatura Nitinol legure s prijetljivosti oblika [14]

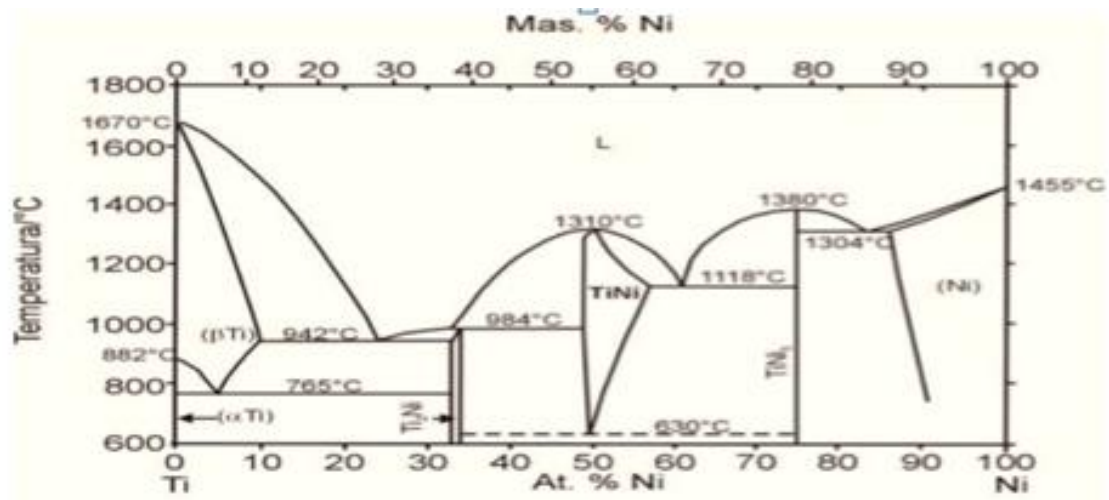
Zahvaljujući vrlo dobrom efektu prisjetljivosti oblika i pseudoelastičnom ponašanju pri određenim uvjetima Nitinol legura je najpoznatija u primjeni. Zbog dobre otpornosti na koroziju i biokompatibilnost, primjenu vrlo često nalazi u biomedicini [11]. Kao i sve druge legure tako i NiTi ima svoje nedostatke koji se odnose na tehnologiju same izrade legure odnosno dobivanja željenih svojstava, taj problem se odnosi najviše na proces taljenja koji se mora provoditi u vakuumu ili u inertnoj atmosferi [15].

Uspoređujući Youngov modul elastičnosti vidljivo je da legura NiTi ima znatno bolji modul od ljudskih kostiju. Slika 17 prikazuje usporedbu krivulje naprežanje-deformacija za nehrđajući čelik, NiTi leguru i ljudsku kost [8].



Slika 17. Shematski prikaz krivulja naprežanje – deformacija za nehrđajući čelik, NiTi leguru s prisjetljivosti oblika i ljudsku kost [8]

Nitinol legura sa svojim svojstvima uključuje oporavak deformacije između 6 – 8% i oporavak naprezanja u iznosu od čak 90% granice razvlačenja. Unatoč navedenim svojstvima primjena je ograničena zbog visokih troškova i složenosti proizvodnje. Slika 18 prikazuje fazni dijagram NiTi legure s prisjetljivosti [16].



Slika 18. Fazni dijagram NiTi legure [16]

#### 2.4.2. Legure na osnovi bakra

Legure s prisjetljivosti oblika čija je osnova bakar svoju prednost u odnosu na ostale legure najprije pokazuju po cijeni, dok se kao riješivi nedostatak može uzeti veličina zrna, koji se riješava dodatkom odgovarajućih legiranih elemenata poput (Zr, Ti, B) koji ograničavaju rast zrna ili se veličina zrna može poboljšati primjenom tehnike brzog skrućivanja [17].

Gledajući primjenu legura s prisjetljivosti oblika, vidljivo je da legure na osnovi bakra imaju široko područje primjene koje potvrđuju svojim dobrim svojstvima prisjetljivosti oblika, visokom toplinskom te električnom provodljivosti te time zauzimaju najveću praktičnu primjenu u odnosu na ostale legure. Legure koje su se najčešće koristile poput CuAlNi i CuZnAl bile su previše krhke da bi se uspješno hladno obrađivale, pa je taj problem doveo do razvoja duktilne legure CuAlMn. Kada imamo CuAl slitinu često se dodaje mangan kako bi se poboljšala magnetna svojstva, povećala duktilnost te superelastičnost i poboljšala sposobnost prigušenja vibracija [18].

Legure na osnovi bakra uveliko karakterizira visokotemperaturna stabilna β-faza. Prilikom porasta sadržaja aluminija temperatura  $M_s$  ima tendenciju porasta, dok dodatkom male količine srebra leguri CuAl povećava se tvrdoća i otpornost na koroziju. Prilikom dodatka Be u leguru CuAl u blizini eutektoidnog sustava dolazi do stabilizacije β-faze te snižavanja  $M_s$  temperature [8].



Binarni sustavi legura CuZn i CuAl formiraju sve tehničke legure s prisjetljivosti oblika čija je baza bakar te je vrlo važna mogućnost postizanja stabilne  $\beta$ -faze unutar binarnih legura. Ukoliko je ohlađena ispod temperature  $M_s$  stabilna  $\beta$ -faza može transformirati u martenzitnu fazu [11].

Legura CuZn i CuAl su iznimno duktilne te imaju dobru otpornost na interkristalni lom, a kako bi se omogućila bolja fizikalna i kemijska svojstva dodaje se treći element, tj. stvara ternarna legura. Neki od glavnih razloga za legiranje binarnih te dobivanja ternarnih legura su:

- $\beta$ -Cu-Al legure imaju vrlo visoke temperature transformacije (226,85 °C – 476,75 °C), međutim  $\beta$ -faza i martenzit će se raspasti brzo iznad 326,85 °C.
- $\beta$ -Cu-Zn legure pokazuju martenzitnu transformaciju samo na niskim i vrlo niskim temperaturama ( -273,15 – 3,15 °C).
- Dodavanjem trećeg elementa koji mijenja  $M_s$  temperaturu dobiva se još jedan stupanj slobode u prilagodbi sastava za potrebnu  $M_s$  temperaturu [4].

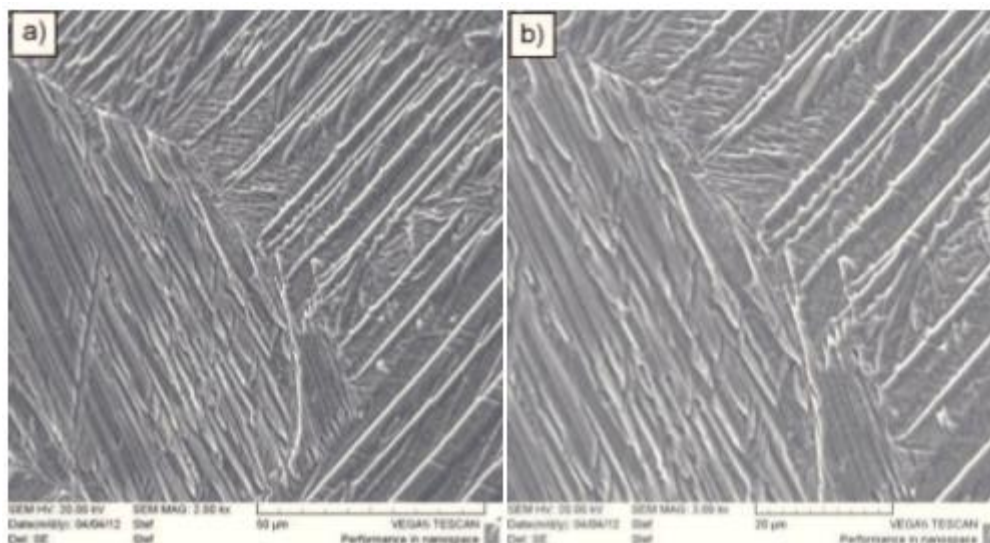
Kod legura na osnovi bakra važno je napomenuti da se najčešće koriste trokomponente legure poput CuZnAl i CuAlNi te njihove četverokomponentne modifikacije. Neki od elemenata koji se dodaju za legiranje su titan, bor, željezo, mangan, a za modifikaciju mikrostrukture odnosno postizanju sitnijeg zrna dodaju se bor, vanadij, željezo i titan. Osnovne karakteristike legura s prisjetljivosti oblika na osnovi bakra prikazane su u tablici 4 [15].

Tablica 4. Prikaz osnovnih obilježja legura s prisjetljivosti oblika na osnovi bakra [15]

<b>Fizikalna svojstva</b>	<b>CuZnAl</b>	<b>CuAlNi</b>
temperatura taljenja	950 - 1020	1000 - 1050
gustoća [g cm <sup>-3</sup> ]	7,64	7,12
električni otpor[ $\mu\Omega$ cm]	8,5 - 9,7	11 - 13
toplinska vodljivost [W m <sup>-1</sup> °C <sup>-1</sup> ]	120	30 - 43
toplinski kapacitet [J kg <sup>-1</sup> °C <sup>-1</sup> ]	400	373 - 574
<b>Mehanička svojstva</b>		
$E_e$ [GPa]		
B – faze / martenzitna	72/70	85/80
$R_e$ [MPa]		
B – faze / martenzitna	350/80	400/130
$R_m$ [MPa]	600	500 - 800
<b>Svojstva prisjetljivosti oblika</b>		
temperatura transformacije [°C]	<120	<200
elastična deformacija [%]	4	4
histereza [ $\Delta$ °C]	15 - 25	15 - 20

Druga komercijalno primjenjivana legura odmah nakon NiTi je CuZnAl, koja je kad se uspoređi s NiTi jeftinija i jednostavnija za proizvodnju, te ima bolju toplinsku i električnu provodljivost kao i veću duktilnost, ali lošiji efekt prisjetljivosti oblika. Dodatkom Al u binarnu leguru povećava se temperatura transformacije, pa mijenjajući udio Al između 5 – 10 temperatura  $M_s$  se mijenja od -180 do 100°C. Ako je udio Al nizak bolja je i lakša strojna obrada, dok ako je visok legura postaje čvršća. Ukoliko se uzme usporedba s ostalim legurama na bazi bakra, CuZnAl legura se češće koristi jer ima jako dobru duktilnost [19].

Niska cijena te mogućnost primjene na temperaturama do 200 °C daje osnovnu prednost CuAlNi leguri u odnosu na ostale, dok s druge strane njena primjena je ograničena zbog sklonosti prema krhkom lomu po dužini granice zrna i teške obradljivosti [20]. Za razliku na Nitinol legure, legura CuAlNi ima nižu cijenu i lakše se proizvodi, postupak taljenja najviše se provodi u vakuumskim indukcijским pećima uz zaštitnu atmosferu inertnog plina kako ne bi došlo do oksidacije aluminija [8]. Na slici 19 prikazana je mikrografija CuAlNi legure s karakterističnom martenzitnom mikrostrukturom.



Slika 19. SEM mikrografije CuAlNi legure s prisjetljivosti oblika [8]

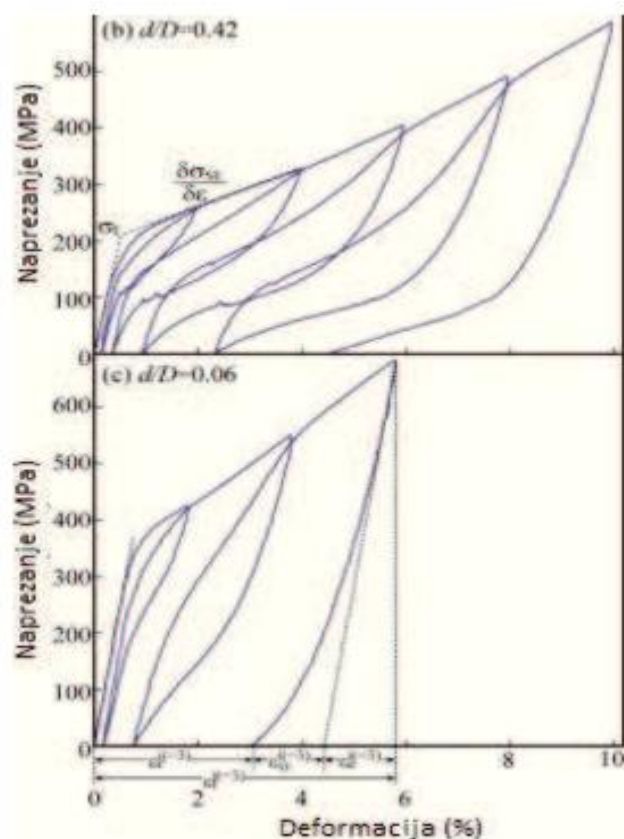
#### 2.4.3. Legura CuAlMn

Razvojem tehnologije, a samim time i industrije, legure s mogućnošću prigušenja vibracija i visokim stupnjem čvrstoće postaju neophodne. Osim već provjerenih legura, samo NiTi i MnCu imaju zadovoljavajuću sposobnost prigušenja vibracija, ali njihova pristupačnost što cjenovno što zbog načina proizvodnje ih često isključuje iz mogućih opcija, pa se stoga legure

na bazi bakra koriste kao njihova zamjena zbog prihvatljive cijene, dobre duktilnosti i sposobnosti prigušenja vibracija [21].

Legure poput CuAlNi i CuZnAl su zapravo polikristalne legure na bazi bakra te su previše lomljive da bi se hladno obrađivale, prvenstveno zbog previsoke složenosti mikrostrukture i visoke elastične anizotropije u  $\beta$ -fazi. Legure CuAlMn s malim sadržajem Al (<18 at.%) pokazuju odličnu duktilnost prilikom formiranja strukture koja posjeduje niski stupanj složenosti. No ipak uzevši u obzir da je efekt prisjetljivosti oblika i superelastično istežanje manje od 2%, vidljivo je da to nije dovoljno za praktičnu upotrebu u raznim tehničkim područjima. Svojstva legura CuAlMn mogu se poboljšati dodatkom legirajućih elemenata na način da se kontrolira veličina zrna i mikrostruktura tijekom termomehaničke obrade [22]. Kako bi se dobila dobra duktilnost i superelastičnost leguri CuAl se dodaje mangan, prilikom čega se također povećavaju krhkost i čvrstoća starenjem na temperaturi od 300 °C [23].

Poznato je da se istežanje pri oporavku povećava kako se povećava veličina zrna kod npr. uzorka žice, te se to definira relacijom  $d/D$ , gdje je:  $d$  -promjer zrna, a  $D$  – promjer ispitivane žice. Slika 20 daje prikaz krivulje naprezanje – deformacija dobivene vlačnim ispitivanjem žice, s drugačijim omjerom  $d/D$ . Ispitivanje je provođeno na temperaturi  $A_f$  od 30 °C i brzini istežanja 0,5 mm/min te debljini žice 50 mm [24].



Slika 20. Krivulje naprezanje - deformacija na kojima je vidljiva ovisnost o iznosu  $d/D$ ,  $d$ -promjer zrna,  $D$ -promjer žice [24]

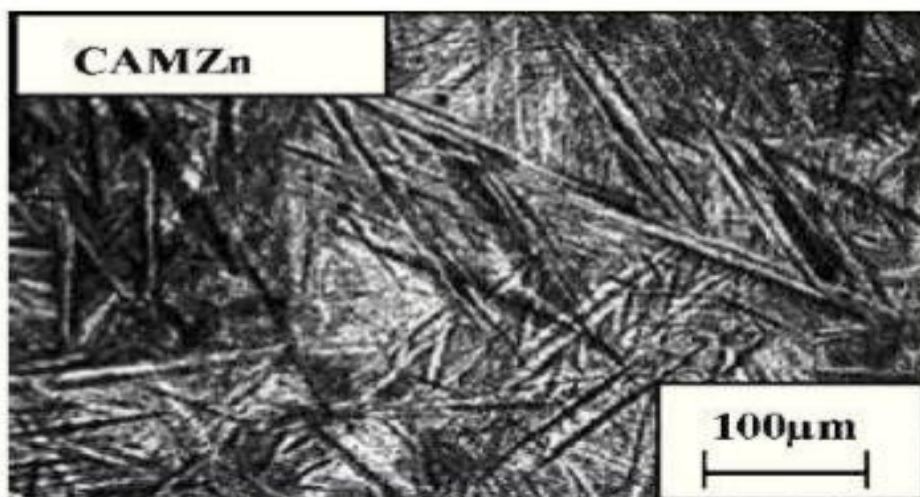
Područje martenzitne transformacije se proširuje dodatkom mangana u ternarnu leguru Cu-Al-Mn, a ukoliko se smanji sadržaj Al dolazi da poboljšanja svojstava hladne obrade. Razlog tome je da smanjenjem Al automatski dolazi do pada temperature transformacije, dok s druge strane svojstvo efekta prisjetljivosti oblika opada pri 16 at.% Al, što dovodi do A2 neuređene strukture. Srednji prihvatljivi sastav legure s dobrim svojstvima prisjetljivosti i dobre obradivosti je Cu – 17 Al – 10-13 Mn [24].

#### 2.4.4. Legure CuAlMnZn

Termomehanička svojstva ovih legura kontroliraju se austenitno-martenzitnim međufazama koje se sastoje od složenih orijentacijskih odnosa kristalografskih ravnina slika 21. Najčešće se određuju mjerenjem električne otpornosti ili kalorimetrijskim mjerenjima. U tablici 5 vidljivo je da kod temperaturne fazne transformacije vrlo važno voditi računa o promjenama u kemijskom sastavu jer čak i najmanja promjena sadržaja bilo kojeg elementa može dovesti do drastične promjene temperature fazne transformacije te tako ugroziti svojstvo prisjetljivosti oblika [25].

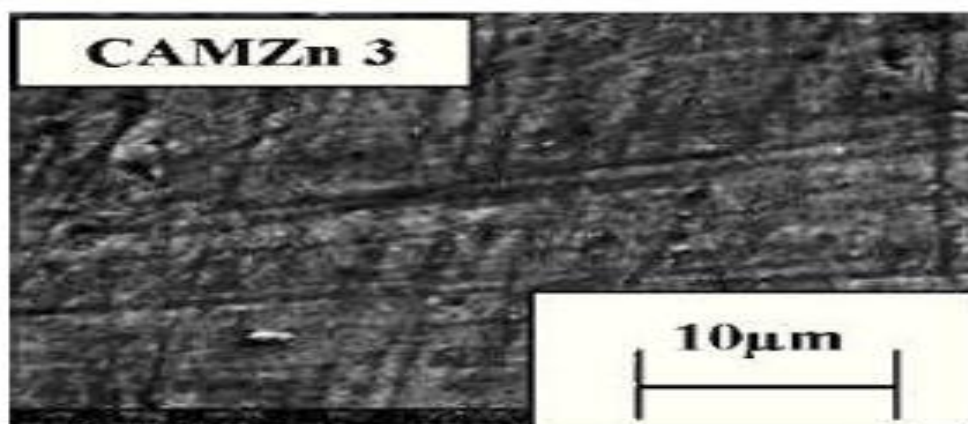
Tablica 5. Kemijski sastavi i temperaturne transformacije CuAlMnZn legure s prisjetljivosti oblika [26]

Kemijski sastav (mas. %)				Temperaturne transformacije (°C)			
Cu	Al	Mn	Zn	M <sub>f</sub>	M <sub>s</sub>	A <sub>s</sub>	A <sub>f</sub>
82,5	12,5	5	-	22,8	46,2	50,9	65
81,6	12,5	4,9	1,0	36,3	55,1	64,8	77,5
80,8	12,3	5,0	1,9	41,6	62,3	68,5	83,7
79,6	12,6	5,0	2,8	48,3	63,4	68,5	83,7



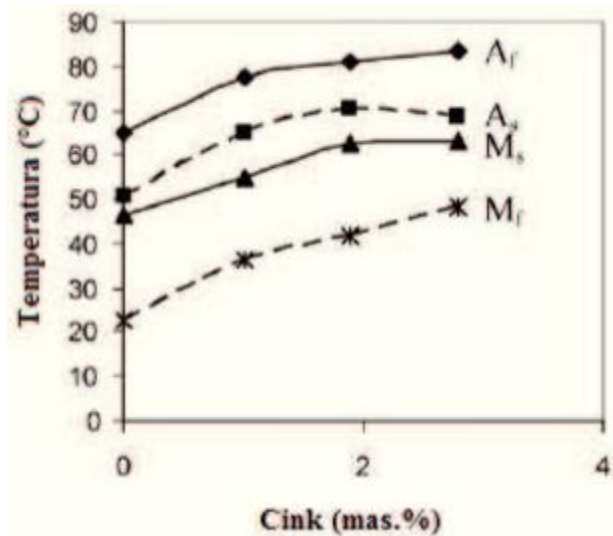
Slika 21. Optička mikrografija CuAlMnZn legure s prisjetljivosti oblika [26]

Kod bakra granica topljivosti legirnih elemenata se mijenja s temperaturom, pa ovisno o topljivosti elemenata u metalnoj osnovi, mogu nastati razne čvrste otopine i intermetalni spojevi. Element poput Zn ima dobru topljivost u bakru. Slika 22 prikazuje SEM mikrografiju Cu-Al-Mn-Zn uzorka koji je potpuno topljiv u Cu-Al-Mn leguri s prisjetljivosti oblika [26].



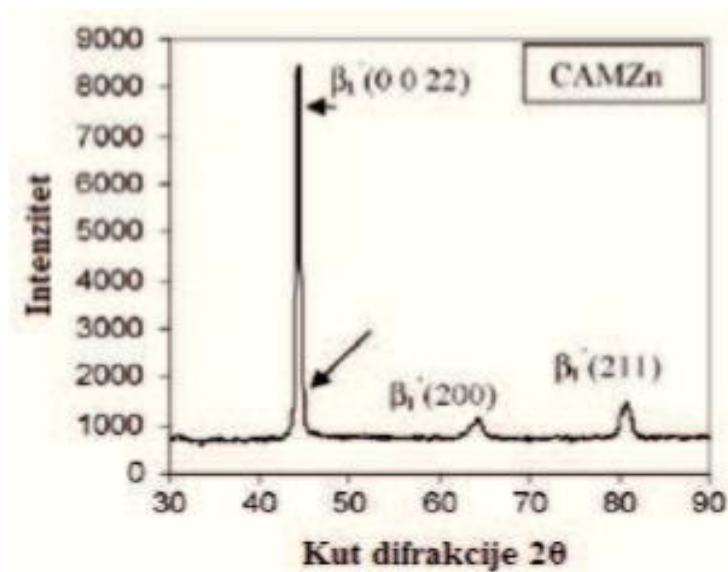
Slika 22. SEM mikrografija CuAlMnZn legure s prisjetljivosti oblika [26]

Slikom 23 je prikazana promjena temperature transformacije u ovisnosti o sadržaju cinka dodanog kao legirajući element, prilikom čega se sadržaj aluminija i mangana drže konstantim. Na slici 23 se također može vidjeti kako dodatkom cinka raste temperatura transformacije (npr. temperatura  $M_s$  se povećala za 15 °C). Razlog koji je doveo do toga je potpuna topljivost cinka u metalnoj osnovi legure, gdje se još primjetjelo da za dodatak Zn iznad 2 mas.% postoji tendencija izjednačavanje pojedinih temperatura transformacije [26].



Slika 23. Prikaz promjene temperature transformacije CuAlMnZn legure s prisjetljivosti oblika u osnovi o sadržaju cinka [26]

Oporavak koji može nastati ovisi o stupnju martenzitne transformacije, pa difrakcijski pikovi dobiveni XRD analizom ukazuju da je legura s dodatkom Zn izrazito visokog intenziteta pika, što ukazuje na veći udio martenzita u tim legurama, slika 24 [26].



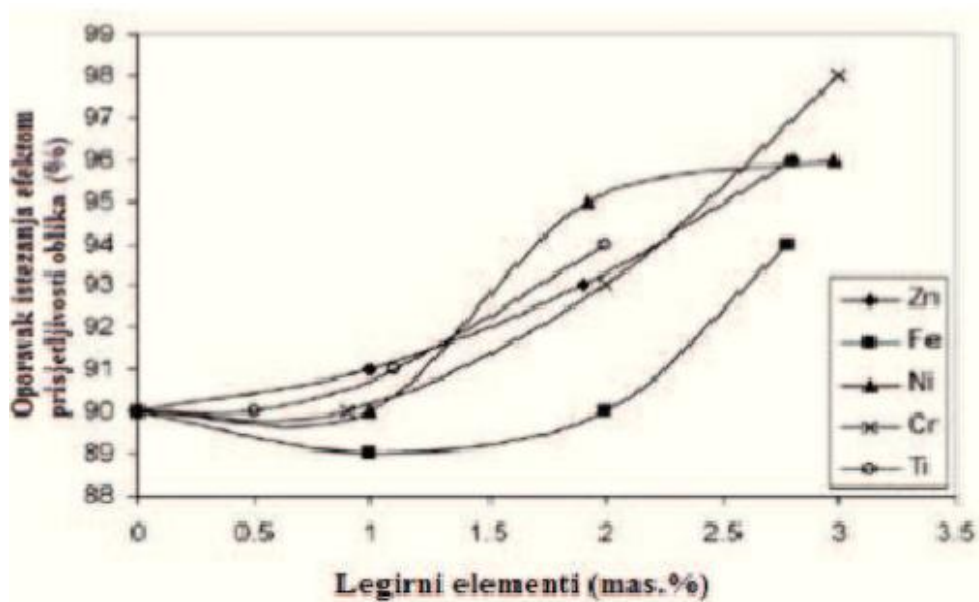
Slika 24. XRD difrakcijogram CuAlMnZn legure [26]

Oporavak oblika i superelastičnost legure CuAlMnZn s prisjetljivosti oblika dan je u tablici 6. Utjecaj legirajućih elemenata na oporavak efektom prisjetljivosti oblika CuAlMn legure prikazan je na slici 25, dok je na slici 26 prikazan utjecaj legiranih elemenata na superelastičnost Cu-Al-Mn legure. Četverokomponente legure koje su legirane s Zn, Cr i Ni pokazuju značajan oporavak nakon istezanja, gdje povećanje oporavka iznosi 4-8% a najčešće se pripisuje očvršćavanju krute otopine odnosno precipitacijskom očvršćavanju u osnovnoj fazi prilikom dodatka legiranih elemenata [26].

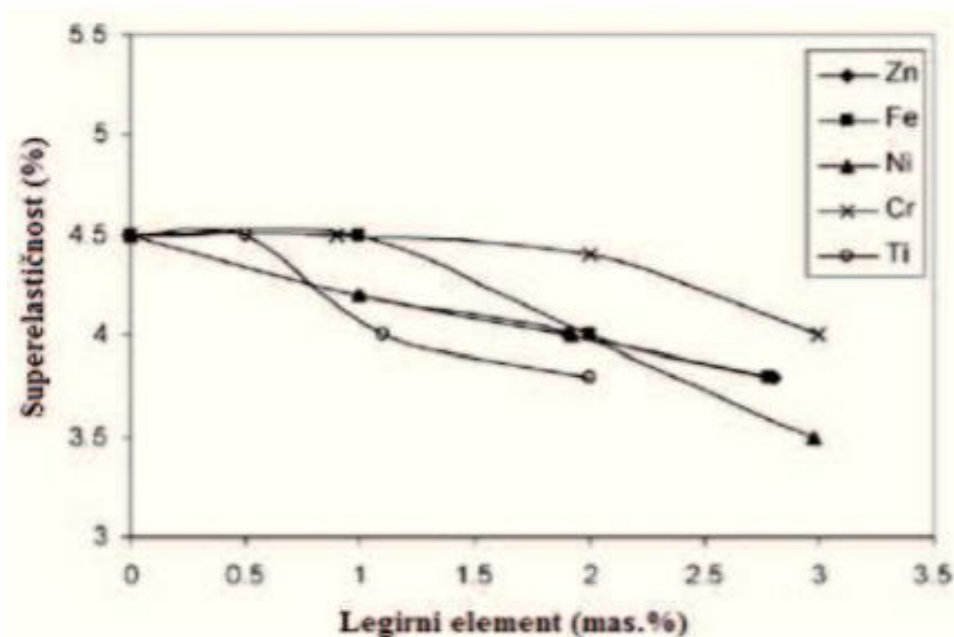


Tablica 6. Oporavak oblika i pseudoelastičnosti legure Cu-Al-Mn-Zn s prisjetljivosti oblika [26]

Legura	Zn (%)	Oporavak istegnuća – efekt prisjetljivosti oblika (%)	Superelastičnost (%)
Cu-Al-Mn	0	90	4,5
Cu-Al-Mn-Zn1	1	91	4,2
Cu-Al-Mn-Zn2	2	93	4
Cu-Al-Mn-Zn-3	3	96	3,8



Slika 25. Prikaz utjecaja legirajućih elemenata na oporavak efektom prisjetljivosti oblika CuAlMn legure s prisjetljivosti oblika [26]



Slika 26. Prikaz utjecaja legirajućih elemenata na superelastičnost CuAlMn legure s prisjetljivosti oblika [26]

#### 2.4.5. Legure na osnovi željeza

Legure na osnovi željeza predstavljaju treću skupinu legura s prisjetljivosti oblika. Ova skupina ostvaruje prednost na ekonomskoj bazi u odnosu prema NiTi legurama. Glavni razlog su dosta niže cijene elemenata s kojima se legiraju te način proizvodnje koji se može odvijati i u postrojenjima namjenjenim za proizvodnju čelika. Legure na osnovi željeza još se mogu pronaći pod nazivom „čelik s prisjetljivosti oblika“ te uključuju FePd, FeMnSi, FeNiC, FePt, FeMnAl i FeNiCoTi legure. Legure na osnovi željeza kao nedostatak imaju manju prisjetljivosti oblika u odnosu na legure na osnovi nikla i bakra te tako pokazuju veliku transformacijsku histerezu koja uvelike smanjuje njihovu primjenu. Kod ovih legura je još bitno za naglasiti da mogu biti izložene termoelastičnoj i termoneelastičnoj transformaciji iz austenitne u martenzitnu strukturu što ovisi o sastavu [5].

#### 2.4.6. Beta titan legure

Prilikom istraživanja NiTi legura pronađena je hipersenzibilnost i toksičnost, te se nastojalo pronaći što je uzrok tome, i na taj način je pronađen efekt prisjetljivosti oblika kod beta titan legura. Pritom se radilo na razvoju legura koje nisu imale nikal, a kao glavni cilj postavljena je stabilizacija titan faze uz dodatak određene količine stabilizatora. Ovaj tip legure ima neuređenu strukturu s prostorno centriranom rešetkom (bcc) austenitne strukture koja se transformira prilikom hlađenja u ortorombski ili heksagonalni martenzit. S obzirom da još



uvijek nije došlo do komercijalizacije legure koje se bazira na titanu, sve i dalje ostaje na daljnjim istraživanjima koja se aktivno provode, kako bi se pokušala proširiti biokompatibilna primjena legura s prisjetljivosti oblika [5].

## 2.5. Načini proizvodnje legura s prisjetljivosti oblika

Kod legura s prisjetljivosti oblika postoji nekoliko načina proizvodnje, gdje se tijekom komercijalne primjene može javiti nekoliko problema poput kontrole kemijskog sastava legure, postizanja radnih uvjeta hladne i toplinske/termomehaničke obrade za postizanje efekta prisjetljivosti oblika. Tehnologije koje se najčešće koriste za proizvodnju ovih legura su vakuum induksijsko taljenje, „melt spinning“ postupak, induksijsko taljenje, postupak kontinuiranog vertikalnog lijevanja, plazma-lučno taljenje te taljenje elektronskim snopom. Također postoji obrada legura s hladnom (vučenje i valjanje) te vrućom (valjanje, kovanje) deformacijom radi dobivanja konačnog proizvoda [19].

Kod postupka induksijskog taljenja prednost je postizanje visoke homogenosti i mogućnost kontrole kemijskog sastava ingota s obzirom na to da se koristi izmjenična struja koja ima efekt miješanja taline. Pritom je retorta napravljena od CaO ili grafita, u slučaju da se koristi retorta od grafita kontaminaciju taline ugljikom i kisikom je nemoguće izbjeći. Udio ugljika koji se nalazi u talini ovisi o samoj temperaturi taline. Temperatura taline kod NiTi legura ne smije biti iznad 1450 °C jer se tada ne može primjeniti grafitna retorta. Udio ugljika u talini smije iznositi 200 do 500 ppm i u tim količinama ne utječe na karakteristike prisjetljivosti oblika kod NiTi legure [19].

Jedan od najvažnijih razloga korištenja tehnika brzog skrućivanja je dobivanje sitnijeg zrna legura s prisjetljivosti oblika. Kod legura na bazi bakra veličina zrna je približna 10 μm ukoliko su dobivene metalurgijom praha i tehnikom brzog skrućivanja. Najkorištenija tehnika je „melt spinning“ gdje se talina izljeva u trake širine 1-2 mm i debljine nekoliko μm. Također kod ovog postupka hlađenje je dovoljno brzo da može osigurati nastajanje traka sastavljenih od samo jednog sloja s povoljno pozicioniranim stupičastim martenzitnim zrnima [27].

U proteklih nekoliko godina tehnika kontinuiranog lijevanja prometnula se u jednu od najzastupljenijih, jer daje prihvatljiv mehanizam rasta kristala te omogućuje formiranje povoljne mikrostrukture [17].

Iako se postupak dobivanja legura s prisjetljivosti oblika smatra jako zahtjevnim, ipak je prihvatljiv radi metode brzog skrućivanja. Brzo skrućivanje se odvija na brzinama iznad 103 K/s jer je pri velikim brzinama, hlađenja dostupno vrlo kratko vrijeme za odvijanje potrebnih difuzijskih procesa. Tako uz pomoć brzog skrućivanja nastaju sitnozrnate mikrostrukture visoke topljivosti u krutom stanju, manje segregacija i bolje homogenosti skoro bez sekundarnih faza. Stoga uz sve navedeno vidljivo je da legure proizvedene na ovakav način imaju puno bolju stabilnost mehaničkih svojstava pri povišenim temperaturama kao i manji

porast zrna prilikom obrade te puno bolju otpornost na starenje. Također, nerijetko dolazi i do poboljšanja magnetskih i električnih svojstava te se povećava korozivna otpornost [19].

## **2.6. Upotreba legura s prisjetljivosti oblika**

Legure s prisjetljivosti oblika svoju primjenu pronalaze u raznim granama industrije. Neke od najzvučnijih su strojarska industrija, razna upotreba kod motora i opruga te hidrauličnih spojeva. Također svoju upotrebu pronalaze i kao termoregulatori, uređaji koji služe za kontroliranje staklenika te kao električni zatvarači kod raznih elektronskih uređaja [11].

Ove legure još nose naziv tzv. prilagodljivi materijali, prilikom čega su posljednjih godina povećale svoju dostupnost, prvenstveno povećanom kvalitetom te znatno manjom cjenom proizvodnje. Navedene promjene dovele su do porasta popularnosti materijala ovog tipa, pa samim time i otvorile nove poslovne opcije legurama s prisjetljivosti oblika [13].

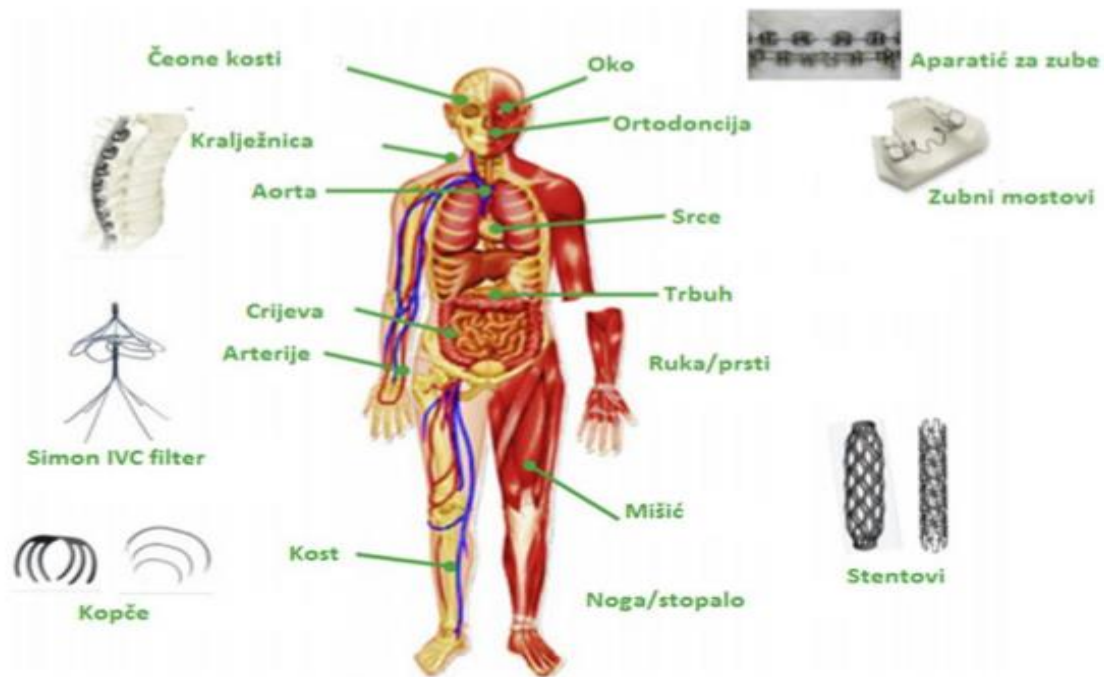
Neke od najvažnijih grana industrije gdje se primjenjuju legure s prisjetljivosti oblika su :

- biomedicinska industrija – kod koje je najveća upotreba kod raznih proteza i implanata,
- svemirska industrija – razvoj antena,
- aeronautika – za filtriranje štetnih frekvencija,
- izrada satova – ubacivanje opruga s prisjetljivosti oblika [4].

Također svoju primjenu legure s prisjetljivosti oblika pronalaze i u znanstvenim područjima, gdje se dugogodišnjim istraživanjem otkrila njihova sposobnost da raspršuju energiju kroz visokodeformacijske krugove bez ikakvih zaostalosti ili deformacija. Ovakva svojstva omogućila su primjenu legura s prisjetljivosti oblika kod građevinskih objekata radi zaštite od potresa [12].

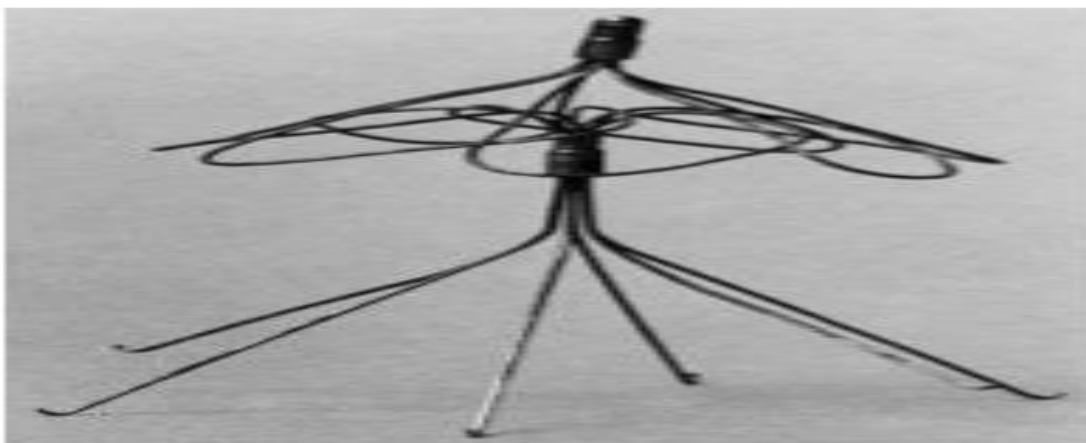
### **2.6.1. Upotreba legura s prisjetljivosti oblika u medicini**

Postupno legure s prisjetljivosti oblika zauzimaju važni značaj u medicini, invazivnoj kirurgiji te posebno kod proizvodnje medicinskih uređaja poput stentova, žica vodiča te uređaja koji se koriste za filtraciju. Bez obzira na razvoj raznih materijala u medicini, upotreba metalnih implanata još uvijek je jedno od najvažnijih područja pa je to još jedan dokaz važnosti ovih legura. Svoju primjenu su našle još i u stomatologiji, urologiji te kardiologiji. Slika 27 prikazuje cjeli niz potencijalnih i trenutnih primjena legura s prisjetljivosti oblika na modelu čovjeka odnosno u medicini [7].



Slika 27. Prikaz trenutnih i potencijalnih primjena legura s prisjetljivosti oblika u biomedicini [3]

Važnost legura s prisjetljivosti oblika je dokazana i prvim kardiovaskularnim uređajem „Simon filter“ (slika 28) čija je uloga bila spriječavati začeppljivanje krvnih žila, odnosno preventivno djelovati na plućnu emboliju. Glavni zadatak ovakvog tipa uređaja je filtriranje krvnih grudica odnosno ugrušaka koji cirkuliraju krvotokom, a unos filtera u krvotok postignut je uz pomoć efekta prisjetljivosti oblika [28].



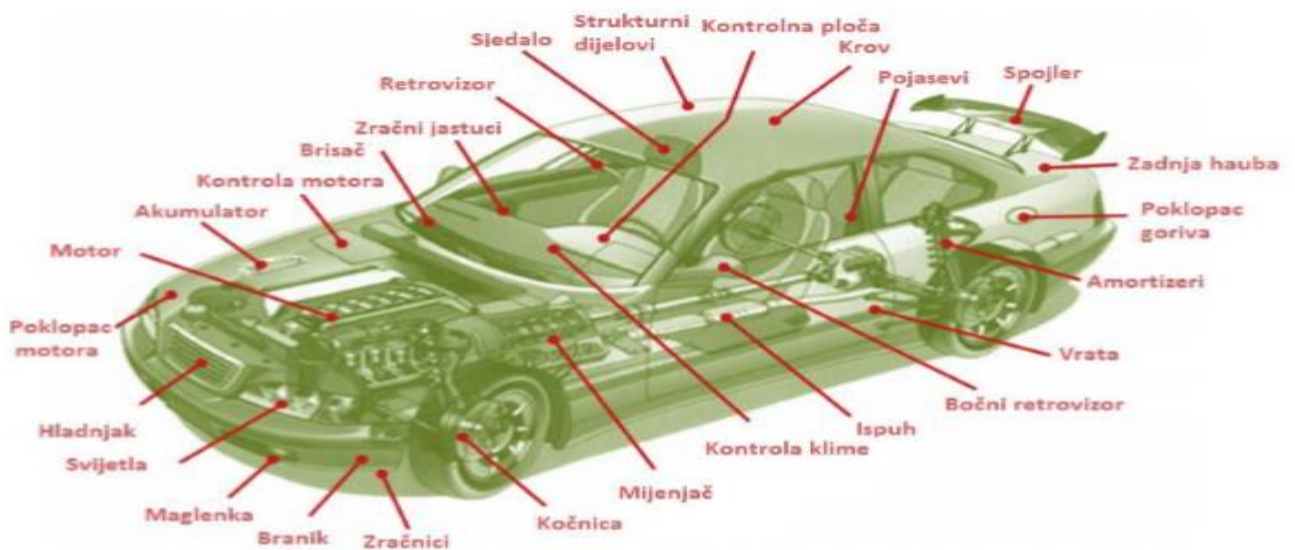
Slika 28. „Simon“ filter protiv stvaranja krvnih ugrušaka [28]

## 2.6.2. Primjena u metalnoj industriji

Jako bitnu primjenu legure s prisjetljivosti oblika nalaze u obliku aktuatora koju su definirani kao uređaji koji izvršavaju zadatak zahvaljujući promjeni temperature ili tlaka. Izrađeni su na način da pojednostavljuju te na što lakši način izvršavaju nove funkcije, smanjuju mehaničku kompleksnost, veličinu i masu. Kod automobila i zrakoplova se najčešće pojavljuju u sustavima za prigušivanje [29].

Kod automobila iz novije povijesti se koristi preko 200 aktuatora za kontrolu rada motora, promatranje ponašanja prijenosa i ovjesa, te za povećanje komforosti prilikom vožnje. Poznato je da su aktuatori izrađeni od legura s prisjetljivosti oblika znatno lakši i kompaktniji nego konvencionalni elektromagnetski aktuatori, te proizvode veću silu po jedinici volumena i samim time podnose veća naprezanja. Jedina mana im je ograničena primjena na onim mjestima gdje energetska učinkovitost i brzina nisu glavni čimbenici [29].

Za korištenje ovih legura u automobilima potrebno je ispitati stabilan rad u okolini na  $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$  do  $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ , a isto tako je potrebo omogućiti i materijale za rad iznad  $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Stoga unatoč svemu vidljivo je da zadnjih 10 godina dolazi do sve većeg korištenja električnih vozila, što ujedno dovodi do zaštite okoliša [7]. Slika 29 daje prikaz trenutne i moguće buduće primjene legura s prisjetljivosti oblika kod automobila.



Slika 29. Trenutna i potencijalna primjena legura s prisjetljivosti oblika kod automobila [3]

### 3. EKSPERIMENTALNI DIO

#### 3.1. Taljenje i lijevanje Cu-Al-Mn-Zr legure u laboratorijskoj elektrolučnoj peći

Legure Cu-Al-Mn-Zr pripravljene su od čistih metala čistoće 99,99 % Cu (6x6 mm), 99,8 % Mn (<4 mm), 99,99 % Al (2-10 mm) i 99,8 % Zr (granule 1-3 mm). Čiste metalne komponente taljene su u laboratorijskoj vakuumskoj elektrolučnoj peći (slika 30), uz uporabu zaštite argonom (legure su taljene tri puta u zaštitnoj atmosferi argona). Otopljene legure izlivenne su u Cu-kalupe (slika 31) promjera 8 mm i 12 mm visoke. Uvođenje argona u komoru je trajalo 15 minuta. Ciljani kemijski sastav proizvedenih legura i oznake uzoraka prikazani su u tablici 7.



Slika 30. Laboratorijska elektrolučna peć za taljenje i lijevanje



Slika 31. Bakreni kalup prije postupka taljenja s postavljenim čistim metalima

Na takav način proizvedeni uzorci (slika 32) su potom toplinski obrađeni i pripremljeni za analiziranje mikrostrukture na optičkom i pretražnom elektronskom mikroskopu, energetske disperzijske spektroskopije te mjerenjem mikrotvrdoće.



Slika 32. Uzorci Cu-Al-Mn-Zr legure proizvedeni lijevanjem u bakreni kalup

Tablica 7. Ciljani kemijski sastav ispitivanih uzoraka Cu-8,5Al-10Mn- (0,25-1) Zr legure

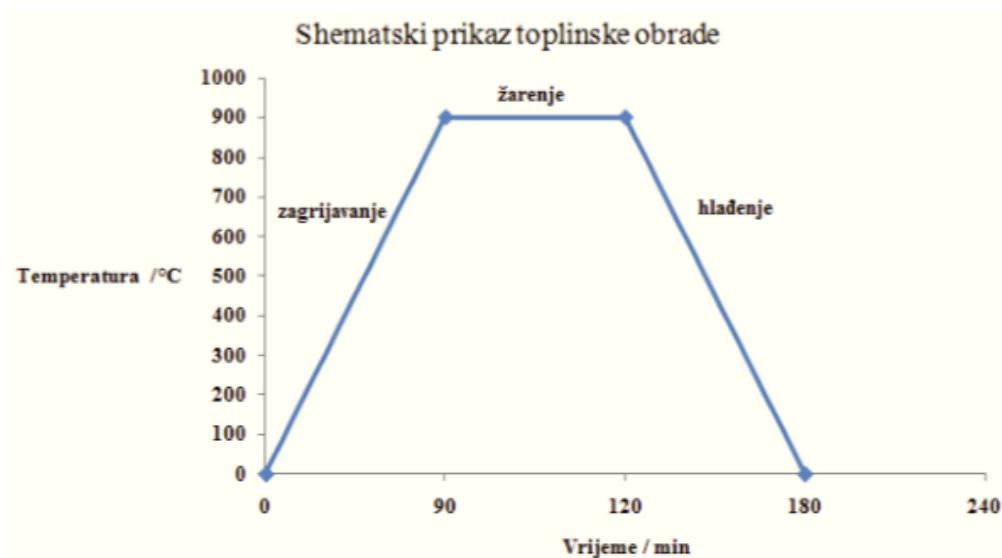
Oznaka uzorka	Cu, mas. %	Al, mas. %	Mn, mas. %	Zr, mas. %
1	81,25	8,5	10	0,25
2	81,00	8,5	10	0,50
3	80,75	8,5	10	0,75
4	80,50	8,5	10	1,00

### 3.2. Toplinska obrada

Nakon pretaljivanja i lijevanja, provedena je toplinska obrada Cu-Al-Mn-Zr legure. Toplinska obrada se sastojala od žarenja u elektrootpornoj komornoj peći, slika 33. Peć se u početku zagrijava 4 sata radi progrijavanja i postizanja temperature od 900 °C na kojoj su uzorci zadržani 30 minuta, te je potom uslijedilo hlađenje u vodi. Shematski prikaz provedenog postupka toplinske obrade prikazan je na slici 34.



Slika 33. Elektrootporna komorna peć za žarenje

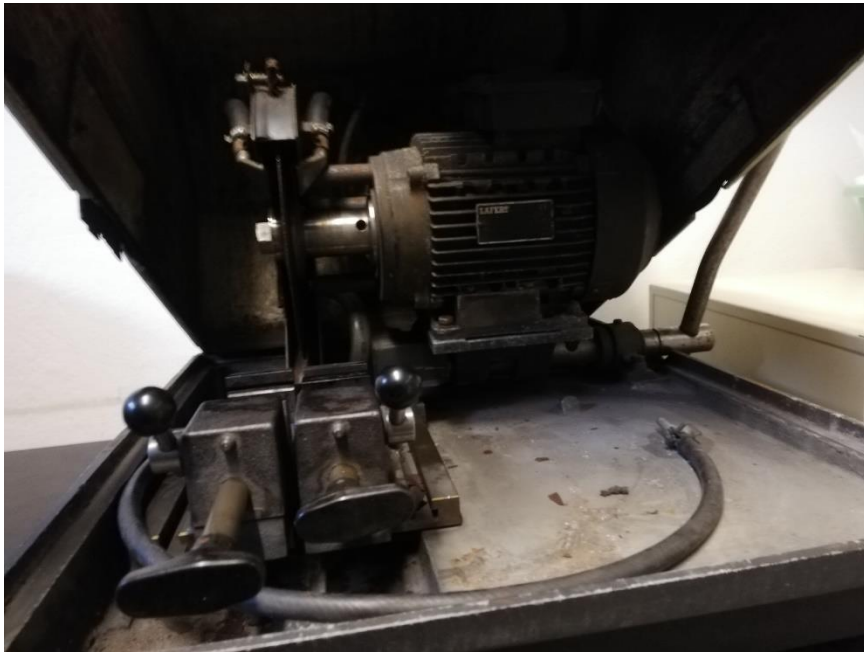


Slika 34. Shematski prikaz provedenog postupka toplinske obrade Cu-Al-Mn-Zr legure



### 3.3. Metalografska priprema

Rezanje uzoraka prvi je korak metalografske pripreme uzoraka, a provedeno je pomoću uređaja "Buehler Isomet", slika 35.



Slika 35. Uređaj za rezanje uzoraka "Buehler Isomet"

Nakon što su uzorci odrezani, uslijedilo je vruće prešanje, tj. ulaganje uzoraka u vodljivu masu KonductoMet na uređaju SimpliMet 1000 proizvođača Buehler, slika 36, kako bi se uzorci mogli metalografski pripremiti za ispitivanje na optičkom i pretražnom elektronskom mikroskopu. Prije izvođenja samog procesa ulaganja uzoraka, na kontrolnoj ploči postavljeni su parametri za tlak, temperaturu te vrijeme zagrijavanja i hlađenja. Postupak se izvodi pri visokoj temperaturi i visokom tlaku. Ciklus se sastoji od predgrijavanja, zagrijavanja na 180 ° C (150 s) i hlađenja (180 s), a tlak iznosi 250 bara.





Slika 36. Uređaj Buehler Simplimet 1000 za vruće prešanje uzoraka u vodljivu masu

Zadnji korak metalografske pripreme je brušenje i poliranje uzoraka, a postupak se izvodio na uređaju "Phoenix Beta", proizvođača Buehler, slika 37. Uzorci su brušeni papirima granulacije od 240 do 1200, pri 100 okretaja/minuti i opterećenju od 20 N u trajanju 3 minute. Tijekom brušenja uzorci su hlađeni vodom.

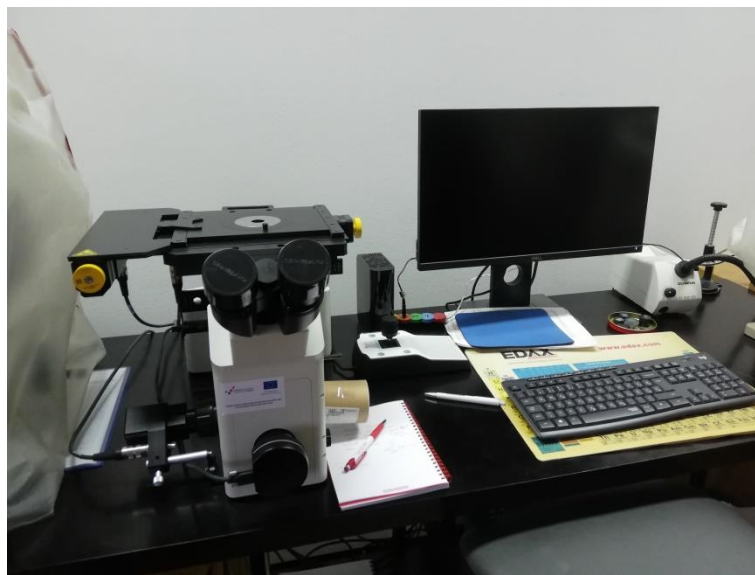


Slika 37. Uređaja za brušenje i poliranje "Buehler Phoenix Beta"

Kod poliranja uzoraka kao podloga se koristila tkanina ("filc"), a postupak je trajao 5 min. Za poliranje se koristila emulzija vode i  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (glinice). Poslije toga je provedeno nagrizanje u otopini 48 mL metanola + 10 mL HCl + 2,5 g  $\text{FeCl}_3$ , kako bi se mikrostruktura nakon poliranja učinila vidljivom. Nakon poliranja uzorci su najprije isprani pod mlazom vode, zatim u alkoholu, a potom osušeni u struji toplog zraka.

### 3.4. Optička i pretražna elektronska mikroskopija

Optička mikroskopija je metoda kojom se povezuju analitički podaci dobiveni pomoću drugih tehnika za fizikalno - kemijsku karakterizaciju spojeva ili se njom objašnjavaju uočene promjene kristalnog oblika. Optički mikroskop omogućava proučavanje faza koje nastaju prilikom skrućivanja, granice faza, fizikalne nečistoće i greške mikrostrukture itd. Za dobivanje slike koristi se vidljiva svjetlost i sustav leća. Ispitivanja se izvode pomoću mikroskopa koji radi na principu odbijanja svjetlosti s površine [30]. Ispitivanje Cu-Al-Mn-Zn legure provedeno je na optičkom mikroskopu GX51 s digitalnom kamerom Olympus DP70, slika 38. Dobivene su mikrografije na dvije različite pozicije (1 - sredina, 2 - rub) svakog ispitivanog uzorka pri povećanjima od 50, 100, 200 i 500x.



Slika 38. Optički mikroskop Olympus GX51 s digitalnom kamerom Olympus DP70

Nakon optičke, uslijedila je pretražna elektronska mikroskopija koja je provedena na mikroskopu Tescan Vega 5136 MM opremljenom s energetski disperzijskim spektrometrom, slika 39.



Slika 39. Pretražni elektronski mikroskop Tescan VEGA 5136 MM

Pretražna elektronska mikroskopija je istraživačka metoda koja omogućava ispitivanje površine različitih materijala (metala, polimera, kompozita, stakla i sl.). Razlika u odnosu na optički mikroskop je da umjesto svjetlosti, na ispitivani objekt pada snop elektrona. Elektroni se raspršuju iz izvora (katode) te padaju na elektronske leće koje služe za usmjeravanje elektrona na površinu uzorka. Komora elektronskog mikroskopa radi pod niskim ili visokim vakuumom. Snop elektrona pobuđuje elektrone u uzorku. Energije proizašlih elektrona iz uzorka se skupljaju, te se mjere specijalnim detektorima. Na kraju se pomoću mikroprocesora stvara slika na računalu [30].

Pretražni elektronski mikroskop koristi nekoliko tipova detektora:

- BSE (eng. Back Scatter Electron) - detektor povratnog raspršenja;
- SE (eng. Secondary Electron) - detektor sekundarnih elektrona;
- EDS (eng. Energy Dispersive Spectrometer) - energetska disperzijski spektrometar.

Elektron iz elektronskog snopa mikroskopa se može odbiti prilikom sudara s atomskom jezgrom atoma koji gradi uzorak. Takve odbijene elektrone nazivamo elektronima povratnog raspršenja ili BSE. BSE detektor se koristi za proučavanje razlika u kemijskom sastavu uzorka.

Kada se u trenutku sudara elektrona iz snopa i uzorka izbije elektron iz elektronskog omotača atoma, takve elektrone nazivamo sekundarnim elektronima ili SE. Takav detektor prikazuje površinu uzorka u velikoj rezoluciji pa je pogodan za proučavanje morfologije [30].

Prilikom izbijanja elektrona iz elektronskog omotača ostaje prazno mjesto koje se potom popuni elektronom iz druge elektronske ljuske više energije.

Skokom elektrona emitira se jedan kvant energije ili X-zraka. Energija nastalog zračenja je karakteristična za svaki kemijski element i takvu vrstu zračenja detektira energetska disperzijski spektrometar ili EDS. Koristi se za određivanje kemijskog sastava uzorka. Najveća prednost SEM mikroskopa je rezolucija, dok je najveći nedostatak taj da uzorak mora biti krutog agregatnog stanja te da moraju stati u mikroskopsku komoru [30]. Ispitivanje Cu-Al-Mn-Zr legure provedeno je na pretražnom elektronskom mikroskopu Tescan VEGA 5136 MM, slika 39. Dobivene su mikrografije na dvije različite pozicije (1 - sredina, 2 - rub) svakog ispitivanog uzorka pri povećanjima od 100 do 2000 x, uz prosječni kemijski sastav pojedinih pozicija primjenom energetske disperzijske spektrometrijom.

### **3.5. Mjerenje mikrotvrdoće**

Ispitivanje tvrdoće jedna je od najkorištenijih metoda za ispitivanje materijala. Pojam tvrdoće se može okarakterizirati kao otpornost materijala prema prodiranju drugog stranog materijala u njegovu površinu. Mjerenje tvrdoće se može provesti pomoću nekoliko metoda, a najčešće su to Vickersova, Brinellova i Rockwellova metoda [31].

Za određivanje mikrotvrdoće uzoraka Cu-Al-Mn-Zr legure koristila se Vickersova metoda, a ispitivanje je provedeno na mikrotvrdomjeru Leica VMHT, slika 40. Kod navedene metode mjerenja koristi se penetrator s dijamantnim utiskivačem u obliku pravilne četverostrane piramide i vršnog kuta od  $136^\circ$ . Mjerenje mikrotvrdoće je provedeno na uzorku Cu-Al-Mn-Zr legure prije i nakon toplinske obrade.

Postupak mjerenja mikrotvrdoće započinje tako da se uzorak najprije postavlja u nosač te se promatra površina uzorka pod povećanjem kako bi se pronašlo najpovoljnije mjesto za utiskivanje piramide u uzorak (ispitivanje mikrotvrdoće). Zatim se iznad površine uzorka postavlja penetrator s dijamantnim utiskivačem. Vrijeme trajanja utiskivanja bilo je 10 sekundi, dok je sila koja je djelovala na ispitivani uzorak iznosila 9,81 N. Završni dio mjerenja je promatranje otiska na površini te mjerenja dijagonala otiska iz kojih se potom određuje mikrotvrdoća po Vickersu (HV1).



Slika 40. Mikrotvrdomjer Leica VMHT

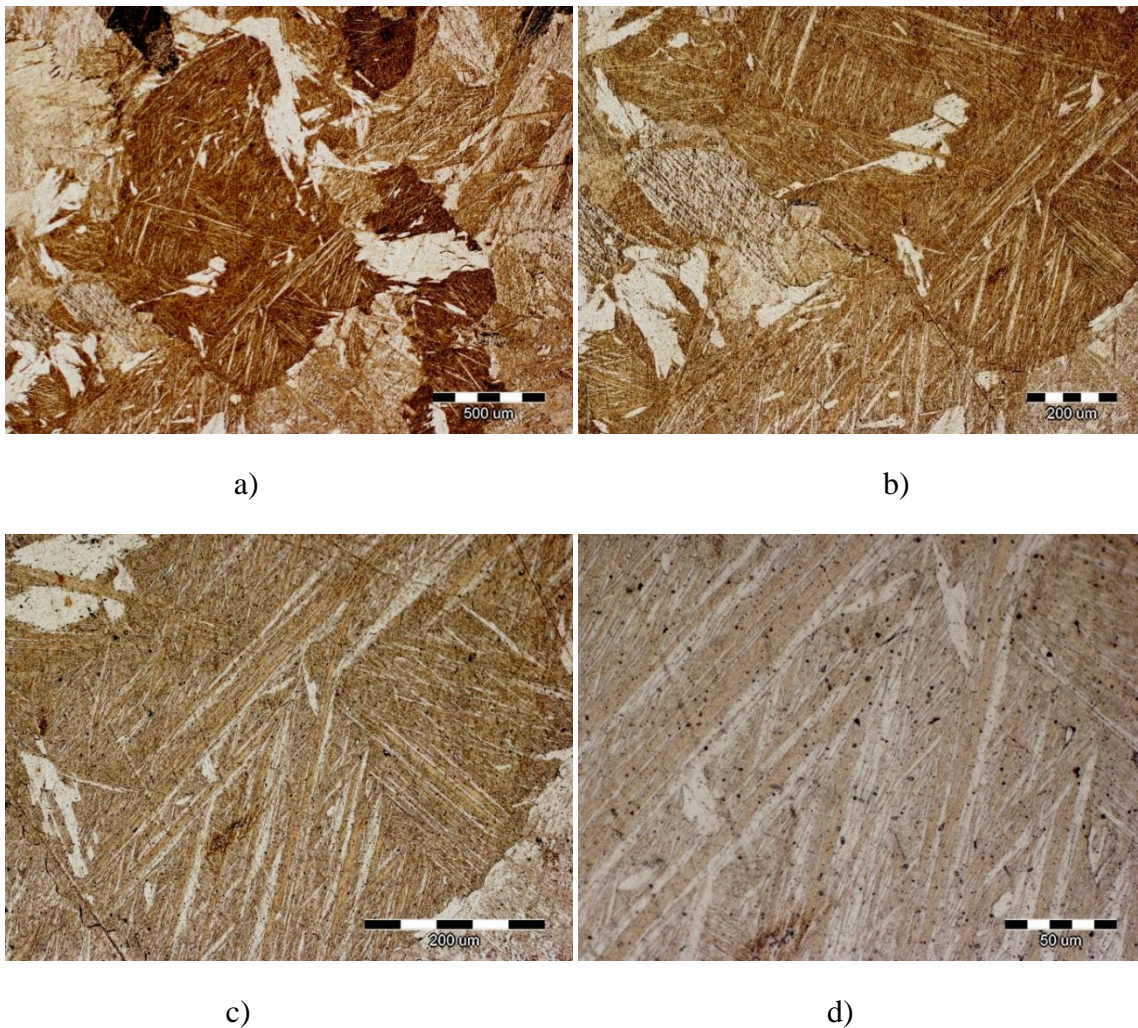
Prednosti metode po Vickersu su da je tvrdoća neovisna o primjenjenoj sili, moguće je mjeriti tvrdoću i najtvrdih materijala, vrlo tankih uzoraka te čak i tvrdoću pojedinih zrna (kristala) primjenom male sile. Također, otisak je vrlo mali, pa ne oštećuje površinu, što je važno pri mjerenju tvrdoće gotovih proizvoda. Nedostatak ove metode je da je potrebna kvalitetna priprema površine uzorka na kojoj se obavlja mjerenje [31].



## 4. REZULTATI I RASPRAVA

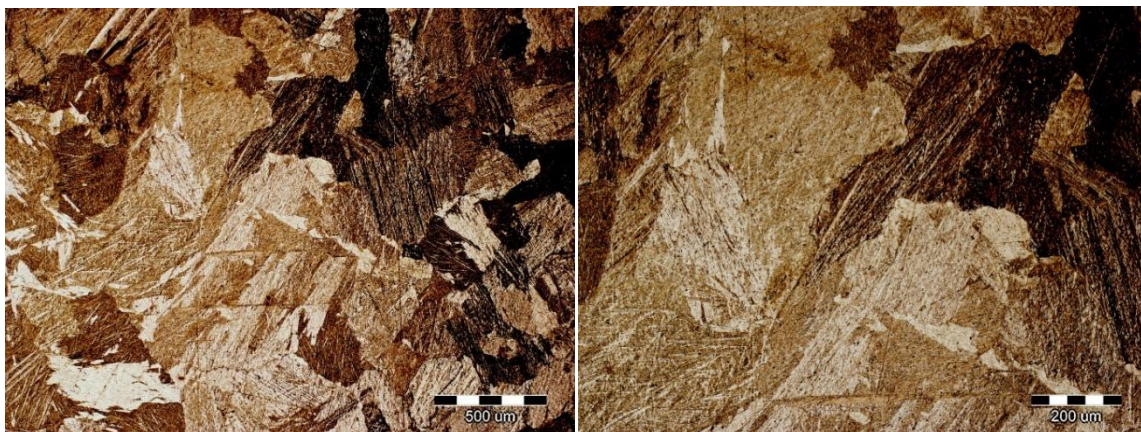
### 4.1. Rezultati optičke mikroskopije prije i nakon toplinske obrade

U ovom diplomskom radu prikazani su preliminarni rezultati ispitivanja utjecaja dodatka cirkonija na mikrostrukturu i mikrotvrdoću legure s prisjetljivosti oblika Cu-Al-Mn. Slike 41-56 prikazuju mikrografije dobivene optičkom mikroskopijom ispitivanih legura Cu-8,5Al-10Mn- (0,25-1) Zr nakon lijevanja (slike 41- 48 ) i nakon toplinske obrade 900 ° C / 15 min / voda (slike 49 - 56 ). Detaljnom analizom dobivenih optičkih mikrografija uzoraka Cu-Al-Mn-Zr legure u lijevanom stanju može se uočiti da je samo kod legure Cu-8,5Al-10Mn-0,25Zr u mikrostrukтури prisutan martenzit (slike 41 i 42). Ostale istraživane legure u lijevanom stanju pokazuju dvofaznu mikrostrukturu ( $\beta$  i  $\gamma_2$ ) bez martenzitne faze.



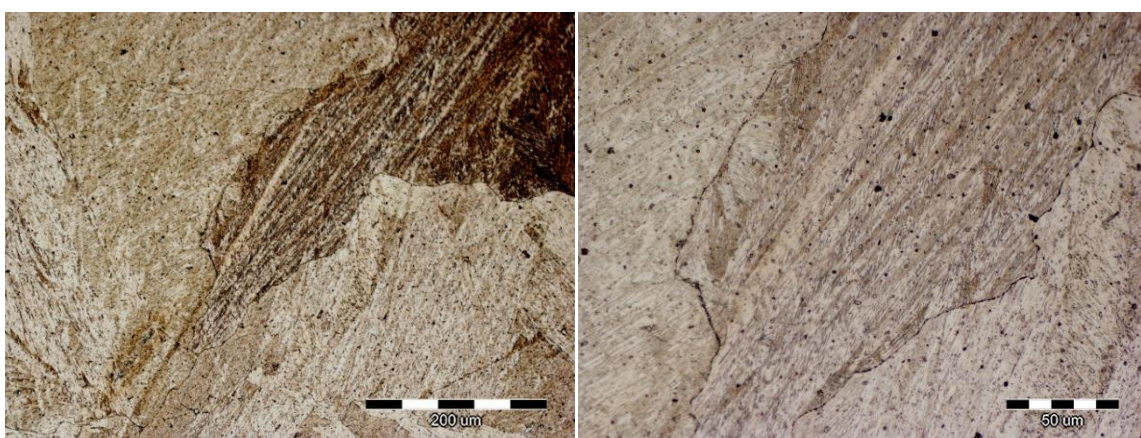
Slika 41. Optičke mikrografije sredine uzorka 1 (0,25 % Zr); a) 50x, b) 100x, c) 200x, d) 500x





a)

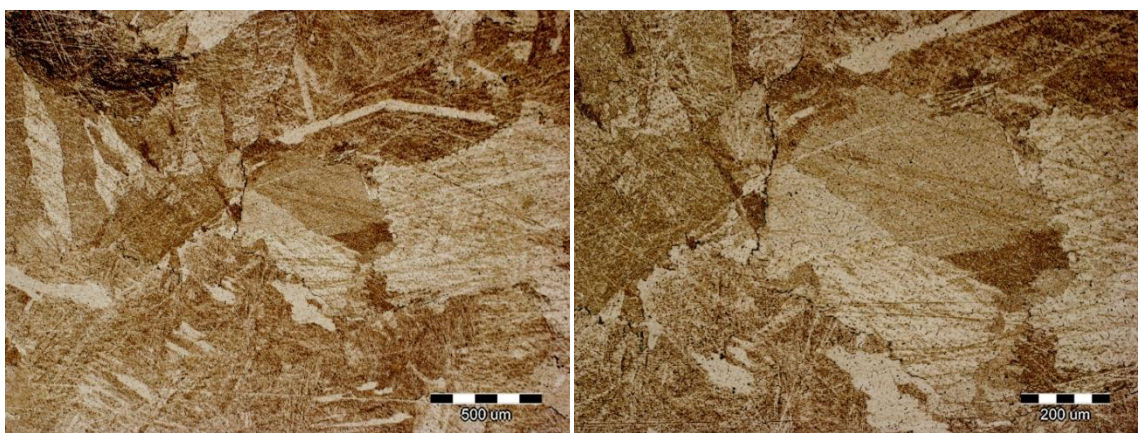
b)



c)

d)

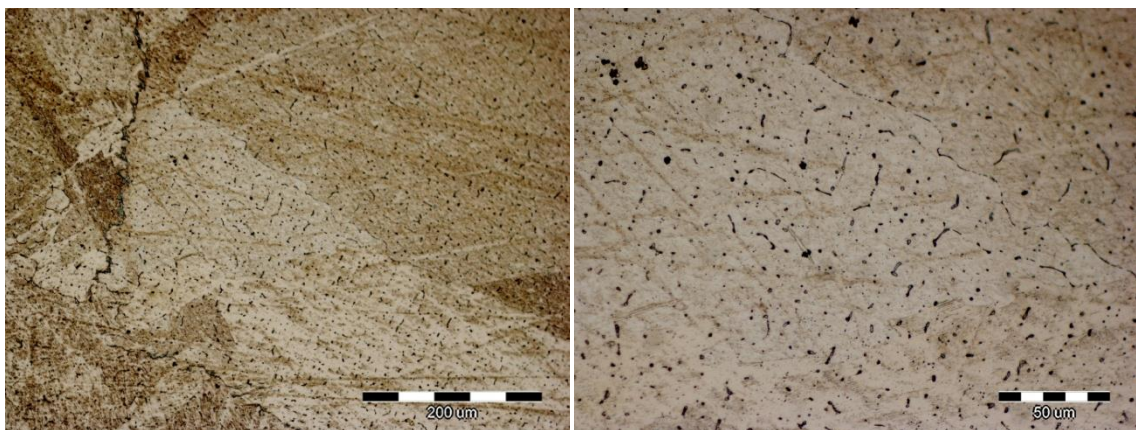
Slika 42. Optičke mikrografije ruba uzorka 1 (0,25 % Zr); a) 50x, b) 100x, c) 200x, d) 500x



a)

b)

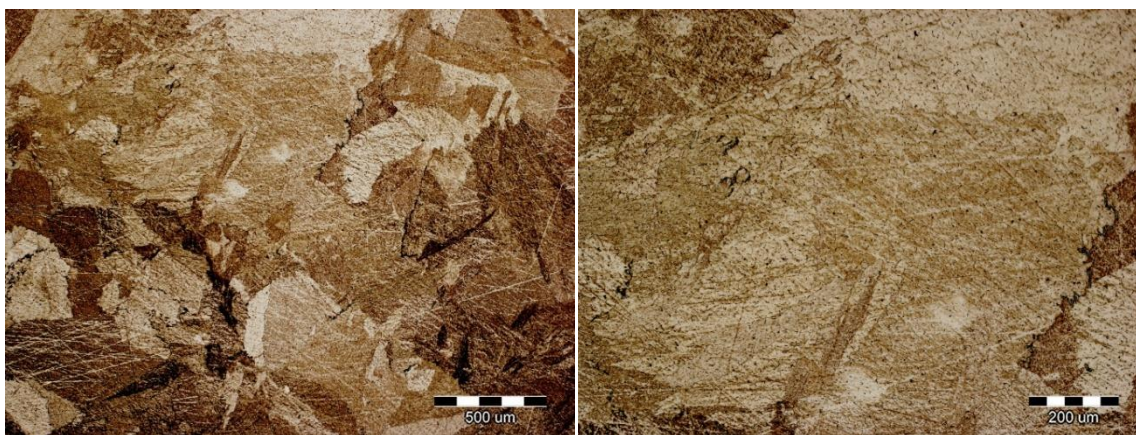




c)

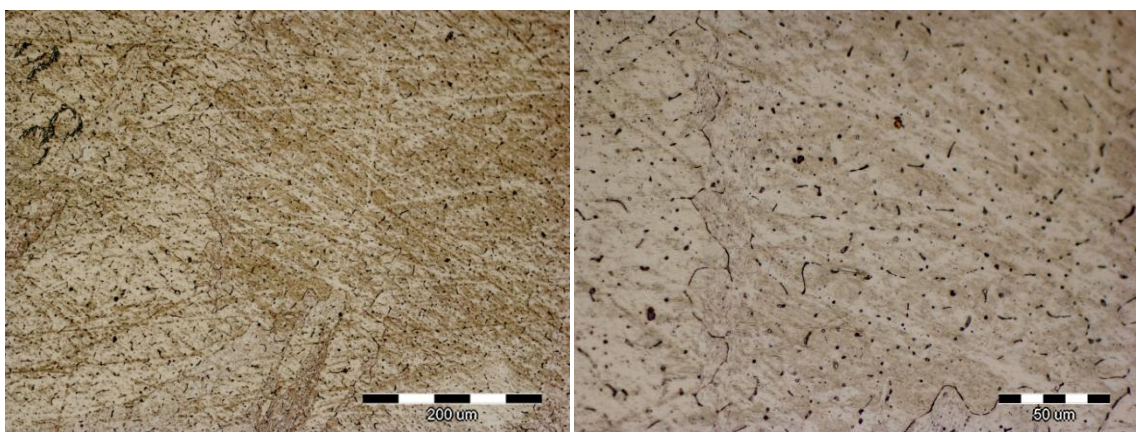
d)

Slika 43. Optičke mikrografije sredine uzorka 2 (0,50 % Zr); a) 50x, b) 100x, c) 200x, d) 500x



a)

b)

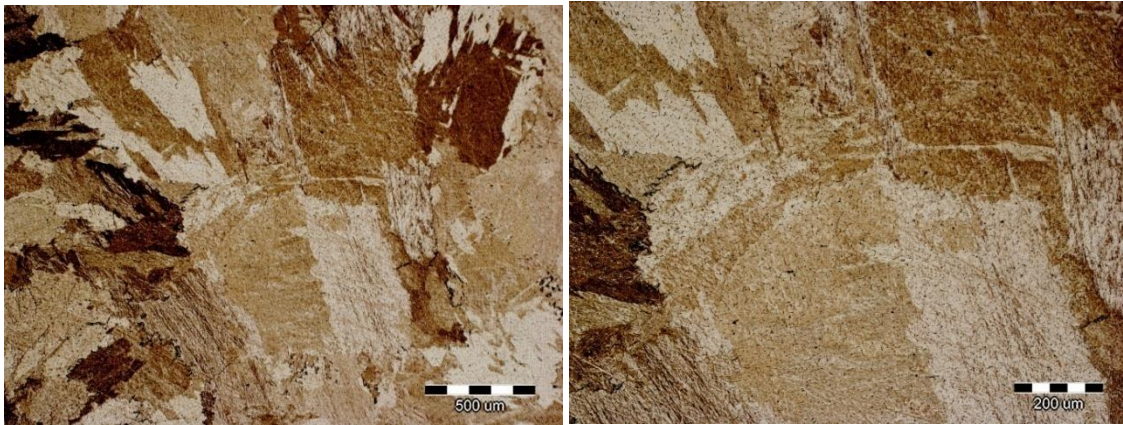


c)

d)

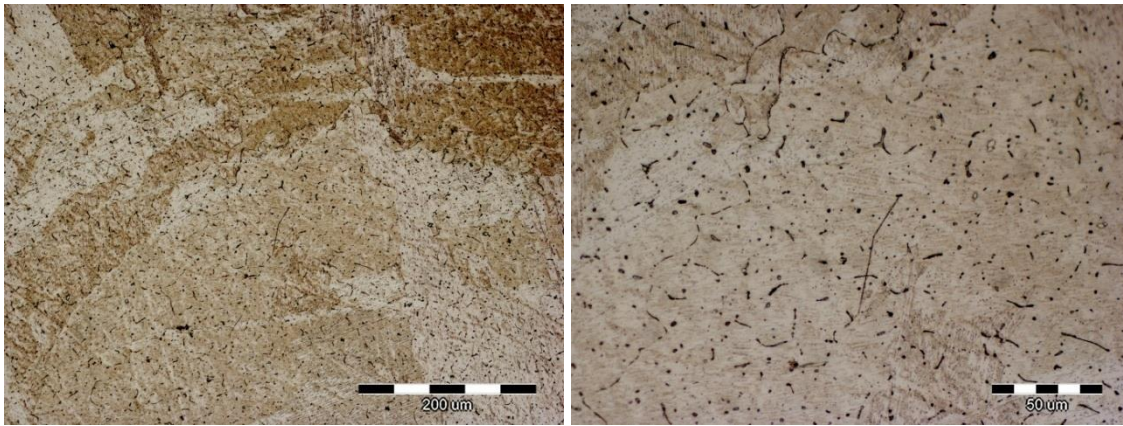
Slika 44. Optičke mikrografije ruba uzorka 2 (0,50 % Zr); a) 50x, b) 100x, c) 200x, d) 500x





a)

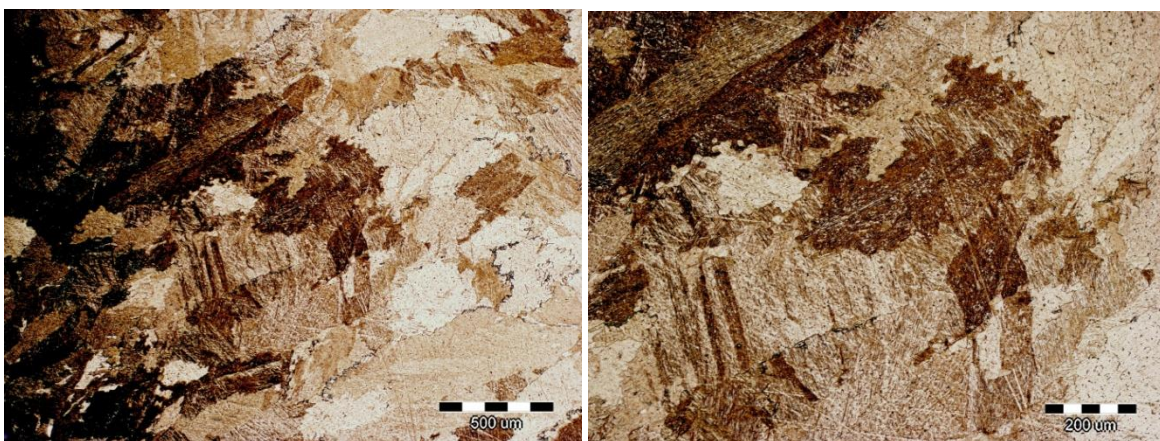
b)



c)

d)

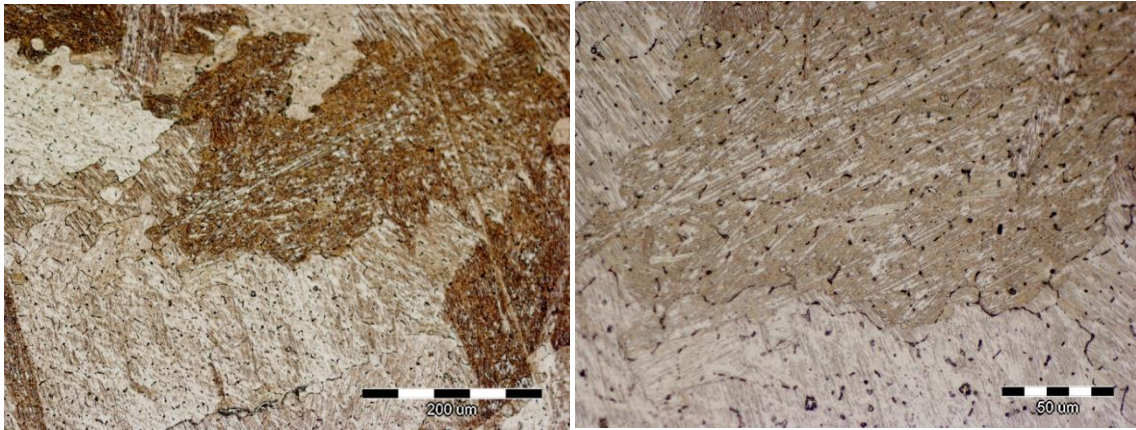
Slika 45. Optičke mikrografije sredine uzorka 3 (0,75 % Zr); a) 50x, b) 100x, c) 200x, d) 500x



a)

b)

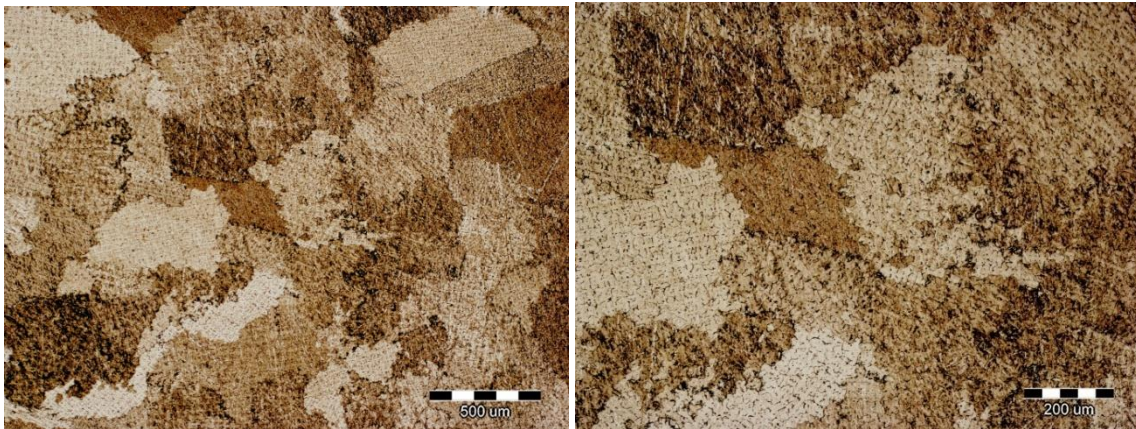




c)

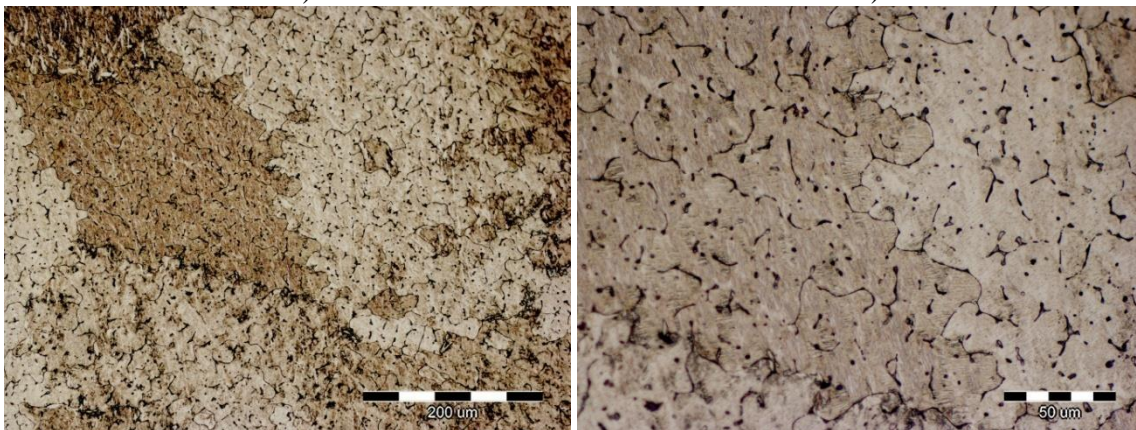
d)

Slika 46. Optičke mikrografije ruba uzorka 3 (0,75 % Zr); a) 50x, b) 100x, c) 200x, d) 500x



a)

b)

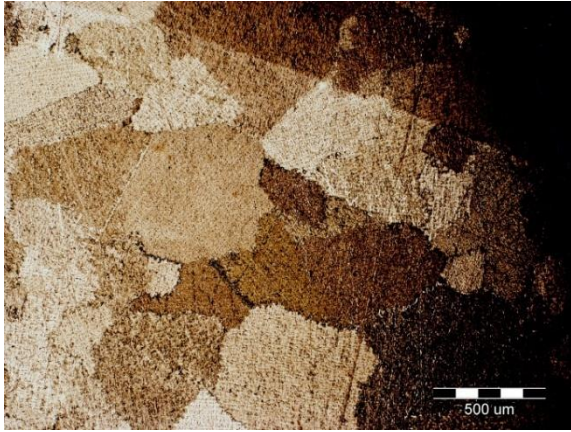


c)

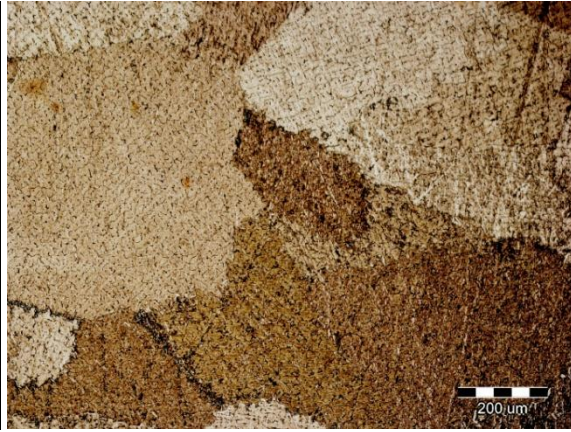
d)

Slika 47. Optičke mikrografije sredine uzorka 4 (1,0 % Zr); a) 50x, b) 100x, c) 200x, d) 500x

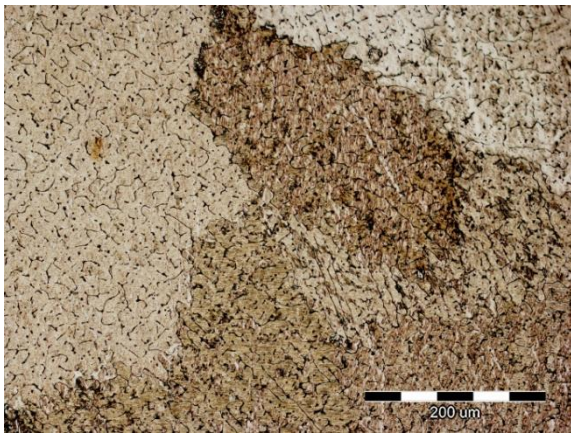




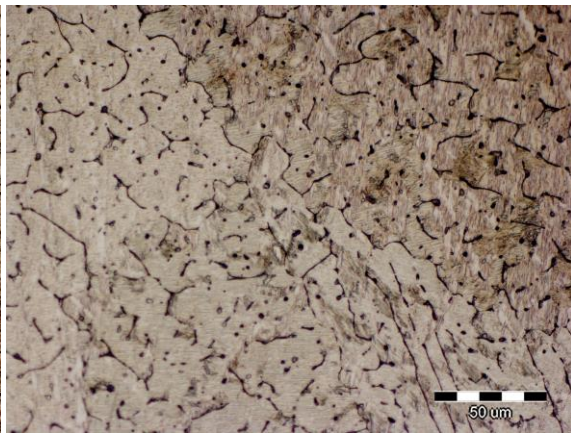
a)



b)



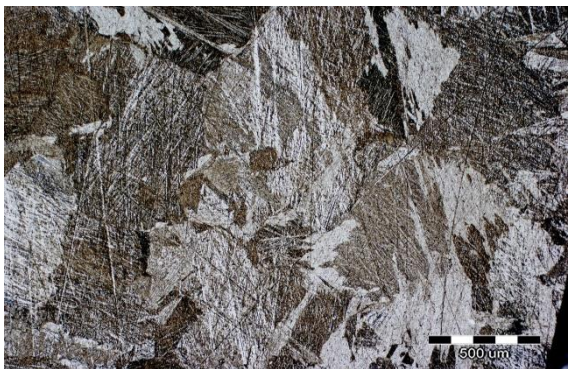
c)



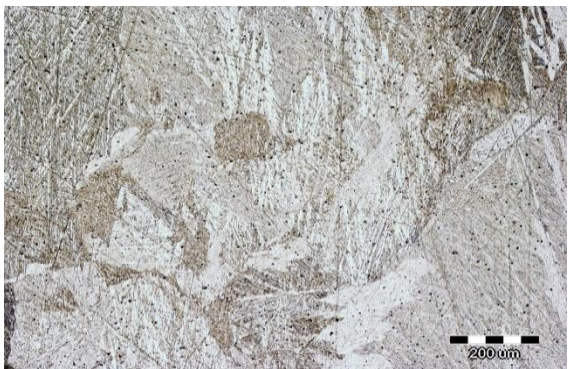
d)

Slika 48. Optičke mikrografije ruba uzorka 4 (1,0 % Zr); a) 50x, b) 100x, c) 200x, d) 500x

Nakon toplinske obrade 900 ° C/15 min/voda optičke mikrografije uzoraka pokazuju sličnosti sa uzorcima u lijevanom stanju. U literaturi [4] se navodi da eutektička reakcija započinje pri 1037° C i 8,5% Al, a završava pri 565° C i 11,8% Al. Tijekom hlađenja u neravnotežnim uvjetima  $\beta$  faza može transformirati u martenzit  $\beta_1$ . Legure s prisjetljivosti oblika mogu transformirati sljedećim redosljedom :  $\beta$  (A2) -  $\beta_2$  (A2) - $\beta_1$  (2<sub>1</sub>), dok martenzit nastaje sljedećom transformacijom:  $\beta_1$  (2<sub>1</sub>) -  $\beta_1'$  ( 9R ili 18R). Tip  $\beta_1'$  martenzita obično ima „cik – cak“ monologiju, dok  $\gamma_1'$  martenzit nastaje u obliku zona.

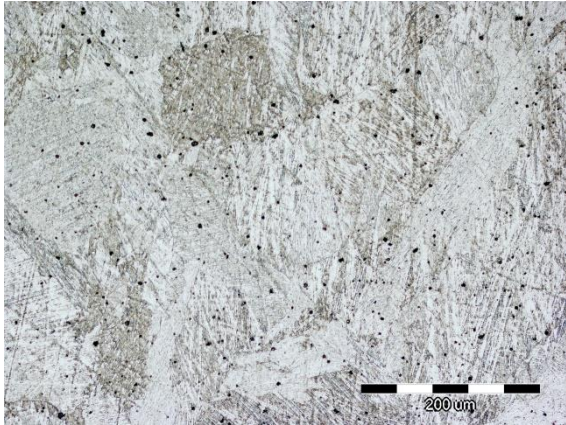


a)

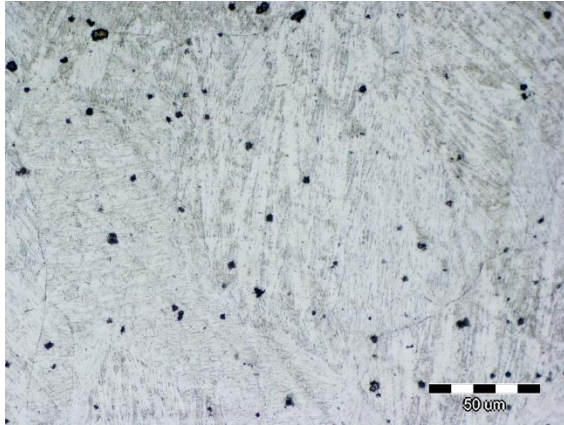


b)



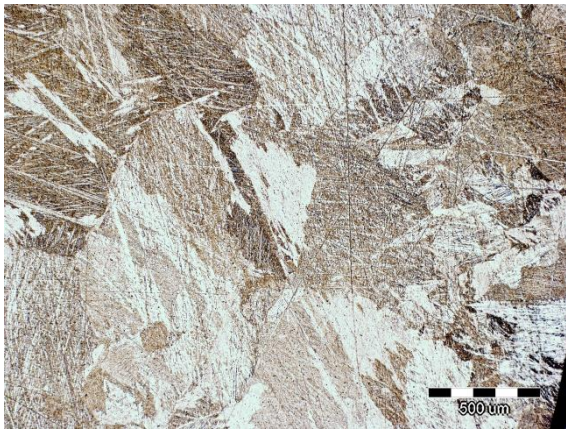


c)

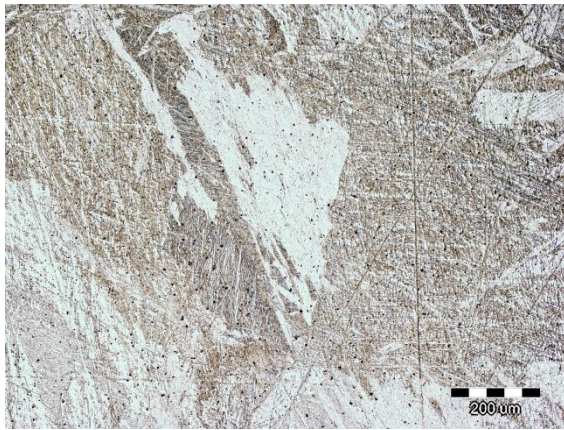


d)

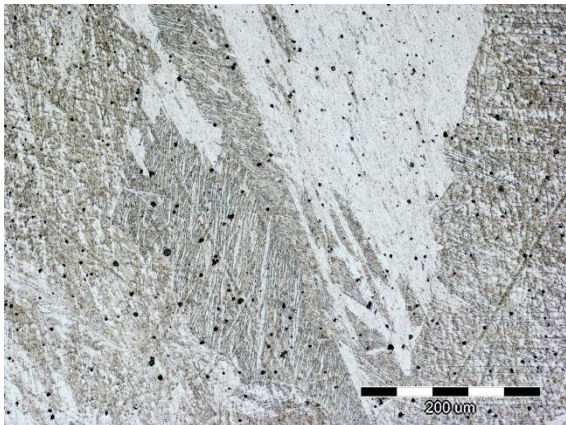
Slika 49. Optičke mikrografije sredine uzorka 1 (0,25 % Zr) nakon toplinske obrade (900 ° C/ 15 min/voda); a) 50x, b) 100x, c) 200x, d) 500x



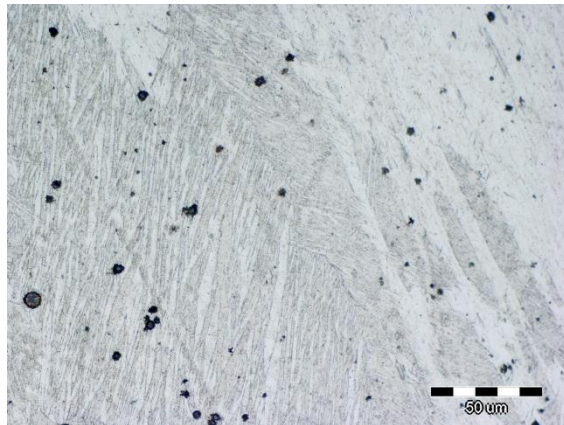
a)



b)



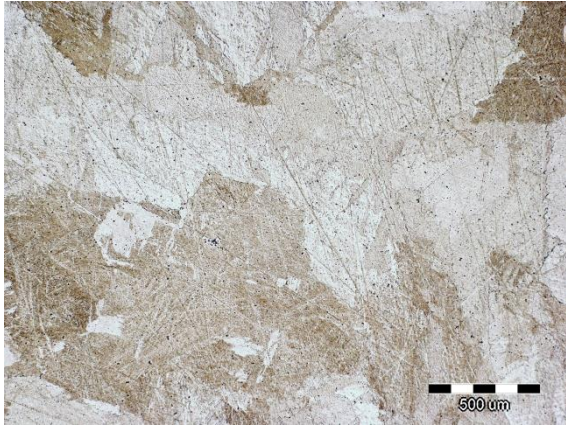
c)



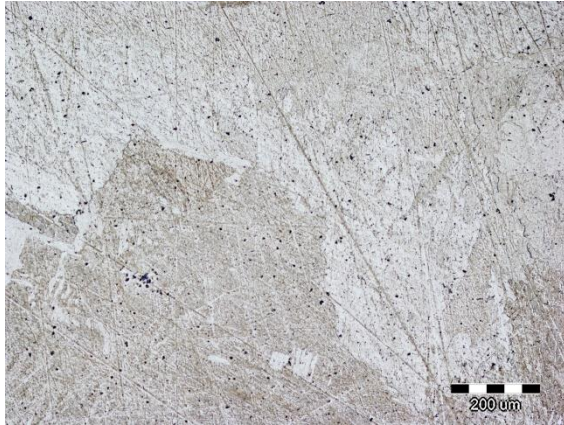
d)

Slika 50. Optičke mikrografije ruba uzorka 1 (0,25 % Zr) nakon toplinske obrade (900 ° C/ 15 min/voda); a) 50x, b) 100x, c) 200x, d) 500x

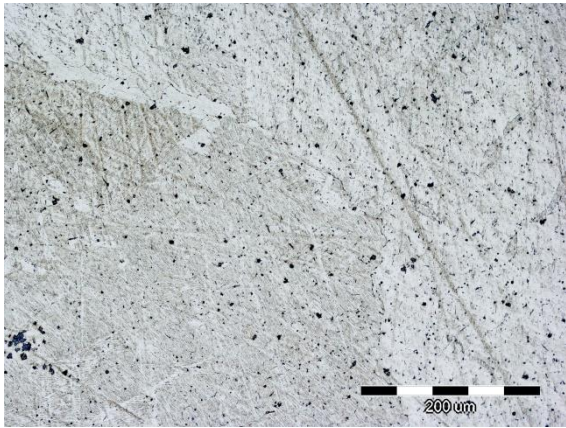




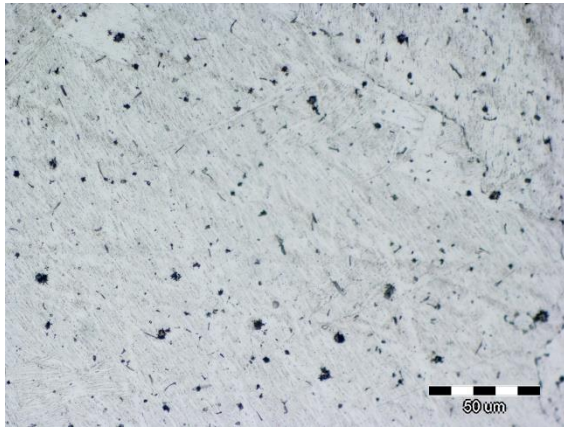
a)



b)

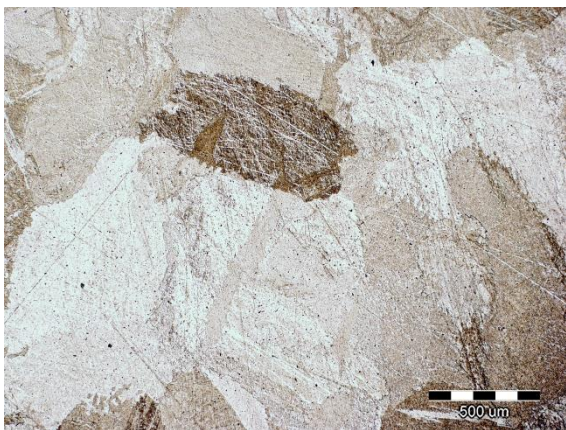


c)

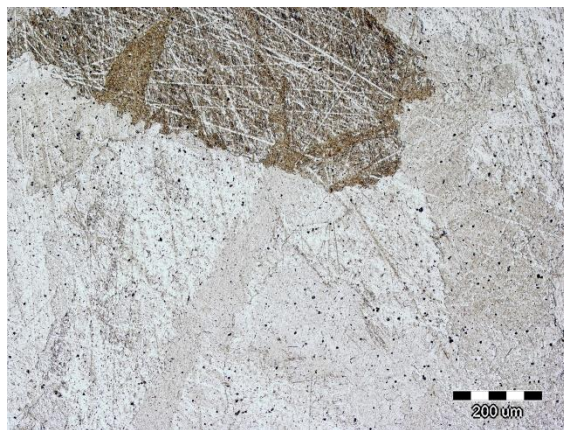


d)

Slika 51. Optičke mikrofotografije sredine uzorka 2 (0,50 % Zr) nakon toplinske obrade (900 ° C/ 15 min/voda); a) 50x, b) 100x, c) 200x, d) 500x

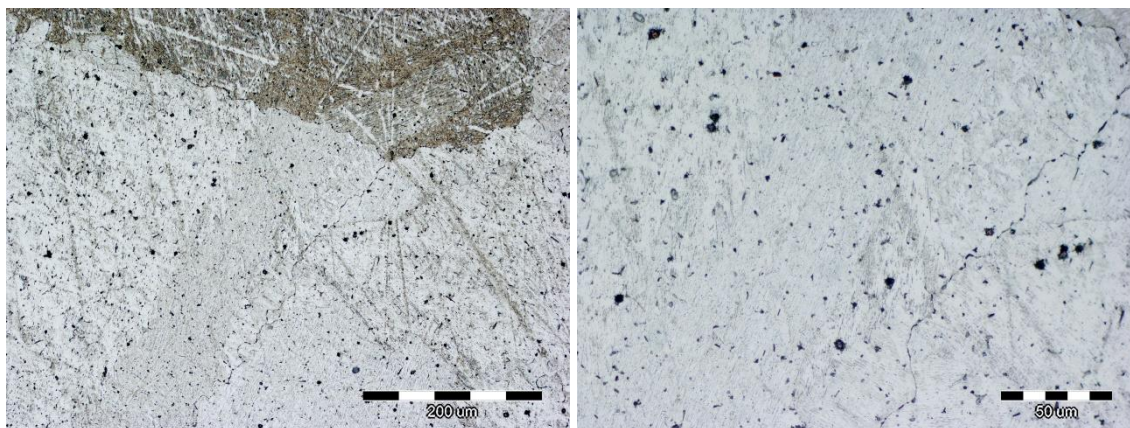


a)



b)

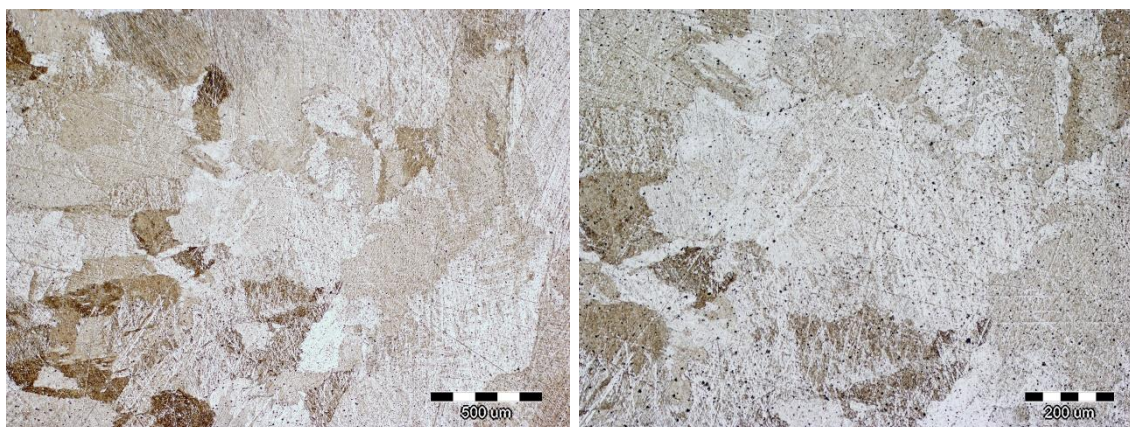




c)

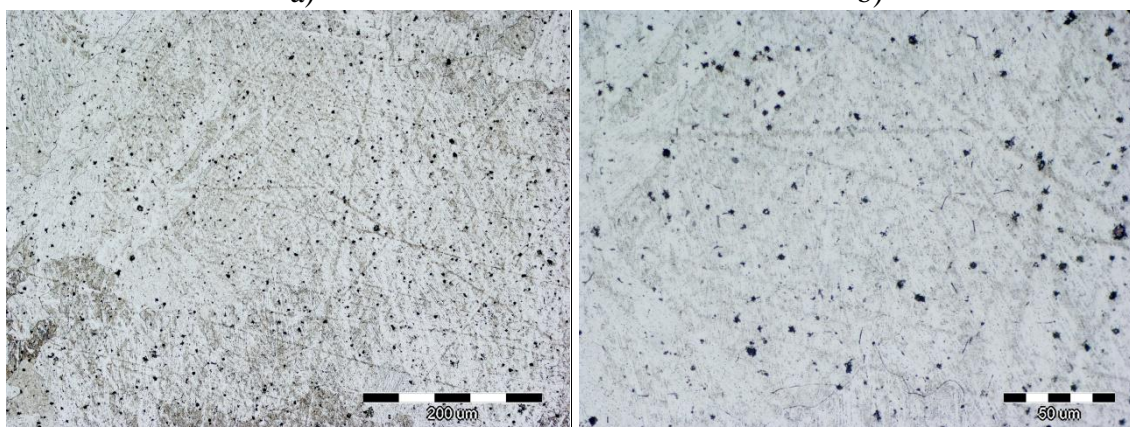
d)

Slika 52. Optičke mikrografije ruba uzorka 2 (0,50 % Zr) nakon toplinske obrade (900 ° C/ 15 min/voda); a) 50x, b) 100x, c) 200x, d) 500x



a)

b)

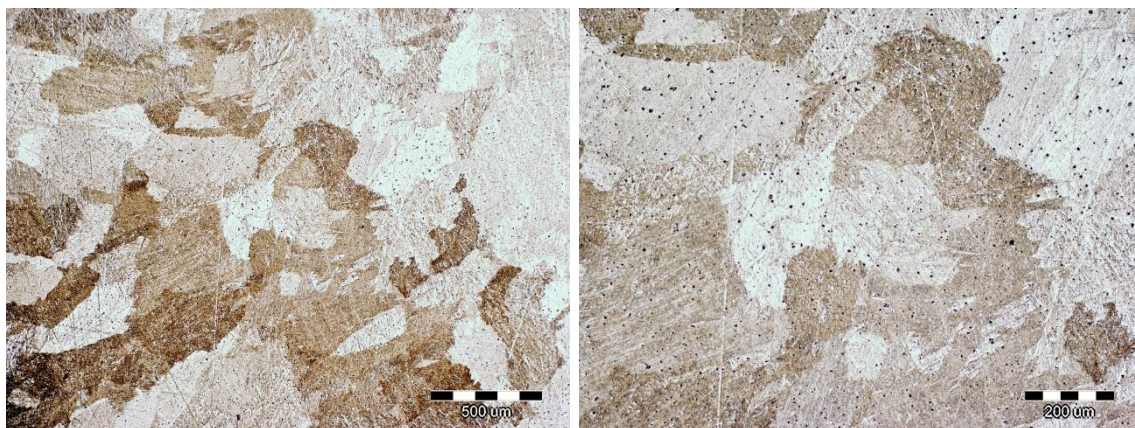


c)

d)

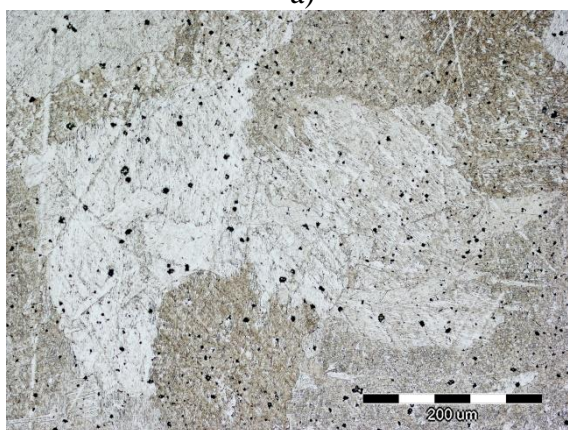
Slika 53. Optičke mikrografije sredine uzorka 3 (0,75 % Zr) nakon toplinske obrade (900 ° C/ 15 min/voda); a) 50x, b) 100x, c) 200x, d) 500x



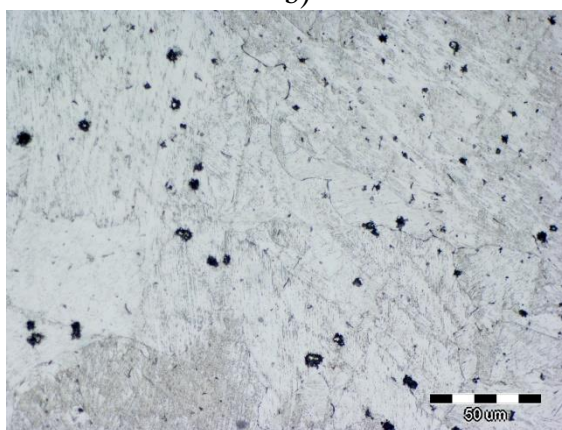


a)

b)

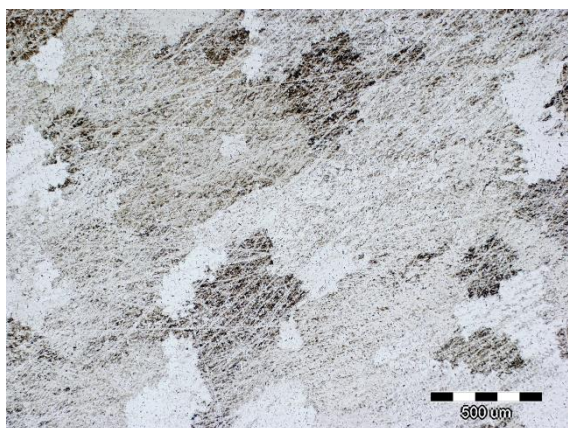


c)

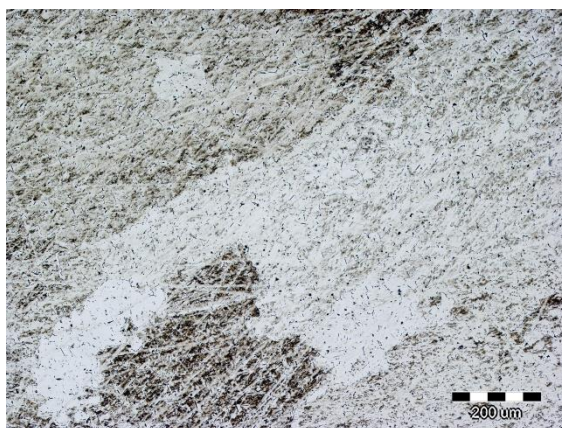


d)

Slika 54. Optičke mikrofografije ruba uzorka 3 (0,75 % Zr) nakon toplinske obrade (900 ° C/ 15 min/voda); a) 50x, b) 100x, c) 200x, d) 500x

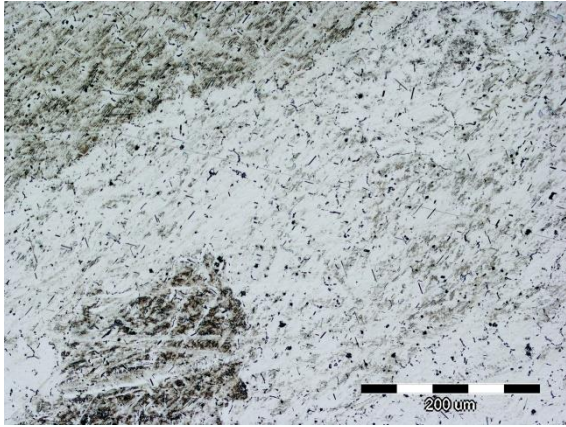


a)

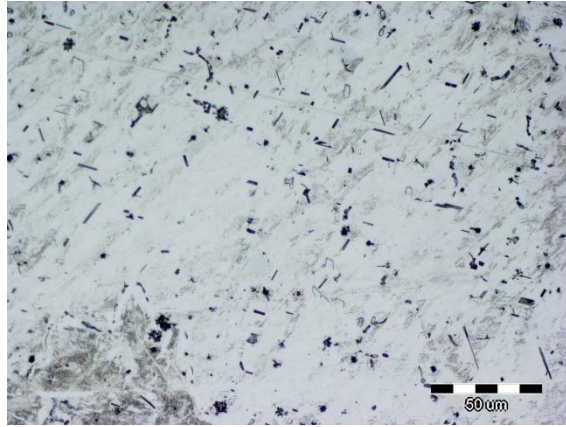


b)





c)

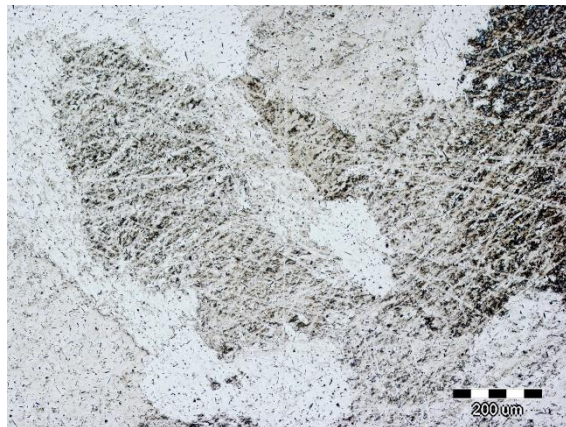


d)

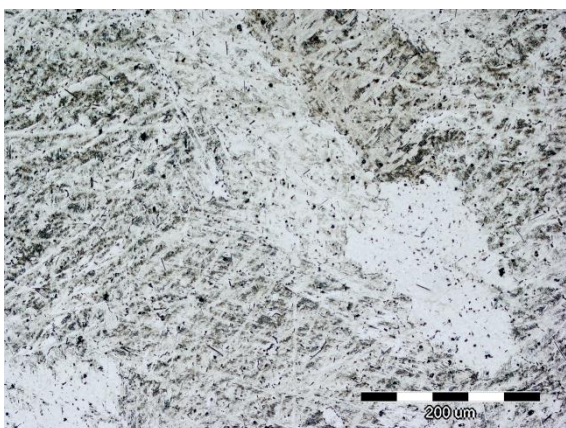
Slika 55. Optičke mikrografije sredine uzorka 4 (1,0 % Zr) nakon toplinske obrade (900 ° C/ 15 min/voda); a) 50x, b) 100x, c) 200x, d) 500x



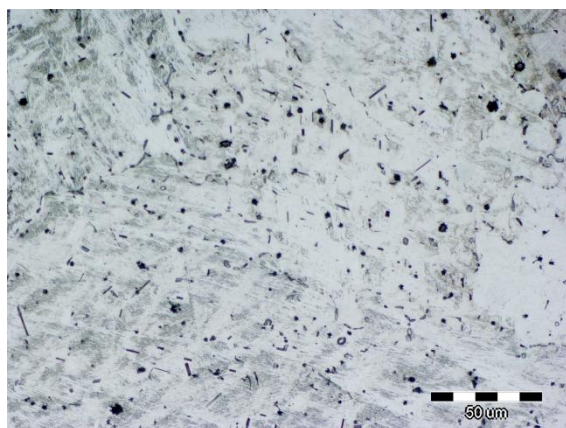
a)



b)



c)



d)

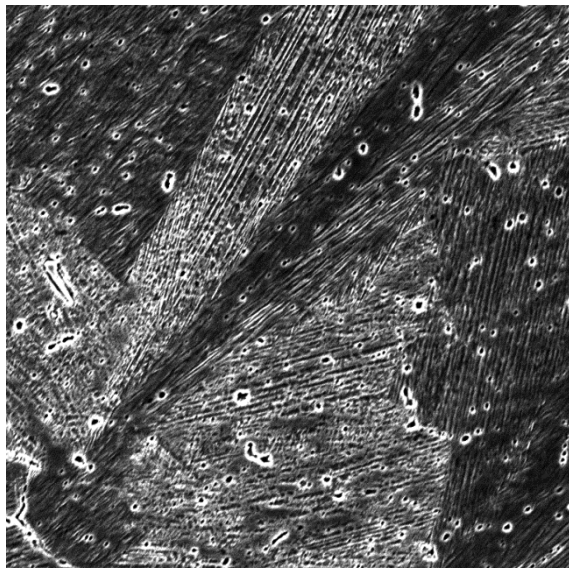
Slika 56. Optičke mikrografije ruba uzorka 4 (1,0 % Zr) nakon toplinske obrade (900 ° C/ 15 min/voda); a) 50x, b) 100x, c) 200x, d) 500x



## 4.2. Rezultati pretražne elektronske mikroskopije

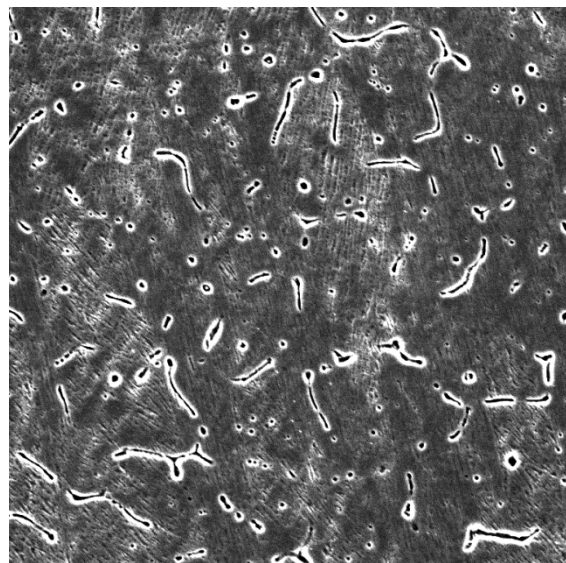
SEM mikrografije legure Cu-8.5Al-10Mn-0.25Zr u lijevanom stanju pokazuju prisutnost martenzita, poput optičkih mikrografija. Međutim, kod većih povećanja SEM analizom može se uočiti početak stvaranja martenzita na nekim mjestima i kod drugih istraživanih legura (slike 57-61). Iz rezultata EDS analize (tablice 8-11) može se vidjeti da ne postoji značajna razlika u kemijskom sastavu u svim ispitivanim pozicijama. Samo su na nekim mjestima uočene čestice nepotpuno otopljenog cirkonija. Nakon toplinske obrade SEM mikrografije pokazuju prisutnost martenzita, ali s više precipitata  $\gamma_2$  faze (slike 65-72). Rezultati EDS analize provedene nakon toplinske obrade (tablica 10 i 11) pokazuju sličan sadržaj Cu, Al, Mn i Zr kao i u ispitivanim pozicijama nakon lijevanja (tablica 8 i 9).

Chen et al. u literaturi [32] spominju da je osnovna  $\beta$  faza legure Cu-11.9Al-2.48Mn-0.1Zr stabilna i da se ne raspada lako tijekom starenja. To može biti uzrokovano dodavanjem Mn binarnom sustavu Cu-Al koji stabilizira  $\beta$  fazu, te područje  $\beta$  faze čini širom. Također su zaključili da kao rezultat ovog procesa može biti prisutna mala količina od  $\gamma_2$  precipitata.



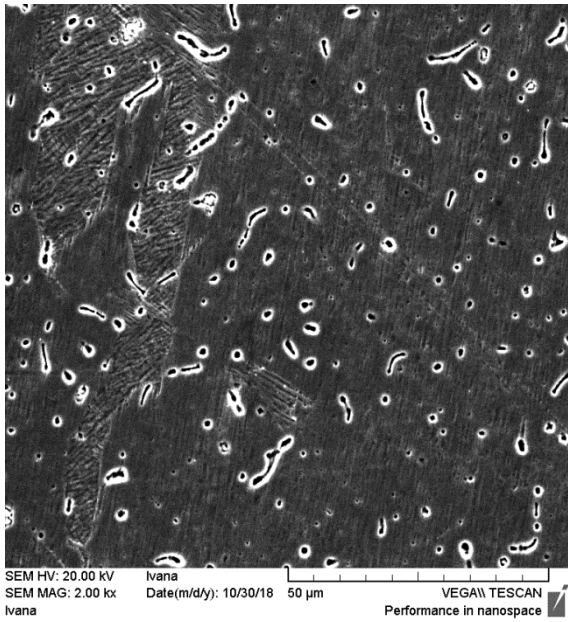
SEM HV: 20.00 kV Ivana  
SEM MAG: 2.00 kx Date(m/d/y): 10/30/18 50  $\mu$ m VEGA\\ TESCAN  
Ivana Performance in nanospace

a)

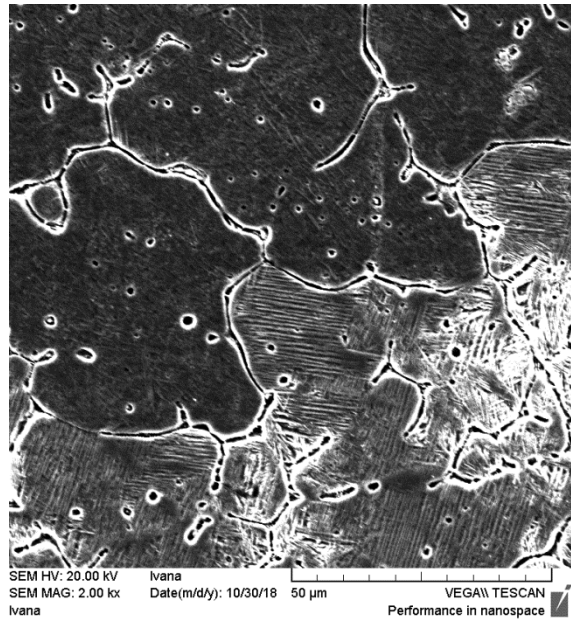


SEM HV: 20.00 kV Ivana  
SEM MAG: 2.00 kx Date(m/d/y): 10/30/18 50  $\mu$ m VEGA\\ TESCAN  
Ivana Performance in nanospace

b)



c)

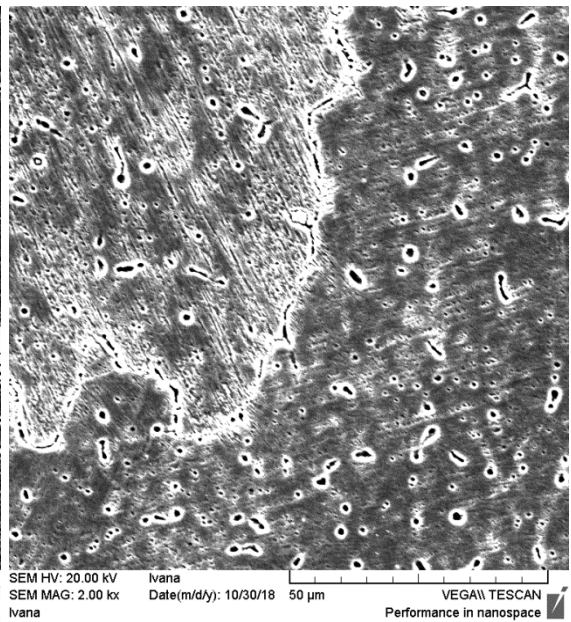


d)

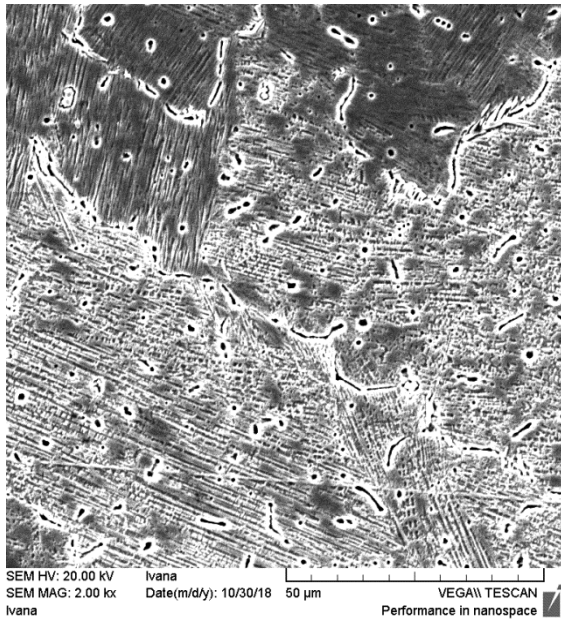
Slika 57. SEM mikrografija sredine uzorka prije toplinske obrade; a) uzorak 1, b) uzorak 2, c) uzorak 3 i d) uzorak 4



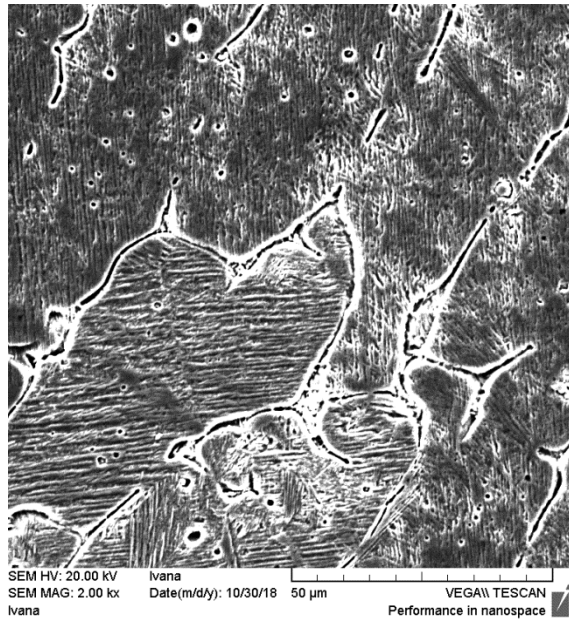
a)



b)

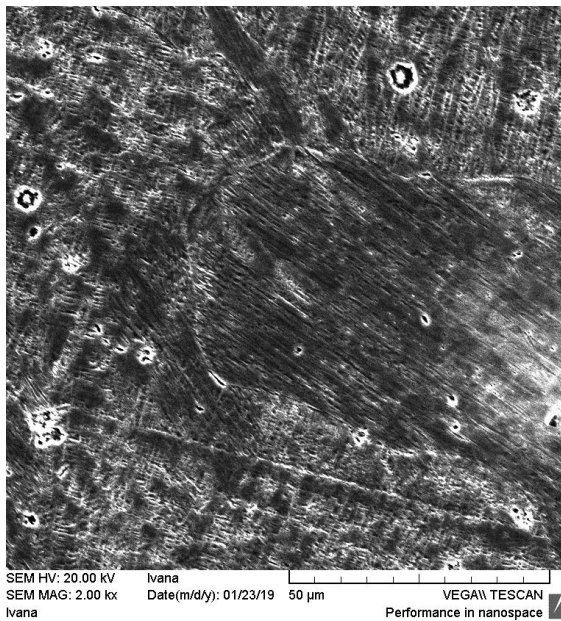


c)

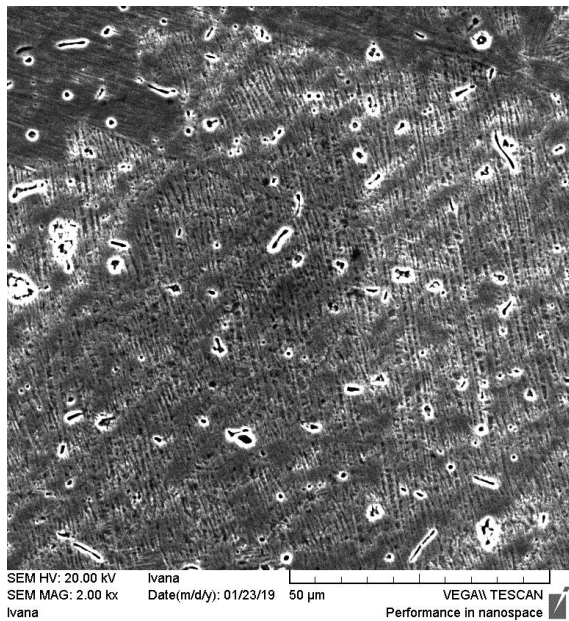


d)

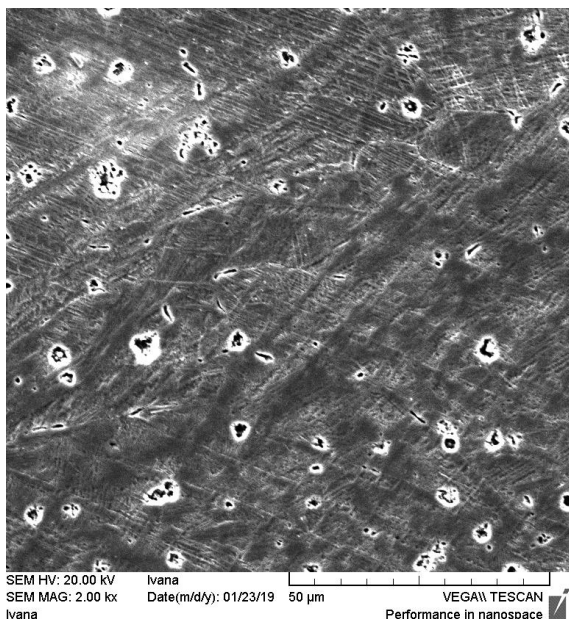
Slika 58. SEM mikrografije ruba uzorka prije toplinske obrade; a) uzorak 1, b) uzorak 2, c) uzorak 3 i d) uzorak 4



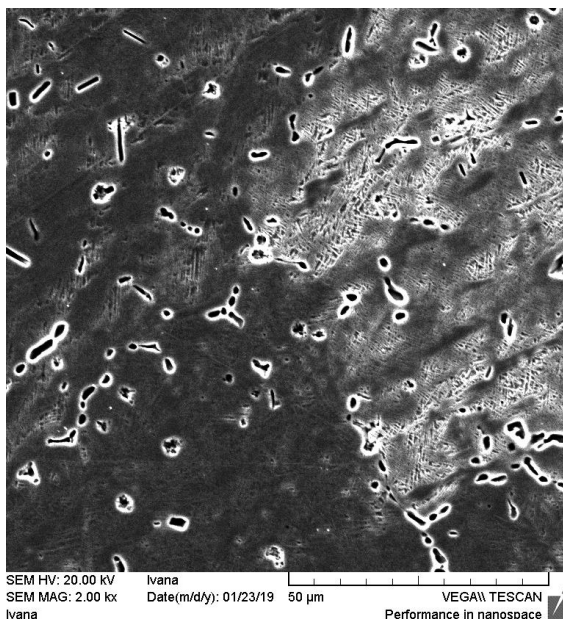
a)



b)

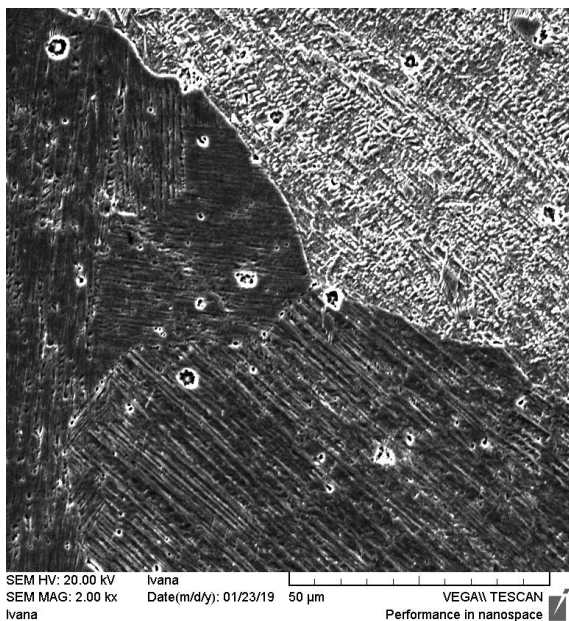


c)

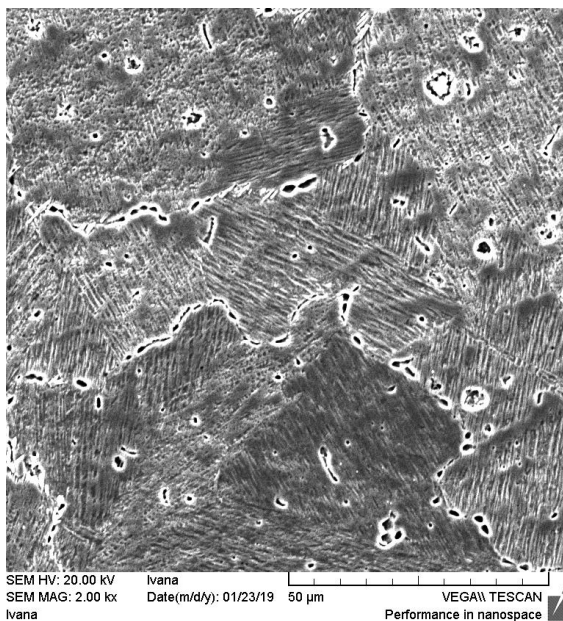


d)

Slika 59. SEM mikrografije sredine uzorka nakon toplinske obrade; a) uzorak 1, b) uzorak 2, c) uzorak 3 i d) uzorak 4

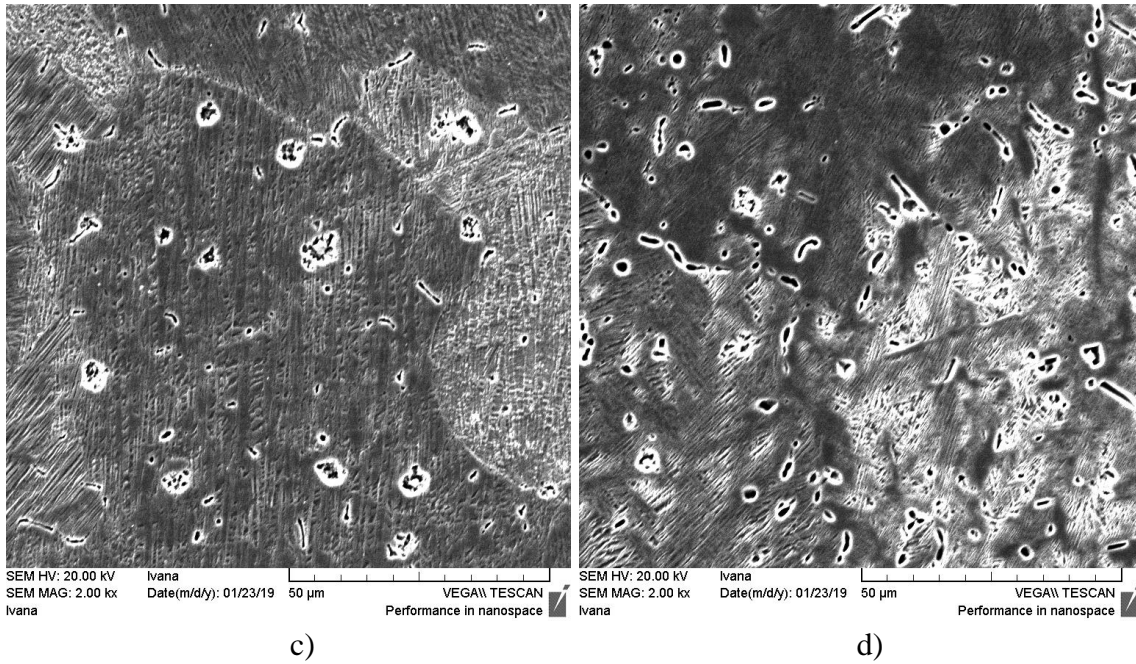


a)



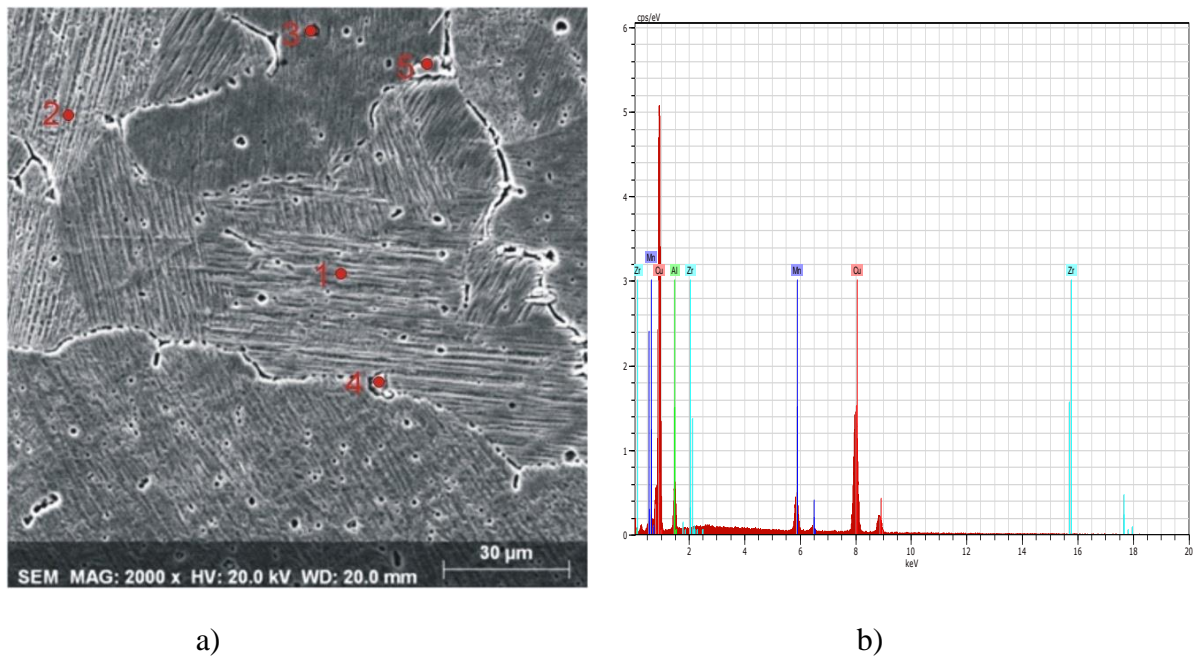
b)





Slika 60. SEM mikrografije ruba uzorka nakon toplinske obrade; a) uzorak 1, b) uzorak 2, c) uzorak 3 i d) uzorak 4

Nakon SEM analize provedena je i EDS analiza. Slikama 61-68 prikazani su SEM mikrografije s označenim pozicijama za EDS analizu te energetske disperzijske spektre pozicije 1. U tablicama 8-15 navedeni su rezultati provedene EDS analize.

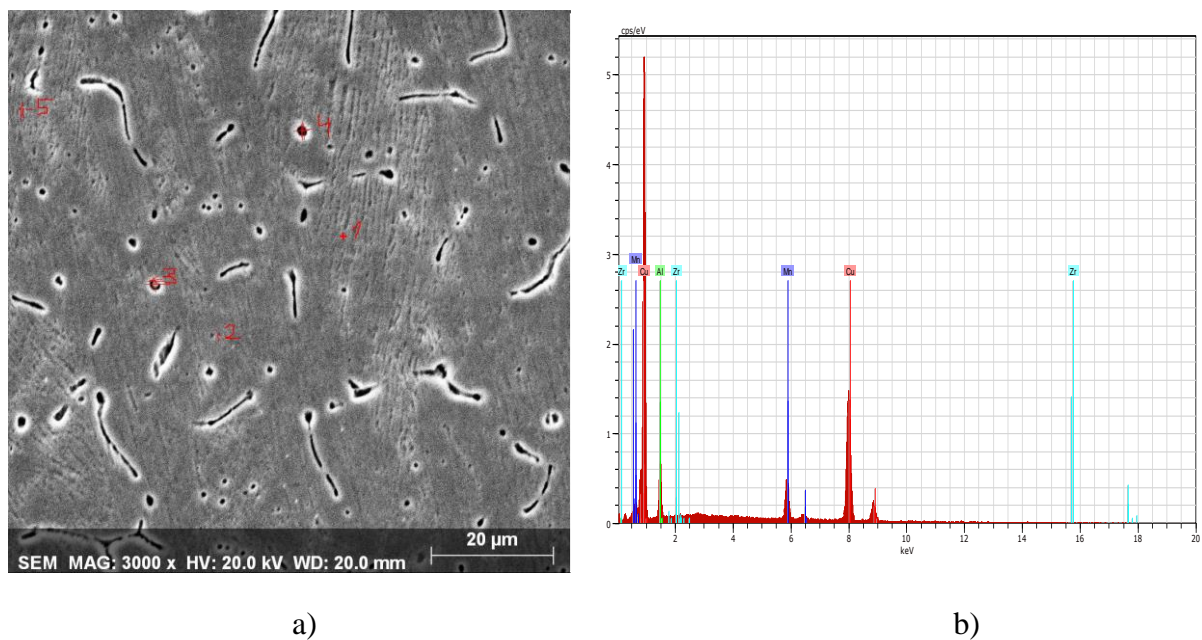


Slika 61. SEM mikrografija (a) i energetske disperzijske spektre pozicija 1 (b) uzorka 1 nakon lijevanja s označenim pozicijama za EDS analizu

Tablica 8. Rezultati EDS analize uzorka 1 nakon lijevanja; pozicije su označene na slici 61 (a)

Uzorak	Pozicija	Kemijski sastav, mas. %			
		Cu	Al	Mn	Zr
1	1	82,53	7,70	9,23	0,54
	2	82,34	8,04	9,01	0,61
	3	82,75	7,58	9,28	0,39
	4	80,75	7,61	9,17	2,47
	5	84,02	6,22	9,34	0,42

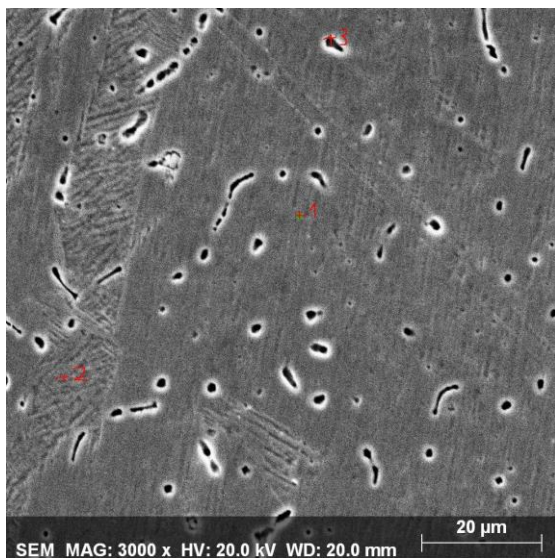
Rezultati EDS analize prikazuju slične vrijednosti u sadržaju Cu, Al, Mn, Zr prije i nakon toplinske obrade (tablice 8 – 15)



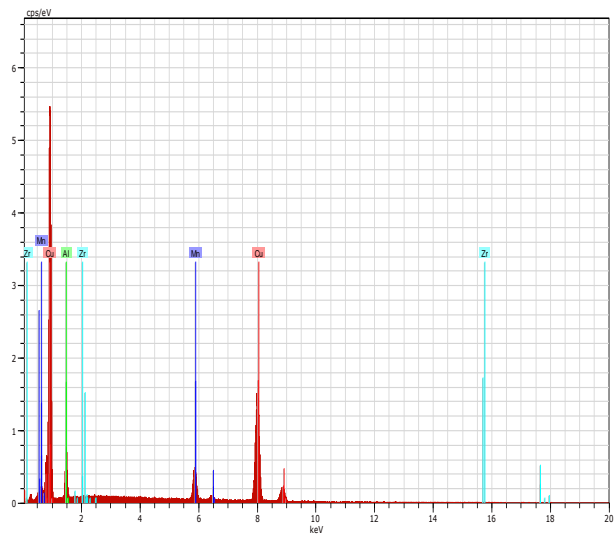
Slika 62. SEM mikrografija (a) i energetske disperzijske spektre pozicija 1 (b) uzorka 2 nakon lijevanja s označenim pozicijama za EDS analizu

Tablica 9. Rezultati EDS analize uzorka 2 nakon lijevanja; pozicije su označene na slici 62 (a)

Uzorak	Pozicija	Kemijski sastav, mas. %			
		Cu	Al	Mn	Zr
2	1	82,99	6,95	9,81	0,25
	2	83,00	7,06	9,50	0,44
	3	82,87	7,32	9,35	0,46
	4	83,02	7,02	9,66	0,29
	5	82,86	7,07	9,80	0,26



a)

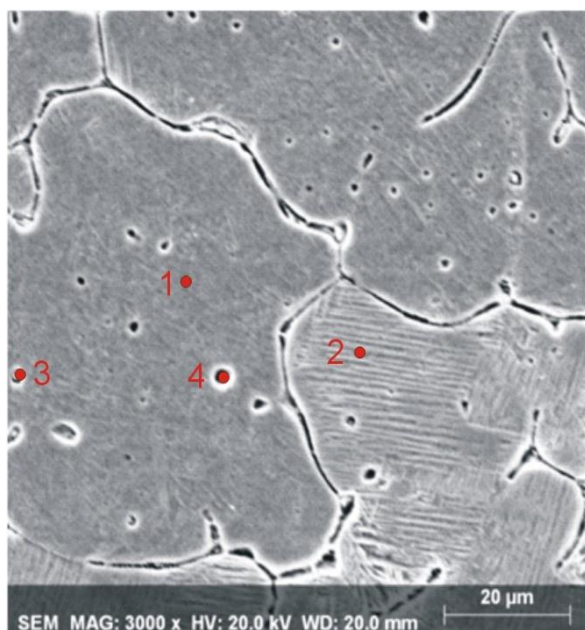


b)

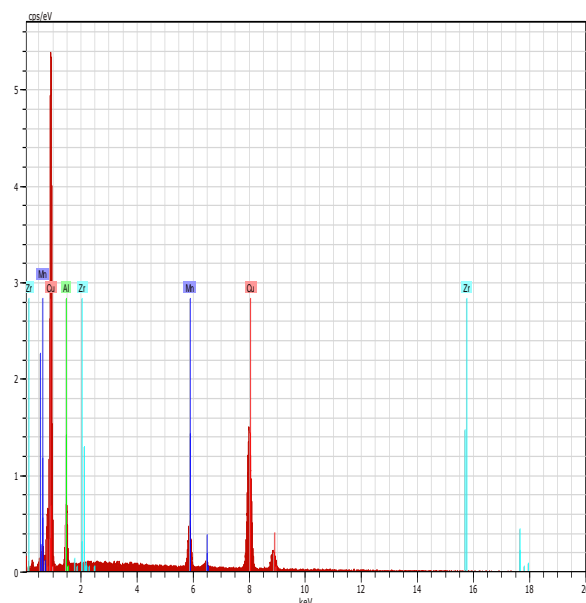
Slika 63. SEM mikrografija (a) i energetski disperzijski spektar pozicija 1 (b) uzorak 3 nakon lijevanja s označenim pozicijama za EDS analizu

Tablica 10. Rezultati EDS analize uzorka 3 nakon lijevanja; pozicije su označene na slici 63 (a)

Uzorak	Pozicija	Kemijski sastav, mas. %			
		Cu	Al	Mn	Zr
3	1	82,95	6,93	9,69	0,43
	2	82,88	7,14	9,53	0,44
	3	82,59	7,40	9,55	0,46



a)



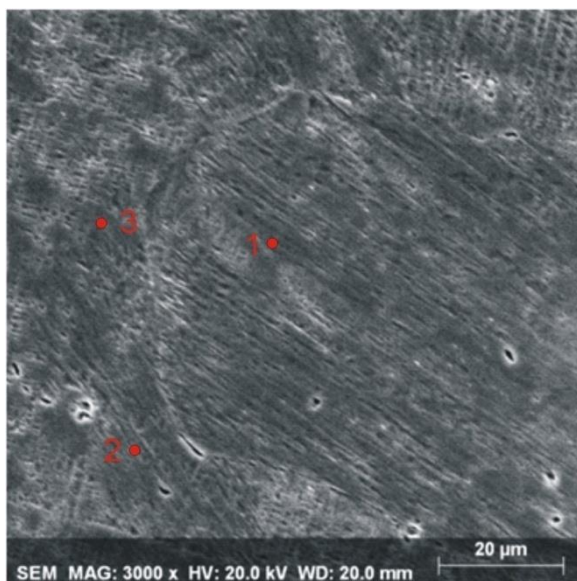
b)

Slika 64. SEM mikrografija (a) i energetska disperzijski spektar pozicija 1 (b) uzorak 4 nakon lijevanja s označenim pozicijama za EDS analizu

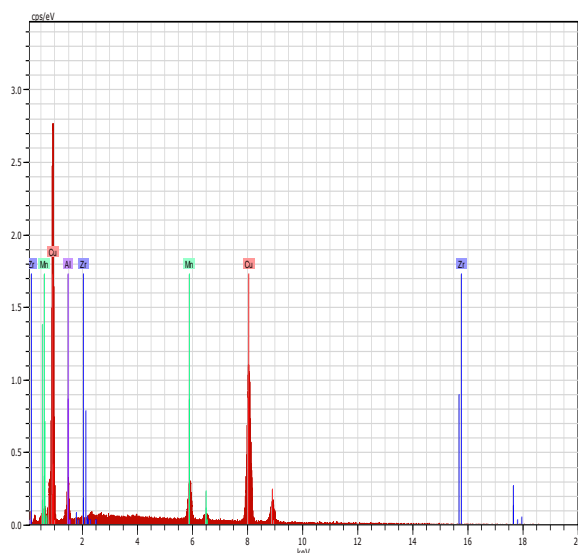
Tablica 11. Rezultati EDS analize uzorka 4 nakon lijevanja; pozicije su označene na slici 64 (a)

Uzorak	Pozicija	Kemijski sastav, mas. %			
		Cu	Al	Mn	Zr
4	1	82,79	7,31	9,43	0,47
	2	83,07	6,87	9,75	0,31
	3	80,74	9,05	9,44	0,77
	4	82,87	7,22	9,38	0,53





a)

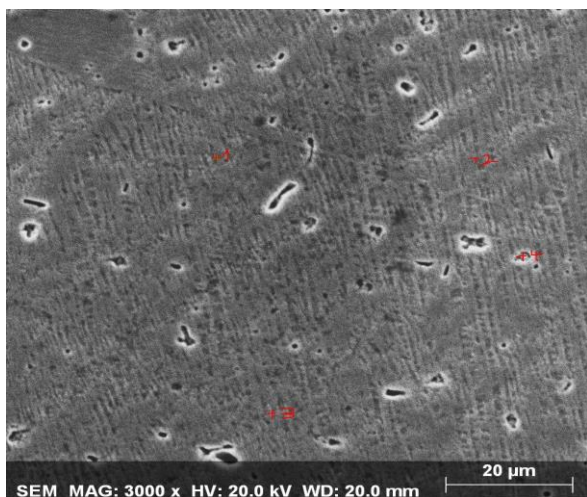


b)

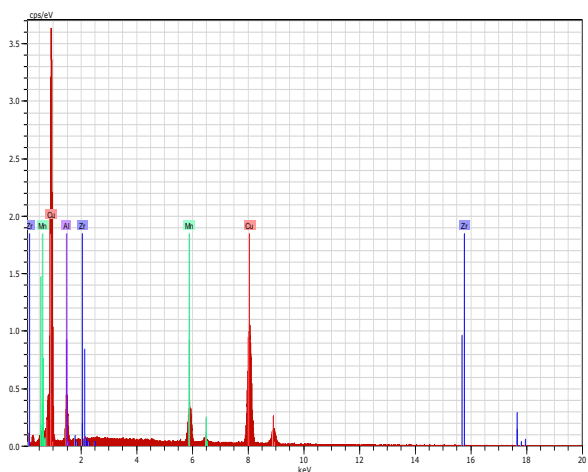
Slika 65. SEM mikrografija (a) i energetska disperzijski spektar pozicija 1 (b) uzorak 1, nakon toplinske obrade 900 °C/15 min/voda s označenim pozicijama za EDS analizu

Tablica 12. Rezultati EDS analize uzorka 1 nakon toplinske obrade 900 °C/15 min/voda; pozicije su označene na slici 65 (a)

Uzorak	Pozicija	Kemijski sastav, mas. %			
		Cu	Al	Mn	Zr
1	1	82,71	7,14	9,68	0,47
	2	82,56	7,51	9,50	0,43
	3	82,68	6,92	9,90	0,50



a)

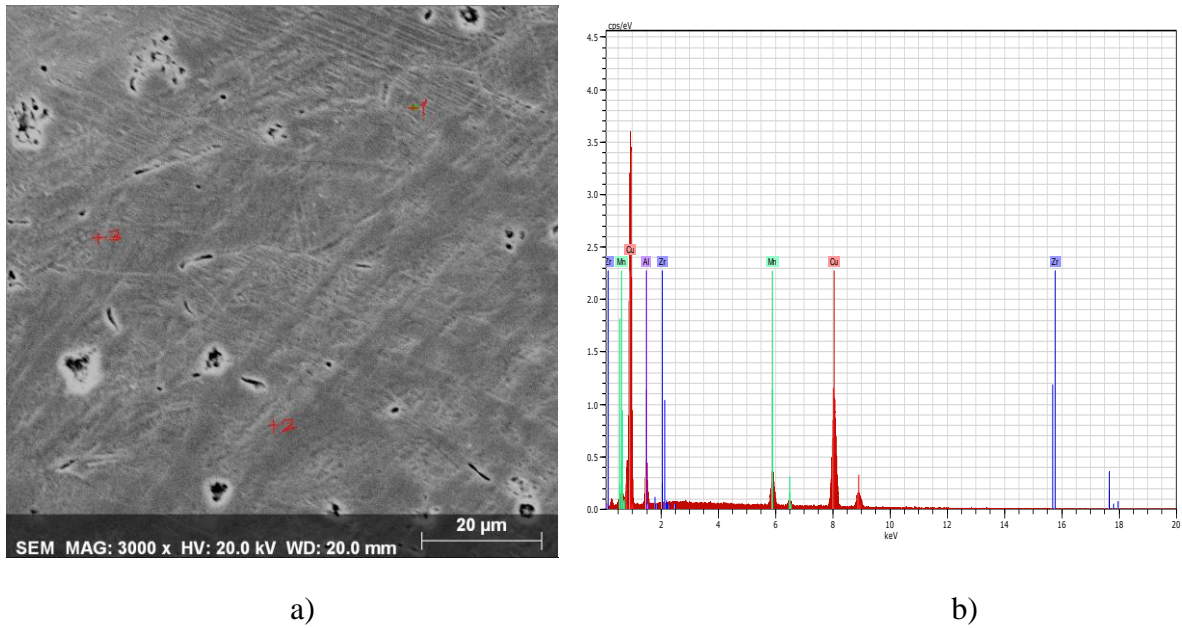


b)

Slika 66. SEM mikrografija (a) i energetski disperzijski spektar pozicija 1 (b) uzorak 2, nakon toplinske obrade 900 °C/15 min/voda s označenim pozicijama za EDS analizu

Tablica 13. Rezultati EDS analize uzorka 2 nakon toplinske obrade 900 °C/15 min/voda; pozicije su označene na slici 66 (a)

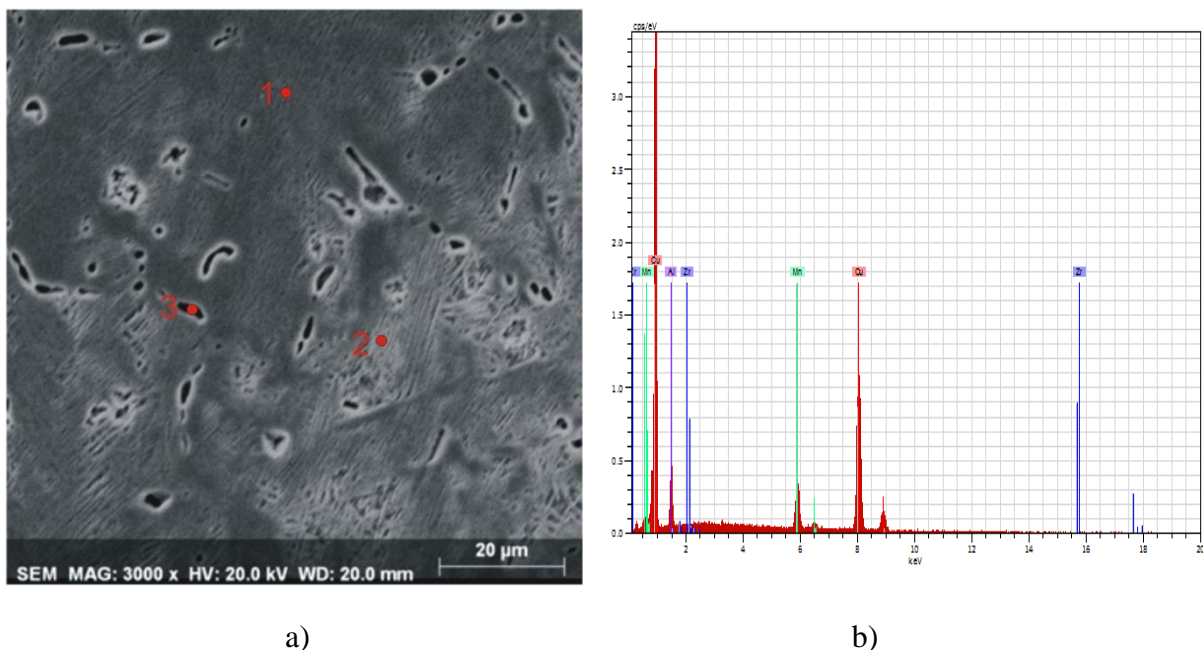
Uzorak	Pozicija	Kemijski sastav, mas. %			
		Cu	Al	Mn	Zr
2	1	82,60	7,43	9,41	0,55
	2	82,67	7,33	9,49	0,51
	3	83,40	6,54	9,69	0,37
	4	79,92	9,17	9,48	1,42



Slika 67. SEM mikrografija (a) i energetska disperzijski spektar pozicija 1 (b) uzorak 3, nakon toplinske obrade 900 °C/15 min/voda s označenim pozicijama za EDS analizu

Tablica 14. Rezultati EDS analize uzorka 3 nakon toplinske obrade 900 °C/15 min/voda; pozicije su označene na slici 67 (a)

Uzorak	Pozicija	Kemijski sastav, mas. %			
		Cu	Al	Mn	Zr
3	1	83,49	6,82	9,33	0,36
	2	82,90	7,06	9,54	0,50
	3	82,94	6,56	10,00	0,51



Slika 68. SEM mikrografija (a) i energetski disperzijski spektar pozicija 1 (b) uzorak 4, nakon toplinske obrade 900 °C/15 min/voda s označenim pozicijama za EDS analizu

Tablica 15. Rezultati EDS analize uzoraka 4 nakon toplinske obrade; pozicije su označene na slici 68 (a)

Uzorak	Pozicija	Kemijski sastav, mas. %			
		Cu	Al	Mn	Zr
4	1	82,97	6,89	9,78	0,36
	2	82,63	7,40	9,34	0,63
	3	82,75	7,03	9,82	0,40

### 4.3. Rezultati ispitivanja mikrotvrdoće

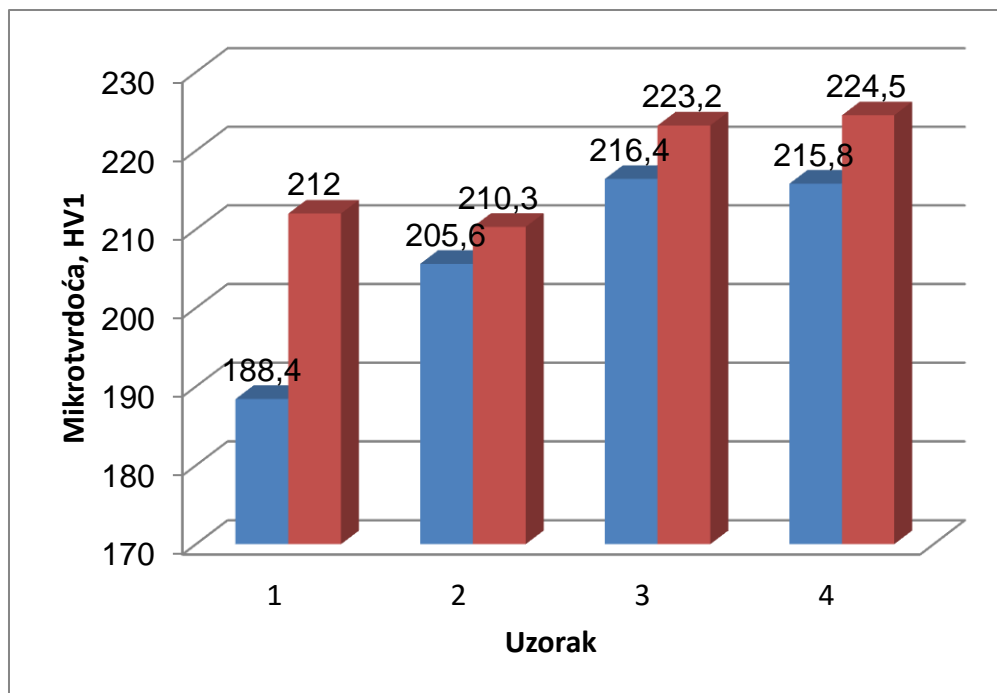
Rezultati mjerenja mikrotvrdoće prije i nakon toplinske obrade prikazani su tablicama 16 i 17. Na slici 69 može se vidjeti da lijevane legure Cu-8.5Al-10Mn-(0,25-1) Zr imaju niže vrijednosti mikrotvrdoće (188,4-215,8 HV1), u usporedbi s vrijednostima mikrotvrdoće uzoraka nakon toplinske obrade (212-224,5 HV1). Međutim, ove su razlike neznatne i mogu se povezati s malim promjenama u mikrostrukтури i pogreškom mjerenja.

Tablica 16. Vrijednosti mikrotvrdoće nakon lijevanja

<b>Uzorak</b>	<b>HV</b>	<b>Srednja vrijednost tvrdoće</b>
1L	190,4	188,4
	192,0	
	182,9	
2L	203,3	205,6
	200,1	
	213,4	
3L	221,9	216,4
	219,4	
	207,8	
4L	219,1	215,8
	207,8	
	220,4	

Tablica 17. Vrijednosti mikrotvrdoće nakon toplinske obrade

<b>Uzorak</b>	<b>HV</b>	<b>Srednja vrijednost tvrdoće</b>
1TO	212,2	212,0
	210,4	
	213,4	
2TO	217,1	210,3
	206,6	
	207,2	
3TO	221,0	223,2
	221,9	
	226,6	
4TO	229,5	224,5
	226,8	
	217,3	



Slika 69. Vrijednosti mikrotvrdoće nakon lijevanja (plavo) i toplinske obrade (crveno) 900 ° C/15 min/voda

## 5. ZAKLJUČAK

Analiza utjecaja sadržaja cirkonija i toplinske obrade na mikrostrukturu i mikrotvrdoću provedena je na laboratorijski proizvedenim ingotama ( $\varphi$  8 x 12 mm) legure Cu-8.5Al-10Mn-(0.25-1)Zr prije i nakon toplinske obrade (900 °C/15min/voda). Iz dobivenih preliminarnih rezultata može se zaključiti sljedeće:

- Optička mikroskopija u lijevanom stanju kod ispitivanih legura pokazuje da se samo u slučaju legure Cu-8.5Al-10Mn-0.25Zr pojavljuje martenzitna faza. Ostale istraživane legure pokazuju dvofaznu mikrostrukturu bez martenzita, vjerojatno faze  $\beta$  i  $\gamma_2$ . Nakon toplinske obrade optičke mikrofografije pokazuju slično ponašanje.
- SEM mikrofografije prije i nakon toplinske obrade legure Cu-8.5Al-10Mn-0.25Zr pokazuju jasnu prisustnost martenzita.
- Na SEM mikrofografijama ostalih istraživanih legura kod većih povećanja može se zamijetiti početak stvaranja martenzita.
- EDS analiza pokazuje da prije i nakon toplinske obrade nema značajne razlike u kemijskom sastavu u svim ispitivanim pozicijama.
- Vrijednosti mikrotvrdoće prije toplinske obrade bile su nešto niže (188,4-215,8 HV1) u usporedbi s vrijednostima mikrotvrdoće uzoraka nakon toplinske obrade (212-224,5 HV1). Međutim navedene razlike su neznatne te se mogu pripisati promjenama u mikrostrukturi i pogrešci uređaja tijekom mjerenja.

## LITERATURA

- [1] O. Kastner, First Principles Modelling of Shape Memory Alloys Molecular Dynamics Simulations, Springer, Bochum, Germany, 2012.
- [2] S. Miyazaki, Y. Qing Fu, W. Min Huang, Thin Film Shape Memory Alloys Fundamentals and Device Applications, Cambridge University Press, UK, 2009.
- [3] J. Mohd Jani, M. Leary, A. Subic, Mark A. Gibson, A review of shape memory alloy research, applications and opportunities, *Materials and Design* **56** (2014), 1078 – 1113.
- [4] C. LExcellent, Shape–memory Alloys Handbook, John Wiley&Sons Inc., Hobogen, 2013, 11 – 47.
- [5] K. K. Alaneme, E. A. Okotete, Reconciling viability and cost–effective shape memory alloy options – A review of copper and iron based shape memory metallic systems, *Engineering Science and Technology, an International Journal* **19** (2016), 3; 1582 – 1592.
- [6] D. C. Lagoudas, Shape Memory Alloys Modeling and Engineering Applications, Springer, Texas, USA, 2008.
- [7] K. Yamauchi, I. Ohkata, K. Tsuchiya, S. Miyazaki, Shape Memory and Superelastic Alloys Technologies and Applications, Woodhead Publishing, Cambridge, UK, 2011.
- [8] I. Ivanić, M. Gojić, S. Kožuh, Legure s prisjetljivosti oblika (I. dio): najznačajnija svojstva, *Kemija u industriji* **63** (2014), 9 – 10; 323 – 329.
- [9] C. Cismasiu, Shape Memory Alloys, Sciyo, Rijeka, Croatia, 2010.
- [10] T. W. Duerig, K. N. Melton, D. Stockel, C. M Wayman, Engineering Aspects of Shape Memory Alloys, Butterworth-Heinemann, Essex, UK, 1990
- [11] M. Gojić, Legure s efektom memorije oblika, *Metalurgija* **31** (1992) 2/3; 77 – 82.
- [12] P. S. Lobo, J. Almeida, L. Guerreiro, Shape memory alloys behaviour: A review, *Procedia Engineering* **114** (2015), 776/783.
- [13] S. Barbarino, E. I. Saavedra Flores, R. M. Ajaj, I. Dayyani, M. I. Friswell, A review on shape memory alloys with applications to morphing aircraft, *Smart Mater. Struct.* **23** (2014), 1-19.
- [14] C. Naresh, P. S. C. Bose, C. S. P. Rao, Shape memory alloys: a state of art review, *Materials Science and Engineering* **149** (2016), 1-13
- [15] D. Čubela, Legure koje pamte svoj oblik, *Mašinstvo* **2** (2002) 6, 83-92
- [16] I. Škrinjarić, Utjecaj toplinske obrade na mehanička svojstva Cu-Al-Mn legure s prisjetljivosti oblika, Diplomski rad, Sveučilište u Zagrebu, Metalurški fakultet, Sisak, 2017.



- [17] M. Gojić, S. Kožuh, I. Ivanić, I. Anžel, G. Lojen, B. Kosec, Microstructural and phase analysis of CuAlNi shape memory alloy after continuous casting, *Materials and technology* **47** (2013) 2, 149-152.
- [18] S. Kožuh, I. Ivanić, T. Holjevac Grgurić, M. Gojić, M. Bizjak, B. Kosec, I. Bogeljić, Microstructure of Cu-Al-Mn shape memory ribbons casted by melt spinner, 15th International Foundrymen Conference, Innovation – The foundation of competitive casting production, Sveučilište u Zagrebu, Metalurški fakultet, Opatija, 11.-13.05. 2016, 140-150.
- [19] I. Ivanić, Utjecaj toplinske obrade na mikrostrukturu i svojstva CuAlNi slitine s prisjetljivošću oblika, Sveučilište u Zagrebu, Metalurški fakultet, Doktorski rad, Zagreb, 2017.
- [20] I. Ivanić, M. Gojić, S. Kožuh, M. Rimac, O. Beganović, K. Begović, D. Čubela, Razvoj Cu-slitina s prisjetljivosti oblika, Zbornik radova TECHNO-EDUCA 2012, Centar za inovativnost i poduzetništvo, Univerzitet u Zenici, Zenica, 7.-8. 11. 2012., 82-87.
- [21] Y.Q. Jiao, Y.H. Wen, N. Li, J.Q. He, J. Teng, Effect of solution treatment on damping capacity and shape memory effect of a CuAlMn alloy, *Journal of Alloys and Compounds* **491** (2010), 627-630
- [22] Y. Sutou, T. Omori, A. Furukawa, Y. Takahashi, R. Kainuma, K. Yamauchi, S. Yamashita, K. Ishida, Development of Medical Guide Wire of Cu-Al-Mn-Base Superelastic Alloy with Functionally Graded Characteristics, *Journal of Biomedical Materials Research Part B: Applied Biomaterials* **69** (2004) 1, 64-69.
- [23] Y. Sutou, T. Omori, R. Kainuma, K. Ishida, Ductile Cu-Al-Mn based shape memory alloys: General properties and applications, *Materials Science and Technology* **24** (2008) 8, 896-901.
- [24] T. Tanaka, S. Kise, T. Omori, R. Kainuma, K. Ishida, Development of a Cu-Al-Mn Shape-Memory Alloy and its Application to an Ingrown Toenail Correcting Clip, *Materia Japan* **51** (2012) 3, 108-110.
- [25] R. Dasgupta, A look into Cu-based shape memory alloys: Present scenario and future prospects, *Journal of Materials Research*, **29** (2014) 16, 1681-1698.
- [26] U. S. Mallik, V. Sampath, Influence of quaternary alloying additions on transformation temperatures and shape memory properties of Cu-Al-Mn shape memory alloy, *Journal of Alloys and Compounds* **469** (2009), 156-163
- [27] M. Gojić, S. Kožuh, P. Matković, Casting and characterization of CuAlNi shape memory alloy, 11th International Foundrymen Conference, Foundry Industry – Significance and Future Challenges, Sveučilište u Zagrebu, Metalurški fakultet, Opatija, 28.-29.04. 2011., 271281.
- [28] L. G. Machado, M. A. Savi, Medical Applications of Shape - Memory Alloys, *Brazilian Journal of Medical and Biological Research* **36** (2003), 683 – 691.

- [29] V. Džomba, Utjecaj žarenja na svojstva kontinuirano lijevane Cu-Al legure, Diplomski rad, Sveučilište u Zagrebu, Metalurški fakultet, 2018.
- [30] I. Bogeljić, Mikrostrukturalna karakterizacija Cu-Al-Mn trake s prisjetljivosti oblika, Završni rad, Sveučilište u Zagrebu, Metalurški fakultet, 2016.
- [31] M. Selanec, Utjecaj valjanja i toplinske obrade na svojstva Cu-Al-Mn legure s prisjetljivosti oblika, Diplomski rad, Sveučilište u Zagrebu, Metalurški fakultet, 2017
- [32] J. Chen, Z. Li, Y.Y. Zhao, A high-working-temperature CuAlMnZr shape memory alloy, *Journal of Alloys and Compounds* **480** (2009), 481-484.

# **ŽIVOTOPIS**

## **Osobni podatci**

Ime i prezime: Semir Oraščanin

Datum i mjesto rođenja: 08. siječanj 1996., Sisak

Adresa: Petrinjska ulica lijevi odvojak 7

Grad: Sisak

Država: Republika Hrvatska

## **Obrazovanje**

Osnova škola: Osnovna škola „Braća Bobetko“

Srednja škola: Ekonomska škola Sisak

Fakultet: Sveučilište u Zagrebu Metalurški fakultet, smjer Metalurško inženjerstvo

## **Vještine**

Strani jezik: Engleski jezik i Njemački jezik

Rad na računalu

B kategorija