

SEM analiza deformirane CuAlMnZr legure s prisjetiljivosti oblika

Knežević, Dijana

Master's thesis / Diplomski rad

2023

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

Permanent link / Trajna poveznica: <https://urn.nsk.hr/urn:nbn:hr:115:046537>

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

Download date / Datum preuzimanja: **2024-05-14**



SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
METALURŠKI FAKULTET
UNIVERSITY OF ZAGREB
FACULTY OF METALLURGY

Repository / Repozitorij:

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



SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
METALURŠKI FAKULTET

Dijana Knežević

DIPLOMSKI RAD

Sisak, rujan 2023.

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
METALURŠKI FAKULTET

Dijana Knežević

SEM ANALIZA DEFORMIRANE CuAlMnZr LEGURE S
PRISJETILJIVOSTI OBLIKA

DIPLOMSKI RAD

Voditeljica: doc. dr. sc. Ivana Ivanić

Članovi Povjerenstva za ocjenu i obranu diplomskog rada:

1. prof. dr. sc. Mirko Gojić, Sveučilište u Zagrebu Metalurški fakultet – predsjednik,
2. doc. dr. sc. Ivana Ivanić, Sveučilište u Zagrebu Metalurški fakultet – članica,
3. prof. dr. sc. Stjepan Kožuh, Sveučilište u Zagrebu Metalurški fakultet – član,
4. prof. dr. sc. Ljerka Slokar Benić, Sveučilište u Zagrebu Metalurški fakultet – zamjenska članica

Sisak, rujan 2023.

Zahvala

*Zahvaljujem se svojoj mentorici doc. dr. sc. Ivani Ivanić i asistentici Danieli Dumenčić, mag. ing. met. na pomoći i korisnim savjetima tijekom izrade diplomskog rada.
Zahvaljujem se svojoj obitelji na razumijevanju i potpori tijekom studiranja.*

Ujedno, zahvaljujem se Institutu „Kemal Kapetanović“, Zenica, Bosna i Hercegovina, Prirodoslovnotehničkom fakultetu Sveučilišta u Ljubljani i Strojarskom fakultetu Sveučilišta u Mariboru, Slovenija na proizvodnji i analizi uzorka CuAlMnZr legure s prisjetljivosti oblika. Zahvaljujem se na doprinosu kroz istraživačku opremu FEG SEM JSM IT800 SHL koja je nabavljena u okviru projekta „Nadogradnja nacionalnih istraživačkih infrastruktura – RIUM“ sufinancirana od strane Republike Slovenije, Ministarstva obrazovanja, znanosti i športa i Europske unije iz Europskog fonda za regionalni razvoj.

KLASA: 602-03/23-05/04

URBROJ: 2176-78-23-01-134

Sisak, 19. srpnja 2023.

Temeljem točke IX. Naputka o diplomskom radu i diplomskom ispitu Pravilnika o studiranju na preddiplomskim studijima i diplomskom studiju Metalurškog fakulteta i članka 20. Statuta Metalurškog fakulteta, Fakultetsko vijeće na svojoj 10. redovitoj sjednici u akad. god. 2022./2023. od 19. srpnja 2023. godine (t. 3), a na prijedlog Povjerenstva za nastavu, donosi sljedeću

ODLUKU

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

I.

Studentici u redovitom statusu sveučilišnog diplomskog studija *Metalurgija* **DIJANI KNEŽEVIĆ** (0124124673) za mentoricu diplomskog rada pod naslovom "SEM analiza deformirane CuAlMnZr legure s prisjetljivosti oblika" ("SEM analysis of deformed CuAlMnZr Shape Memory Alloy") imenuje se **doc. dr. sc. Ivana Ivanić**.

II.

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

1. prof. dr. sc. Mirko Gojić, Sveučilište u Zagrebu Metalurški fakultet – predsjednik,
2. doc. dr. sc. Ivana Ivanić, Sveučilište u Zagrebu Metalurški fakultet – članica,
3. prof. dr. sc. Stjepan Kožuh, Sveučilište u Zagrebu Metalurški fakultet – član.

Za zamjensku članicu imenuje se prof. dr. sc. Ljerka Slokar Benić, Sveučilište u Zagrebu Metalurški fakultet.

III.

Ova Odluka stupa na snagu danom donošenja.

IV.

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

Dostavljeno:

- 1 x Dijana Knežević
- 4 x mentorica, članovi Povjerenstva
- 1 x Studentska referada
- 1 x Knjižnica
- 1 x Tajništvo
- 1 x pismohrana Fakultetskog vijeća
- 1 x pismohrana

Vršitelj dužnosti dekana
Metalurškog fakulteta


Prof. dr. sc. Nikola Mrvac

Ivanc

IME: DIJANA

PREZIME: KNEŽEVIĆ

MATIČNI BROJ: 0124124673

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

IZJAVU O IZVORNOSTI

Izjavljujem da je moj završni / diplomski / doktorski rad pod naslovom:

SEM ANALIZA DEFORMIRANE CuAlMnZr 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.

SAŽETAK

Legure s prisjetljivosti oblika (eng. Shape Memory Alloys - SMA) su vrlo važni inženjerski metalni materijali, koji su zbog svojih poboljšanih svojstava zastupljeni u brojnim područjima istraživanja. U diplomskom radu prikazana je mikrostrukturna analiza deformirane CuAlMnZr legure s prisjetljivosti oblika koja je dobivena postupkom lijevanja u grafitnu kokilu te kovanjem u šipke promjera 13 mm. Na uzorcima je provedena i toplinska obrada zagrijavanjem na 850 °C u trajanju od 30 minuta te hlađenjem u vodi do sobne temperature. Mikrostrukturna analiza lijevanog i kovanog stanja CuAlMnZr legure provedena je svjetlosnom i pretražnom elektronskom mikroskopijom, dok je mikrostrukturna analiza nakon toplinske obrade provedena pretražnom elektronskom mikroskopijom. Rezultati su pokazali da uzorci nakon kovanja posjeduju dvofaznu ($\alpha + \beta$) mikrostrukturu, dok je nakon toplinske obrade utvrđena martenzitna mikrostruktura. Cirkonij se kao legirajući element pojavljuje u obliku uključaka što dovodi do zaključka da se nije u potpunosti homogenizirao u talini.

Ključne riječi: CuAlMnZr legura s prisjetljivosti oblika, mikrostruktura, toplinska obrada

ABSTRACT

Shape memory alloys (SMA) are very important engineering metal materials, which are present in numerous research areas due to their improved properties. This paper presents the microstructural analysis of a deformed CuAlMnZr shape memory alloy casting into a graphite mold and forging into 13 mm diameter bars. The samples were heat treated by heating at 850 °C for 30 minutes and then cooling in water to room temperature. Microstructural analysis of the CuAlMnZr alloy in the as-cast and forged states was performed by light and scanning electron microscopy, while microstructural analysis after heat treatment was performed by scanning electron microscopy. The results showed that after forging, the samples exhibit a two-phase ($\alpha + \beta$) microstructure, while after heat treatment, a martensitic microstructure was determined. As an alloying element, zirconium appears in the form of inclusions, suggesting that it was not completely homogenized in the melt.

Key words: CuAlMnZr shape memory alloy, microstructure, heat treatment

SADRŽAJ:

1. UVOD	1
2. TEORIJSKI DIO	3
2.1. Osnovna svojstva legura s prisjetljivosti oblika	3
2.1.1. Martenzitna transformacija	3
2.1.1.1. Martenzitna reorijentacija	6
2.1.1.2. Prvi i drugi red faznog prijelaza	7
2.1.2. Termomehaničko ponašanje legura s prisjetljivosti oblika	8
2.1.2.1. Efekt prisjetljivosti oblika	8
2.1.2.1.1. Jednosmjerni efekt prisjetljivosti oblika	9
2.1.2.1.2. Dvosmjerni efekt prisjetljivosti oblika	10
2.1.2.2. Pseudoelastičnost	11
2.1.2.3. Superelastičnost	13
2.2. Podjela legura s prisjetljivosti oblika	14
2.2.1. Legure s prisjetljivosti oblika na bazi nikla	14
2.2.1.1. NiTiCu legure	15
2.2.1.2. NiTiNb legure	15
2.2.1.3. NiTiX (X = Pd, Pt, Hf, Zr) legure	16
2.2.2. Legure s prisjetljivosti oblika na bazi željeza	17
2.2.2.1. FeMnSi legure	18
2.2.3. Legure s prisjetljivosti oblika na bazi bakra	19
2.2.3.1. CuZnAl legure	19
2.2.3.2. CuAlNi legure	21
2.2.3.3. CuAlMn legure	21
2.2.3.3.1. Utjecaj Al i Mn na CuAlMn legure s prisjetljivosti oblika	22
2.3. Proizvodnja legura s prisjetljivosti oblika	24
2.4. Primjena legura s prisjetljivosti oblika	30
2.4.1. Primjena legura s prisjetljivosti oblika u automobilske industriji	30
2.4.2. Primjena legura s prisjetljivosti oblika u zrakoplovnoj industriji	31
2.4.3. Primjena legura s prisjetljivosti oblika u medicini	32
2.4.4. Legure s prisjetljivosti oblika u drugim područjima primjene	34
3. EKSPERIMENTALNI DIO	35
3.1. CALPHAD metoda	35
3.2. Lijevanje CuAlMnZr legure s prisjetljivosti oblika	36

3.3.	Kovanje CuAlMnZr legure s prisjetljivosti oblika.....	37
3.4.	Toplinska obrada CuAlMnZr legure s prisjetljivosti oblika.....	37
3.5.	Priprema uzoraka.....	39
3.6.	Mikroskopija CuAlMnZr legure s prisjetljivosti oblika.....	41
3.6.1.	Svjetlosna mikroskopija.....	41
3.6.2.	Pretražna elektronska mikroskopija	42
4.	REZULTATI I RASPRAVA	43
4.1.	Termodinamičko modeliranje CuAlMnZr legure s prisjetljivosti oblika	43
4.2.	Mikrostrukturna analiza CuAlMnZr legure nakon kovanja svjetlosnom mikroskopijom i pretražnom elektronskom mikroskopijom	46
4.4.	SEM i EDS analiza CuAlMnZr legure s prisjetljivosti oblika nakon toplinske obrade	48
5.	ZAKLJUČAK	53
6.	LITERATURA	54

1. UVOD

Komercijalna primjena legura s prisjetljivosti oblika započela je prije 60-ak godina, a njihova priča seže malo dalje u povijest. Glavna prekretnica u otkriću legura s prisjetljivosti oblika dogodila se 1890. godine kada je njemački metalurg Adolf Martens otkrio martenzit u čeliku [1].

Iako prvi zapis o legurama s prisjetljivosti oblika datira iz 1930. godine, tek dvije godine kasnije švedski fizičar Ölander [2] otkriva da se prvobitni oblik hladno deformirane AuCd legure može vratiti naknadnom toplinskom obradom, odnosno zagrijavanjem. Sličan efekt uočili su i Greninger i Mooradian 1938. godine u CuZn legurama [2].

Početkom 20. stoljeća smatra se da je martenzitna transformacija bila jedan od najšire proučavanih fenomena u području metalurgije. Martenzitna transformacija, koja se odvija i u FeC sustavu, definirana je kao nepovratan proces. Godine 1949. Kurdjumov i Khandros [1] predstavili su koncept termoelastične martenzitne transformacije koji daje uvid u reverzibilnu transformaciju martenzita odnosno objašnjava fenomen prisjetljivosti oblika na temelju eksperimentalnih promatranja martenzitnih struktura u CuZn i CuAl legurama. Iako su Kurdjumov i Khandros došli do velikog otkrića, njihov koncept nije zaživio u industrijskom procesu [1].

Buehler i njegovi suradnici [1] 1963. godine istraživali su materijale koji su pogodni za toplinsku zaštitu te su osim dobrih mehaničkih svojstava, koje su bile usporedive s nekim drugim metalima, uočili i efekt prisjetljivosti oblika kod NiTi legura. Njihovo otkriće potaknulo je sve veći interes za daljnje istraživanje efekta. Često se za NiTi legure koristi izraz „NiTiNOL“, što označava nikal (Ni), titan (Ti) i eng. *Naval Ordnance Laboratory* (NOL). Daljnja istraživanja potvrdila su da dodatak trećeg elementa (željeza ili kobalta) u NiTi legurama uzrokuje značajan pad temperature SMA transformacije [1, 2].

Godine 1969. legure s prisjetljivosti oblika korištene su za izradu spojnica cijevi za borbeni zrakoplov F-14 što označava prvu komercijalnu proizvodnju legura s prisjetljivosti oblika poznata kao eng. *Cryofit* [1].

Legure s prisjetljivosti oblika su „pametna“ vrsta materijala koja ima sposobnost vraćanja prvobitnog oblika zagrijavanjem nakon deformacije. Oporavak oblika povezan je s postojanošću dvije različite krute faze od kojih je svaka stabilna pri niskoj odnosno visokoj temperaturi. Temperature na kojima se odvija vraćanje prvobitnog oblika ovih legura mogu se modificirati i prilagoditi uvjetima primjene malim promjenama u sastavu legura kao i kroz toplinsku obradu.

U posljednjih nekoliko godina, zahvaljujući tehnološkom napretku, legure s prisjetljivosti oblika imaju značajno bolja svojstva, kvaliteta im je na vrlo visokoj razini te su troškovi proizvodnje niži. Navedene karakteristike rezultat su sve veće proizvodnje i u konačnici sve većeg broja proizvoda. Legure s prisjetljivosti oblika svoju su primjenu pronašle u mnogim

područjima kao što su: zrakoplovna industrija, građevinarstvo, strojarstvo, medicinska i vojna oprema itd. Omogućile su stvaranje novih poslovnih prilika i otvorile vrata mnogim područjima u istraživanju [2].

Cilj ovog rada bio je proizvesti leguru s prisjetljivosti oblika sastava Cu - 8,56 Al - 10,35 Mn - 0,5 Zr (mas. %) što uključuje lijevanje, plastičnu deformaciju, toplinsku obradu, potom provesti termodinamički proračun i mikrostrukturnu karakterizaciju navedene višekomponentne Cu legure s prisjetljivosti oblika.

2. TEORIJSKI DIO

Legure s prisjetljivosti oblika, eng. *Shape Memory Alloys* (SMA), imaju svojstva karakteristična za metale poput mehaničke otpornosti, zadovoljavajuće obradivosti i kemijskih svojstava i slično, no neka ih svojstva ipak čine drugačijima. Svojstvo po kojem su i dobile ime je efekt prisjetljivosti oblika, eng. *Shape Memory Effect* (SME) odnosno mogućnost vraćanja prvobitnog oblika nakon deformacije zagrijavanjem. Iz tog razloga, pripadaju skupini „pametnih“ materijala. Iako se efekt prisjetljivosti oblika javlja i u drugim materijalima poput keramike i raznih polimera, najčešće se koristi ova vrsta legura. Razlog tomu su jake atomske veze koje legurama pružaju optimalna mehanička svojstva i dugotrajnost u usporedbi s nekim drugim materijalima, već spomenutom keramikom ili polimerom [3].

Nadalje, martenzitna transformacija, koja je uzrokovana razlikom Gibbsove slobodne energije, a izazvana promjenom temperature ili utjecajem naprezanja, odgovorna je za pamćenje oblika. Temperatura i naprezanje su značajni čimbenici koji utječu na pamćenje oblika materijala [4]. Značajna svojstva legura s prisjetljivosti oblika bit će pojedinačno i detaljnije objašnjena u sljedećem poglavlju.

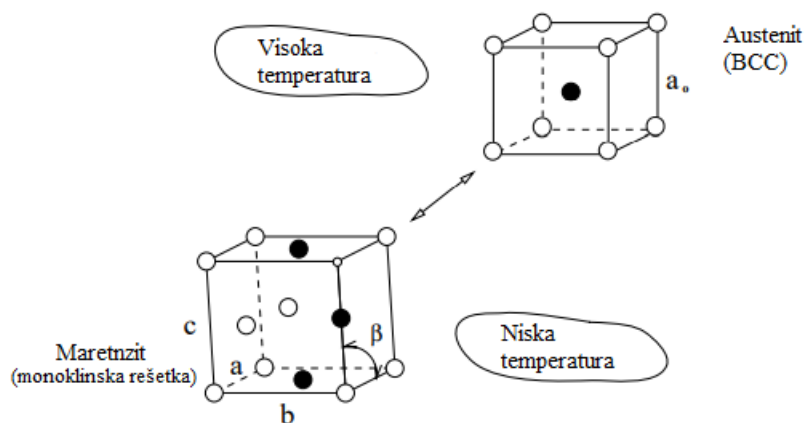
2.1. Osnovna svojstva legura s prisjetljivosti oblika

Legure s prisjetljivosti oblika karakteriziraju brojna svojstva od kojih su najznačajnije već prethodno spomenuta martenzitna transformacija koja je odgovorna za svojstvo efekta prisjetljivosti oblika, pseudoelastičnost, superelastičnost i dr.

2.1.1. Martenzitna transformacija

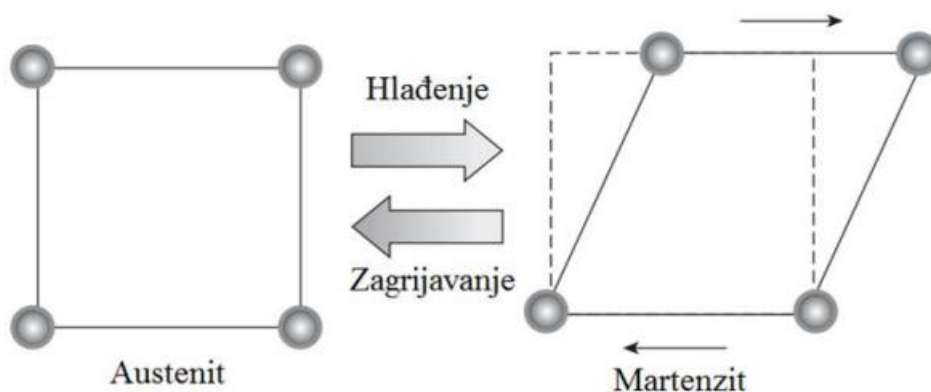
Martenzitna transformacija definira se kao povratni kristalografski reorijentacijski proces između dvije stabilne krute faze (austenit i martenzit) i predstavlja temelj „ponašanja“ legura s prisjetljivosti oblika. Odvija se zbog razlike u Gibbsovoj slobodnoj energiji između navedenih faza. Austenit (A) je faza stabilna pri visokim, a martenzit (M) faza stabilna pri niskim temperaturama. Prema tome, martenzitna transformacija može se definirati kao bezdifuzijska smična transformacija u krutoj fazi.

Faze se razlikuju i u kristalnim rešetkama pa tako austenit ima volumno-centriranu (BCC), a martenzit monoklinsku kubičnu rešetku. Na slici 1 prikazana je transformacija martenzita u austenit i obratno [5-7]. Zbog različite kristalne strukture vidljive su i razlike u ponašanju. Austenit se ponaša poput drugih metala, ima veći Youngov modul elastičnosti, dok se martenzit ponaša poput elastomera (tipično nelinearno ponašanje) te ima nisku krutost [2].



Slika 1. Fazna transformacija u NiTi leguri [7]

Najjednostavnije objašnjenje martenzitne transformacije prikazano je na slici 2 gdje zagrijavanjem jedinična ćelija martenzita mijenja oblik u austenit, odnosno hlađenjem austenit prelazi u martenzit.



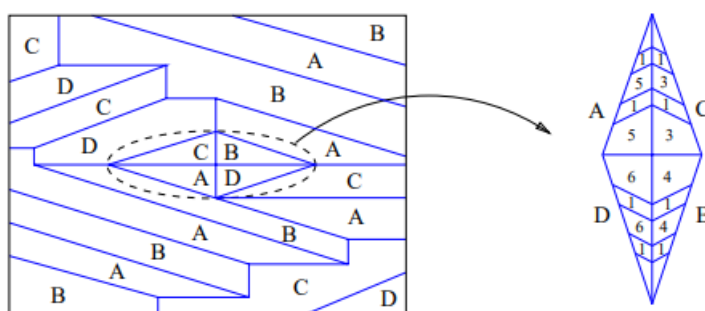
Slika 2. Shematski prikaz martenzitne transformacije [5]

Kako bi se potaknula transformacija austenita u martenzit, Gibbsova slobodna energija (kemijska energija) martenzitne faze mora biti niža u odnosu na austenitnu fazu. Osim toga, transformacija zahtjeva i druge oblike energije (nekemijska energija) poput energije transformacije, energije trenja, itd. [7]. Martenzitna transformacija, osim promjenom temperature, može biti potaknuta i naprezanjem čime dolazi do promjene u slobodnoj energiji. U tom slučaju promjene u volumenu su minimalne, a sve deformacije prilikom transformacije su nadoknadiive.

Kada nastanu nukleusi martenzita, oni će rasti kako raste brzina hlađenja, odnosno kako se povećava stupanj naprezanja. Suprotno tome, prilikom zagrijavanja kristali se smanjuju. Martenzitna faza pojavljuje se obliku štapića, iglica ili pločica s dobro definiranom orijentacijom u odnosu na austenit. Istraživanja su pokazala da martenzitni kristal koji je prvi nastao posljednji prolazi kroz inverznu transformaciju.

Odnos između orijentacije susjednih kristala je definiran budući da je međufaza austenit-martenzit u potpunosti koherentna. Shodno tome, u jednom zrnju austenita može nastati 24 kombinacije martenzita, odnosno nastaje šest skupina martenzitnih pločica s četiri varijante orijentacije [6, 7]. U leguri nitinol u jednom zrnju austenita formira se 12 varijanti martenzita. Novonastale varijante martenzita osim različite orijentacije imaju i različitu ravninu smicanja. Raspoređuju se u skupine koje se nazivaju dvojnicima eng. *twinning groups* (slika 3) u cilju smanjenja unutarnjih naprezanja. Kristali martenzita A, B, C i D pripadaju različitoj skupini dvojnika, a kristali 1, 3, 1, 5, itd. su njihove različite varijante.

Transformacije na koje ne utječe vanjsko naprezanje imaju sposobnost samoprilagođavanja, stoga će novonastala skupina martenzita stvoriti određeno polje naprezanja koje pogoduje formiranju nekih drugih varijanti pri čemu ne dolazi do makroskopske promjene oblika [7].



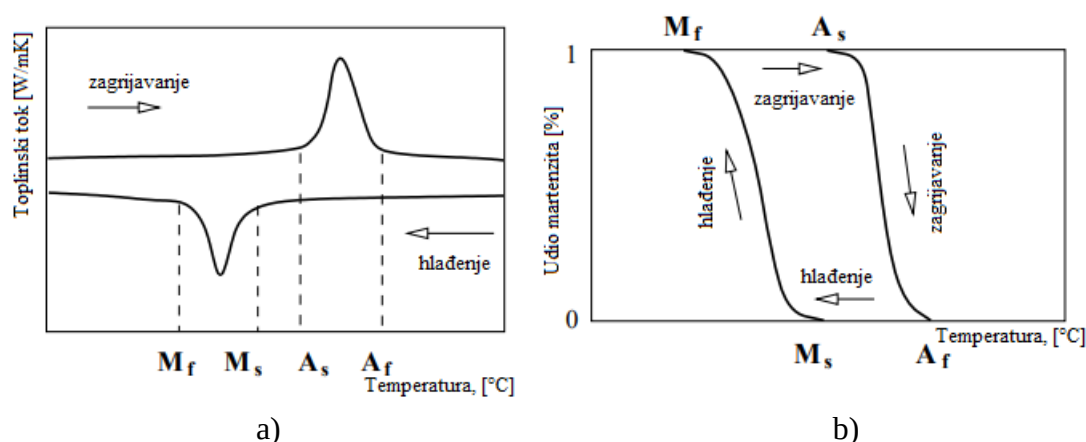
Slika 3. Shematski prikaz mehanizma dvojnjenja martenzita [7]

Međutim, transformacije izazvane vanjskim naprežanjem teže ka stvaranju samo najpovoljnije orijentiranih varijanti martenzita. „Biranje“ najpovoljnije orijentacije odvija se prema primijenjenom naprežanju koje je zbroj vanjskog i unutarnjeg naprežanja. Unutarnje naprežanje proizlazi iz geometrijskih ograničenja međufaznih granica i granica zrna. Kako bi se zadovoljila ograničenja granica zrna u polikristalima, čak i u testu jednoosne napetosti u zrnju se nalazi nekoliko varijanti martenzita. Navedene skupine varijanti martenzita razlikuju se od dvojnog martenzita koji je nastao hlađenjem bez naprežanja. Tijekom obrnute transformacije, martenzit se vraća u austenit u izvornom obliku, tj. s izvornom orijentacijom. Budući da se transformacija iz austenita u martenzit i povratno ne odvija na istoj temperaturi dolazi do pojave histereze [7].

Detaljniji prikaz događanja prilikom transformacije daje ispitivanje na diferencijalnom pretražnom kalorimetru (DSC). Njime se mjeri odnos ulazne/izlazne snage tijekom zagrijavanja odnosno hlađenja malog uzorka materijala. Ovo je standardan način istraživanja temperaturno induciranih faznih promjena. Na slici 4a prikazan je dijagram na kojem najviša i najniža točka predstavlja egzotermnu odnosno endotermnu reakciju kod legure s prisjetljivosti oblika. Naime, prilikom zagrijavanja temperatura raste, martenzit prelazi u austenit te u području A_s - A_f dolazi do endotermne reakcije (dovodi se toplina). U suprotnom slučaju, hlađenjem temperatura pada i u području M_s - M_f dolazi do egzotermne reakcije (toplina se oslobađa).

Na slici 4b prikazana je fazna transformacija inducirana promjenom temperature bez naprezanja gdje je prikazan volumni udio martenzita prilikom transformacije pri čemu čisti austenit hlađenjem prelazi u dvojni martenzit na temperaturi M_s (temperatura početka stvaranja martenzita). Daljnjim hlađenjem sve do temperature M_f (temperatura završetka stvaranja martenzita) prestaje martenzitna transformacija. Nadalje, prilikom zagrijavanja inverzna transformacija počinje na temperaturi A_s (temperatura početka stvaranja austenita) te daljnjim zagrijavanjem završava na A_f (temperatura završetka stvaranja austenita).

Greške koje nastaju prilikom transformacije imaju važnu ulogu prilikom nukleacije martenzita jer smanjuju razliku slobodne energije koja je pak potrebna za transformaciju i rast martenzita. Kao što je prikazano na slici 4 faze austenita i martenzita mogu zasigurno koegzistirati [7].



Slika 4.a) Shematski prikaz DSC analize, b) Shematski prikaz udjela martenzita u odnosu na temperaturu [7]

2.1.1.1. Martenzitna reorijentacija

Reorijentacija martenzita definira se kao transformacija uzrokovana naprežanjem između varijanti martenzita pri kojoj ne dolazi do faznih promjena. Budući da je transformacija uzorkovana naprežanjem, tako su i odgovarajuća naprežanja povezana unutar varijanti martenzita. Ukoliko se uzorak legure s prisjetljivosti oblika, koji se sastoji isključivo od dvojnog martenzita, podvrgne postupnom jednoosnom naprežanju transformacija će se odviti između varijanti unutar svake dvojne skupine čime dolazi do rasta željene varijante. Time se elastična energija minimalizira budući da je promjena unutarnjeg naprežanja gotovo jednaka vanjskom naprežanju.

Povećanjem stupnja naprežanja, događaju se slične već spomenute promjene sve dok se cijeli uzorak ne bude sastojao od samo jedne, iste varijante martenzita. Proces se naziva dvojnikanje, eng. *detwinning*, a dobiveni martenzit naziva se naprežanjem inducirani martenzit (DM), eng. *detwinned martensite*.

Ukoliko stupanj naprežanja nije maksimalan, materijal će se djelomično razdvojiti te će u njemu još uvijek biti nekoliko varijanti martenzita. Rasterećenjem uzorka, varijante

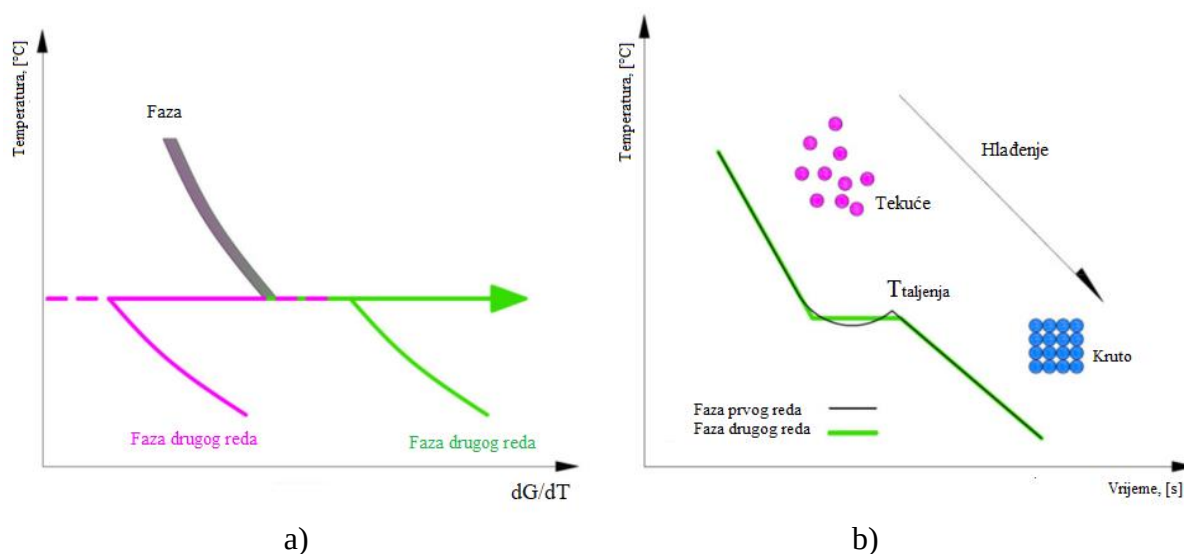
martenzita mijenjaju se u skladu s lokalnim naprežanjem u cilju minimalizacije ukupne energije.

Nakon deformacije, uzorak legure s prisjetljivosti oblika može se zagrijavanjem na određenu temperaturu vratiti u prvobitan oblik [7].

2.1.1.2. Prvi i drugi red faznog prijelaza

Prvi opis klasifikacije faznih prijelaza dao je Ehrenfest [3]. Fenomen oba tipa faznog prijelaza definiran je stupnjem derivacije Gibbsove slobodne energije bilo da je kontinuiran ili ne. U faznim prijelazima prvog reda, izvod Gibbsove funkcije predstavlja diskontinuitet dviju faza istovremeno kao što je prikazano na grafu dG/dT na slici 5a.

Naime, prijelaz kruto-tekuće-plin predstavlja fazni prijelaz prvog reda. Fazne transformacije opažaju se u procesu skrućivanja čistih metala. Pri vrlo niskim brzinama hlađenja, rastaljeni metal mora postići temperaturu nižu od temperature taljenja kako bi započeo proces skrućivanja što predstavlja fenomen za fazni prijelaz drugog reda (slika 5b). Fazni prijelazi drugog reda rezultiraju promjenom električnih i magnetskih svojstava [3].



Slika 5.a) Grafički prikaz faza prvog i drugog reda u ovisnosti temperature i omjera derivacije Gibbsove slobodne energije i temperature, b) Grafički prikaz faza prvog i drugog reda u ovisnosti temperature i vremena [3]

Ukoliko se latentna toplina oslobađa ili apsorbira tijekom fazne transformacije, riječ je o faznom prijelazu prvog reda. U slučajevima gdje nema latentnog prijenosa topline, radi se o faznom prijelazu drugog reda.

Obje vrste faznih transformacija na istoj temperaturi su rijetke. Na slici 5a opaža se stalan kemijski potencijal u faznim prijelazima, dok na slici 5b nije prikazan fazni diskontinuitet prvog stupnja [3].

2.1.2. Termomehaničko ponašanje legura s prisjetljivosti oblika

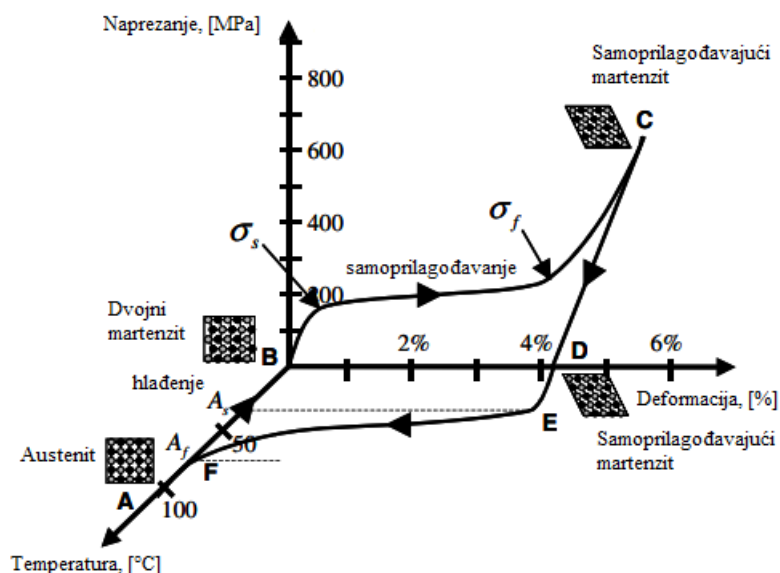
Pod pojmom termomehaničkog ponašanja bit će objašnjene karakteristike legura s prisjetljivosti oblika: efekt prisjetljivosti oblika, pseudoelastičnost, superelastičnost i tzv. ponašanje „rubber-like“. Efekt prisjetljivosti oblika i pseudoelastičnost smatraju se najvažnijim oblicima termomehaničkog ponašanja legura s prisjetljivosti oblika.

2.1.2.1. Efekt prisjetljivosti oblika

Efekt prisjetljivosti oblika pripada obliku termomehaničkog ponašanja karakterističnih svojstava te je omogućen faznim prijelazima iz čvrstog u čvrsto stanje bez odvijanja procesa difuzije u materijalu. Fazni prijelazi uzrokovani su promjenom temperature između glavne faze - austenita i transformirane faze - martenzita.

Prema definiciji, efekt prisjetljivosti oblika opisuje se kao izloženost deformaciji pri niskim temperaturama (pri čemu dolazi do promjene oblika određenog materijala) i vraćanje prvobitnog oblika zagrijavanjem [3], odnosno SMA legure pokazuju efekt prisjetljivosti oblika kada je u leguri koja se deformira prisutan martenzit, a deformacija prestaje na temperaturi ispod A_s . Tada, zagrijavanjem iznad A_f temperature, legura će se vratiti u prvobitan oblik transformacijom martenzita u austenit [1].

Radi boljeg razumijevanja same prirode efekta prisjetljivosti oblika na slici 6 dan je grafički prikaz praćenja termomehaničkog ponašanja NiTi legure u obliku žice u određenim eksperimentalnim uvjetima – naprezanje i deformacija u ovisnosti o temperaturi.



Slika 6. Grafički prikaz ponašanja NiTi legure u ovisnosti napreznja, deformacije i temperature [1]

Kako je vidljivo iz slike 6, temperatura žice niža je od M_f temperature zbog čega je prisutna martenzitna faza u strukturi te se kao takva proteže duž aksijalnog smjera. Pod primijenjenim

opterećenjem, materijal pokazuje elastično ponašanje i nastavlja se elastično deformirati kako raste naprezanje. Kada naprezanje uslijed primijenjenog opterećenja dosegne približno 150 MPa, žica se značajno izdužuje s malim povećanjem napreznja što označava početak stvaranja samoprilagođavajućeg martenzita. Proces se nastavlja sve dok ukupna deformacija ne dosegne 4 %, odnosno sve dok se cijela struktura žice ne bude sastojala od samoprilagođavajućeg martenzita. Nadalje, povećanjem napreznja žica se ukrućuje, a proces samoprilagođavanja završava smanjenjem napreznja [3].

Potom, žica se zagrijava pri čemu dolazi do toplinskog širenja, daljnjim povećanjem temperature do A_s (≈ 30 °C) počinje transformacija austenita u martenzit sve do temperature A_f (> 70 °C) kada ista završava. Prilikom ponovnog provođenja eksperimenta, potrebno je zamijeniti žicu jer su žice s efektom prisjetljivosti oblika u ovom eksperimentu jednokratne [1].

Točka A predstavlja hlađenje austenita koje se odvija bez napreznja, sve do temperature M_f pri čemu dolazi do stvaranja martenzita (točka B). Budući da je martenzit izložen većem napreznju u odnosu na početak eksperimenta, dolazi do procesa reorijentacije čime se postiže rast određenih povoljno orijentiranih martenzitnih varijanti koje rastu na temelju manje povoljnih varijanti pri čemu dolazi do nastanka samoprilagođavajućeg martenzita.

Prema dijagramu σ - ϵ na slici 6, nastanak samoprilagođavajućeg martenzita završava u točki C. U istoj točki prestaje deformacija, a NiTi legura je elastična. Prema tome, u leguri je zadržana samoprilagođavajuća martenzitna faza.

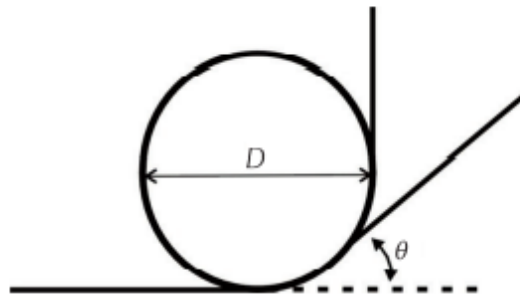
Ponovnim zagrijavanjem na temperaturu A_s , bez napreznja, započinje obrnuta transformacija (točka E) i završava na temperaturi A_f (točka F) pri čemu ponovno nastaje austenitna faza (točka A). Naknadnim hlađenjem, ponovno će doći do stvaranja dvojnog martenzita te se tako cijeli postupak može ponoviti. Opisani fenomen predstavlja jednosmjerni efekt prisjetljivosti oblika jer se oporavak oblika postiže samo zagrijavanjem [1].

2.1.2.1.1. Jednosmjerni efekt prisjetljivosti oblika

Kada se legura s prisjetljivosti oblika deformira u martenzitnoj fazi i potom se naprezanje ukloni, legura će akumulirati kontinuiranu napetost. Razlog tomu je proces reorijentacije martenzita, pri čemu se susjedni atomi ne mijenjaju. Ukoliko je temperatura legure iznad temperature martenzitne faze, materijal će se vratiti u prvobitan oblik. Takvu pojavu nazivamo jednosmjernim efektom prisjetljivosti oblika.

Dakle, nakon primijenjene deformacije na materijal pri konstantnoj temperaturi, zagrijavanjem materijal vraća svoj prvobitan oblik. Ova pojava vrijedi ukoliko na materijal ne djeluje vanjsko opterećenje [3, 4].

Također, moguće je provesti mjerenje jednosmjernog efekta prisjetljivosti oblika (slika 7) na način da se legura s prisjetljivosti oblika, u ovom slučaju CuAlNiMn, u obliku žice ili trake savije za 90 ° oko cilindra određenog promjera [6].



Slika 7. Shematski prikaz mjerenja jednosmjernog efekta prisjetljivosti oblika [6]

Potom, savijeni uzorak se zagrijava u ulju na 250 °C te se mjeri oporavak - pokazatelj efekta prisjetljivosti oblika. Izmjereni podatci koriste se u jednadžbama (1) i (2) kako bi se izračunalo deformacijsko istežanje ε i oporavak oblika η [6].

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

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

gdje je c - debljina uzorka, D - promjer cilindra i Φ - kut otklona [6].

2.1.2.1.2. Dvosmjerni efekt prisjetljivosti oblika

Jednosmjerni efekt prisjetljivosti oblika ponovno poprima svoj izvorni oblik u austenitnoj fazi, međutim zahvaljujući dvosmjernom efektu materijal može „zapamtiti“ svoj visokotemperaturni i niskotemperaturni oblik. Dvosmjerni efekt prisjetljivosti oblika omogućuje vraćanje oblika između martenzitne i austenitne faze bez naprezanja u materijalu.

Dvosmjerni efekt nije svojstvo koje se javlja samo od sebe, nego je to svojstvo stečeno cikličnim ponavljanjem određenih termomehaničkih opterećenja tzv. termomehaničko treniranje. Termomehaničko treniranje uvjetuje držanje materijala na visokim temperaturama i podvrgavanje naprezanju, a potom hlađenje u ograničenim uvjetima pri čemu je promjena oblika svedena na minimum. Na taj način osigurava se da materijal „zapamti“ određeni oblik kada dođe do transformacije uz minimalnu vrijednost obnovljene elastične energije.

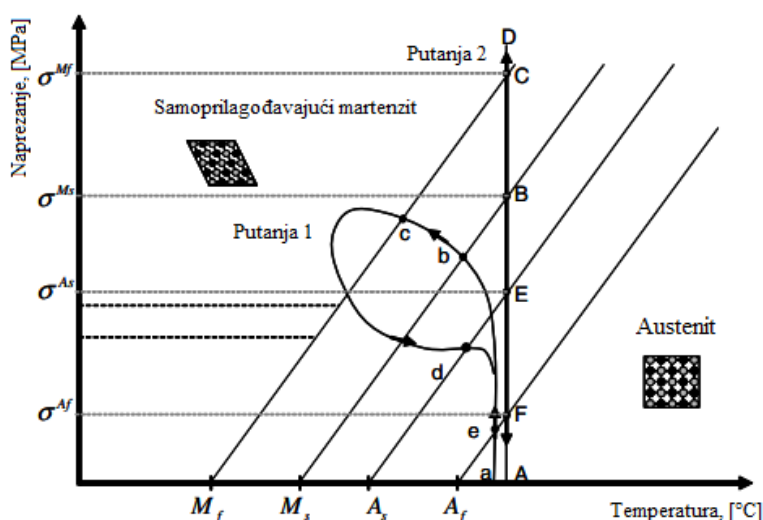
Dvosmjerni efekt prisjetljivosti oblika u potpunosti ovisi o mikrostrukturnim promjenama uzrokovanim unutarnjim naprezanjima tijekom martenzitne transformacije [3, 4].

Dvosmjerni efekt prisjetljivosti oblika moguće je postići na dva načina. Već spomenuti prvi način je termomehaničkim treniranjem u kojem legura pamti oblik u visokotemperaturnoj i niskotemperaturnoj fazi (promjena temperature uzrokuje promjenu oblika). Drugi način je stabilizacija induciranog martenzita naprezanjem. U tom slučaju prati se deformacijsko polje i precipitati γ -faze tijekom promjene temperature [6].

Zbog prisutnosti unutarnjih napreznja, martenzitne pločice se gube tijekom transformacije i formira se veliki broj dominantnih varijanti pločica martenzita. Kao rezultat toga, niskotemperaturni oblik vidljiv je nakon hlađenja, a visokotemperaturni oblik nastaje zagrijavanjem, pri čemu se odvija obrnuta transformacija [3, 4].

2.1.2.2. Pseudoelastičnost

Pseudoelastično ponašanje legura s prisjetljivosti oblika povezano je s transformacijom izazvanom napreznjem pri čemu dolazi do deformacija tijekom opterećenja i kasnijeg oporavka nakon rasterećenja na temperaturama iznad A_f . Pseudoelastični hod počinje na dovoljno visokoj temperaturi, u području gdje postoji stabilni austenit, a zatim pod primijenjenim opterećenjem nastaje stabilni samoprilagođavajući martenzit. U stanju nultog napreznja dolazi do ponovne transformacije u austenit. Primjer objašnjenog pseudoelastičnog hoda ($a \rightarrow b \rightarrow c \rightarrow d \rightarrow e \rightarrow a$) prikazan je na slici 8 kao putanja 1.



Slika 8. Shematski prikaz faznog dijagrama i dvije moguće putanje pseudoelastičnosti [1]

Najčešće se pseudoelastično ispitivanje provodi na konstantnoj temperaturi iznad A_f kao što je to prikazano na slici 8, putanja 2.

Putanja 2 ($A \rightarrow B \rightarrow C \rightarrow D \rightarrow E \rightarrow F \rightarrow A$) počinje pri nultom napreznju na temperaturi iznad A_f . Primjenom mehaničkog opterećenja glavna faza (austenit) prolazi kroz elastično opterećenje ($A \rightarrow B$), na određenoj razini opterećenja, put opterećenja siječe površinu za početak martenzitne transformacije na faznom dijagramu. To označava razinu σ^{Ms} kao početak transformacije austenita u martenzit. Ova transformacija izazvana napreznjem popraćena je stvaranjem velikih neelastičnih napreznja kao što je prikazano na dijagramu na slici 9.

Transformacija se nastavlja ($B \rightarrow C$) do razine napreznja σ^{Mf} gdje put opterećenja siječe M_f transformacijsku površinu što označava kraj transformacije. Završetak martenzitne transformacije jasno je naznačen promjenom nagiba na σ - ϵ krivulji, koja je povezana s

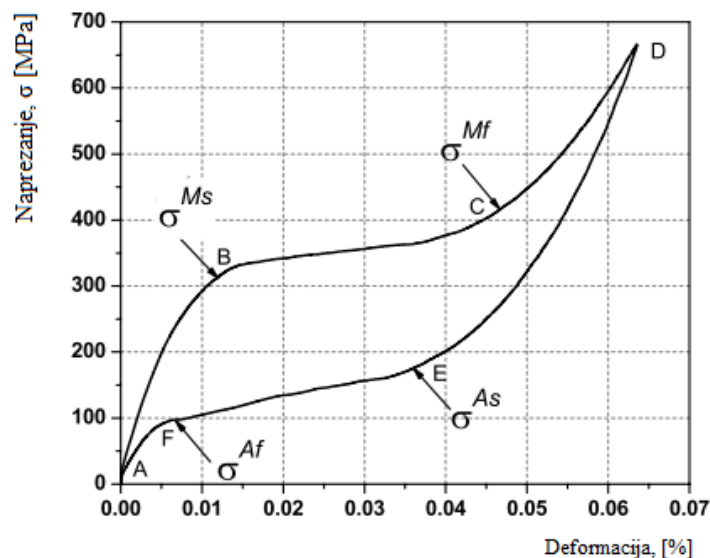
elastičnim opterećenjem martenzitne faze. Naknadno povećanje napreznja ne uzrokuje daljnju transformaciju, samo dolazi do elastične deformacije samoprilagođavajućeg martenzita ($C \rightarrow D$).

Postupno rasterećenje martenzita odvija se od točke D do E. U točki E, put rasterećenja siječe početnu austenitnu površinu na σ^{As} što uzrokuje transformaciju martenzita u austenit. Ponovni povratak u austenitnu fazu označen je točkom F u kojoj se krivulja σ - ϵ rasterećenja ponovno spaja s elastičnim područjem austenita (točka F odgovara napreznju σ^{Af}). U točki A materijal se elastično rasterećuje.

Tijekom cijelog pseudoelastičnog ciklusa, fazna transformacija rezultira histerezom, koja u σ - ϵ prostoru predstavlja raspršenu energiju u ciklusu transformacije. Razina transformacijskog napreznja i veličina histereze variraju ovisno o legurama s prisjetljivosti oblika kao i o uvjetima ispitivanja.

Općenito, pojam pseudoelastičnosti opisuje i superelastično ponašanje i eng. *rubber-like* efekt. Reverzibilna fazna transformacija uzrokovana termomehaničkim putem definira se kao superelastično ponašanje.

Rubber-like efekt temelji se na ponašanju martenzitne faze te se javlja zbog reorijentacije martenzita. U nekim situacijama, starenje martenzitne faze može omogućiti preokret prilikom *detwinning*-a nakon rasterećenja na temperaturama ispod M_f [1].

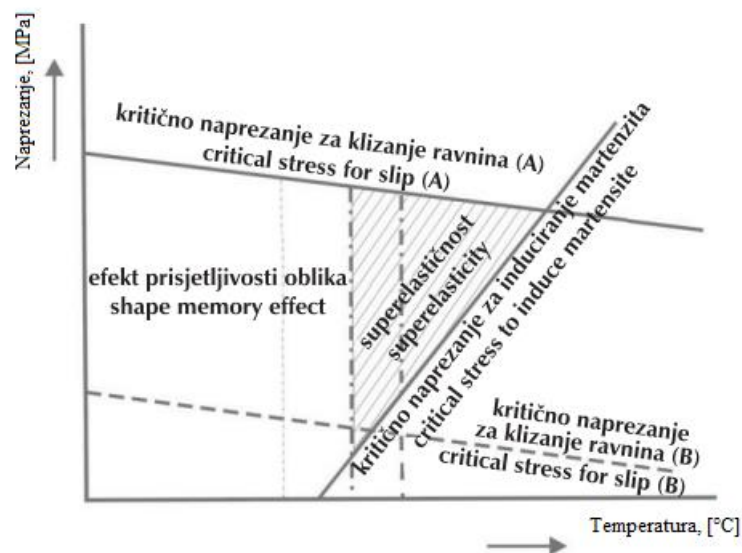


Slika 9. Shematski prikaz pseudoelastičnih krivulja [1]

2.1.2.3. Superelastičnost

Superelastičnost, eng. *superelasticity* (SE) je svojstvo pamćenja oblika koje omogućuje legurama s prisjetljivosti oblika da izdrže velika elastična naprezanja pri određenim temperaturama tijekom upotrebe. Ovo svojstvo legura s prisjetljivosti oblika je dosta istraživano u svrhu komercijalne upotrebe [4].

Efekt prisjetljivosti oblika i superelastičnost su usko povezana svojstva, iako se uvijek objašnjavaju pojedinačno. Superelastičnost javlja se u temperaturom području iznad temperature A_f , u kojem je martenzit nestabilan, dok se efekt prisjetljivosti oblika javlja na temperaturama ispod A_s i zagrijavanjem do i iznad A_f . Prema tome, u temperaturom području od A_s do A_f moguća je prisutnost oba svojstva istovremeno [6]. Povezanost ovih svojstava prikazana je na slici 10.



Slika 10. Shematski prikaz područja superelastičnosti i efekta prisjetljivosti oblika u ovisnosti naprezanja i temperature [6]

Pravac s pozitivnim koeficijentom smjera prikazuje kritično naprezanje koje je potrebno za inducirane martenzite, a pravci s negativnim koeficijentom smjera (A i B) pokazuju kritično naprezanje za klizanje. Izbjegavanje klizanja tijekom deformacije i kristalografskom martenzitnom transformacijom postižu se svojstva efekta prisjetljivosti oblika i superelastičnost [6].

Svojstva „rubber-like“ ponašanje i superelastičnost su kao podvrsta pseudoelastičnosti. „Rubber-like“ ponašanje legure definira se kao deformacija martenzita koja se temelji na reverzibilnom kretanju martenzita nastalog dvojniskovanjem. Deformacija martenzita premašuje stvarnu elastičnu deformaciju, ali je manja u svojstvu pseudoelastičnosti [8].

2.2. Podjela legura s prisjetljivosti oblika

Legure s prisjetljivosti oblika zbog različite kombinacije elemenata, koji daju različita svojstva, a samim time postiže se veće područje primjene, dijele se u više skupina:

- 1) legure na bazi nikla: NiTi tzv. nitinol legure, NiMnGa;
- 2) legure na bazi bakra: CuZnX (X = Si, Al, Ga, Mn), CuAlX (X = Be, Zn, Ni, Mn), CuZnAlX (X = Mn, Ni), CuAlMn (Ni, Zr, Zn);
- 3) legure na bazi željeza: FeMn, FePt, FeCoNiTi, FeMnSi;
- 4) legure na bazi plemenitih metala: AuCd, PtAl, AuAg, PtGa;
- 5) legure na bazi „egzotičnih metala“: InCd, InTe, VNb [9].

2.2.1. Legure s prisjetljivosti oblika na bazi nikla

Godine 1960. Buehler i njegovi suradnici [1] otkrili su efekt prisjetljivosti oblika u NiTi legurama. Od tada, nitinol legure, njihova svojstva i ponašanja proučavana su dugo i temeljito. Uspoređujući druge vrste legura s prisjetljivosti oblika, kod nitinol legura dobro je poznata kristalografija, termomehaničko ponašanje, učinci toplinske obrade i slično. Danas zbog svojih svojstava imaju široku komercijalnu primjenu te ih možemo pronaći u raznim oblicima poput traka, žica, šipki, cijevi, ploča, itd.

U nitinol legurama u odgovarajućim uvjetima izražen je dvosmjerni efekt prisjetljivosti oblika i pseudoelastično ponašanje što ovaj materijal čini idealnim za razne primjene. Budući da su otporne na koroziju i biokompatibilne, prikladne su za primjenu i u medicini.

Od svih ispitivanih nitinol legura, legura sa kemijskim sastavom od 50 at. % Ni i Ti pokazuje maksimalnu A_f temperaturu od 120 °C. Važno je napomenuti da smanjenjem atomskog postotka nikla u odnosu na ekvatomski sastav, ne dolazi do promjene temperature transformacija. Ukoliko se sastav nikla poveća na 51 at. %, temperatura transformacije se smanjuje, pri čemu A_f temperatura tada iznosi -40 °C.

U legurama bogatim niklom, starenje na temperaturi od 400 °C uzrokuje stvaranje lećastih precipitata Ti_3Ni_4 . Polja naprezanja zbog nastalih taloga mogu rezultirati stvaranjem međufaze, tzv. R-faze između austenita i martenzita. R-faza povezana je s romboedarskom strukturom kristala, nastaje u specifičnim uvjetima (zamjena Ni sa Fe ili Al, postojanje polja naprezanja). Navedenu fazu moguće je ukloniti toplinskom obradom na visokim temperaturama.

Nitinol legure mogu u potpunosti nadoknaditi transformacijska naprezanja (do 8 %). Prema nedavnim istraživanjima, legura od 55 at. % NiTi pokazuje temperaturne transformacije u rasponu od -10 do 60 °C, jedan od glavnih razloga niskih transformacija naprezanja je višefaznost legure. Međutim, navedena legura pokazuje bolju korozijsku otpornost u usporedbi s nehrđajućim čelikom u teškim uvjetima primjene kao što je slana voda ili slana magla. Legura također pokazuje izvrsnu termomehaničku stabilnost, lakšu kontrolu

transformacijskih temperatura toplinskom obradom, a budući da te legure ne zahtijevaju hladnu obradu, mogu se toplo oblikovati u različite složene oblike [1].

2.2.1.1. NiTiCu legure

Dodatak bakra u NiTi preferirano zamjenjuje nikal u obliku NiTiCu legure smanjujući histerezu i transformacijsko naprezanje. Dodatkom 10 at. % Cu u NiTi leguru, transformacijska histereza je puno manja, pseudoelastična histereza je manja za 100 MPa u odnosu na binarnu leguru, deformacijska transformacija je približno smanjena na 4 %. Navedene promjene u ponašanju materijala dodatkom bakra povezane su s promjenom fazne transformacije.

Istraživanja su pokazala da legura kemijskog sastava od 7,5 at. % $\leq$ Cu $\leq$ 15 at. % prolazi kroz trofaznu transformaciju (kubična $\rightarrow$ ortorompska $\rightarrow$ monoklinska). Niska razina naprežanja potrebna za transformaciju kubične u ortorompsku fazu rezultira smanjenjem naprežanja dvojnikanja.

Mala histereza povezana s transformacijom čini NiTiCu legure idealnim izborom za akutore. Među različitim sastavima, najviše se preferira 5 at. % $\leq$ Cu $\leq$ 10 at. %, dodatak Cu > 10 at. % čini materijal krtnim [1].

2.2.1.2. NiTiNb legure

Za razliku od aktivacijskih uređaja koji zahtijevaju malu histerezu, uređaji koji se koriste u svrhu spajanja moraju zadovoljiti određene zahtjeve u pogledu svojstava legura s prisjetljivosti oblika. Jedan od takvih zahtjeva je da materijal pokaže minimalnu reakciju prilikom velikih promjena u temperaturi, a to se postiže povećanjem histereze NiTi legura. Legirajući element koji omogućuje traženu karakteristiku je niobij (Nb).

Učinak dodavanja niobija u NiTi legure, prvi put je proučavan 1986. godine kada je uočeno da dodatak Nb proširuje toplinsku histerezu. Široka histereza ima važni praktični značaj jer omogućuje deformiranje materijala pri niskim temperaturama, a da se pri sobnoj temperaturi sigurno transportira. Na temelju istraživanja uočeno je da se legura sastoji prvenstveno od NiTi faze s dispergiranim netopivim eliptičnim ili globularnim precipitatima gotovo čistog Nb.

Velika toplinska histereza materijala povezana je s podjelom deformacije na dio koji se može obnoviti zbog NiTi faze i na dio koji se ne može obnoviti zbog Nb precipitata, pa iz istog razloga materijal ne pokazuje potpuni oporavak tijekom deformacije koja je približno 4 % (moguća je trajna deformacija). Tehnike kao što je preddeformacija mogu dodatno povećati širinu histereze povećanjem temperature A_s . Novije legure s nižim sastavom Nb od 3 at. % pokazuju obećavajuće ponašanje [1].

2.2.1.3. NiTiX (X = Pd, Pt, Hf, Zr) legure

Razvoj legura s prisjetljivosti oblika za komercijalne primjene tijekom posljednja četiri desetljeća prvenstveno je usredotočen na primjene s radnim temperaturama ≤ 100 °C. Međutim, uvjeti koji uključuju visoke radne temperature kao što je središte motora zrakoplova, bušotine u naftnoj industriji zahtijevaju legure s prisjetljivosti oblika s visokim temperaturnim transformacijama i stabilnim svojstvima. Potražnja takvih karakteristika dovela je do otkrića i razvoja nove vrste SMA legura poznatih kao visokotemperaturne legure s prisjetljivosti oblika, eng. *High Temperature Shape Memory Alloys* (HTSMA).

Godine 1969. provedena su istraživanja na legurama kao što su AuTi, PdTi i PtTi kao bi se utvrdilo prolaze li navedene legure kroz martenzitnu transformaciju. Tada je otkriveno da navedeni materijali imaju visoku temperaturu transformacije. Daljnjim istraživanjima, 1981. godine na leguri TiNiPd utvrđeno je da temperature faznih transformacija ovise isključivo o sastavu legure (Tablica 1). Budući da su cijene platine, paladija visoke, takve legure imaju ograničenu primjenu jer je isplativost niska. Ostale legure poput TiNiHf i TiNiZr nemaju tako visoke temperature transformacije kao NiTiPd i NiTiPt, ali su isplativije.

Tablica 1. Legure na bazi Ni različitog kemijskog sastava s odgovarajućim M_f , M_s , A_s i A_f temperaturama [1]

SMA legure na bazi NiTi	M_f [°C]	M_s [°C]	A_s [°C]	A_f [°C]
Ti₅₀Ni₅₀	15	55	80	89
Ti_{49,5}Ni_{50,5}	-78	-19	9	53
Ti₄₉Ni₅₁	-153	-114	-89	-40
Ti₄₉Ni₅₁Cu₁₀	8	30	35	50
Ti₅₀Ni₄₀Cu₁₀	21	41	53	67
Ti₄₄Ni₄₇Nb₉	-175	-90	-85	-35
Ti_{42,2}Ni_{49,8}Hf₈	50	69	111	142
Ti_{40,7}Ni_{49,8}Hf_{9,5}	61	90	118	159
Ti_{40,2}Ni_{49,8}Hf₁₀	103	128	182	198
Ti_{35,2}Ni_{49,8}Hf₁₅	95	136	140	210
Ti_{30,2}Ni_{49,8}Hf₂₀	127	174	200	276
Ti₄₈Ni₄₇Zr₅	20	65	75	138
Ti₄₃Ni₄₇Zr₁₀	45	100	113	165
Ti₃₈Ni₄₇Zr₁₅	100	175	175	230
Ti₃₃Ni₄₇Zr₂₀	205	275	265	330
Ti₅₀Pd₅₀	550	563	580	591
Ti₅₀Ni₂₀Pd₃₀	208	241	230	241
Ti₅₀Ni₁₀Pd₄₀	387	403	419	427
Ti₅₀Ni₅Pd₄₅	467	486	503	509
Ti₅₀Ni₄₅Pt₅	10	29	36	49
Ti₅₀Ni₄₀Pt₁₀	-8	18	-27	36
Ti₅₀Ni₃₀Pt₂₀	241	300	263	300

HTSMA legure jedinstvena su vrsta SMA legura koje imaju temperaturne transformacije veće od 100 °C i koje se mogu aktivirati u uvjetima visokih temperatura. Proizvode se dodavanjem plemenitih elemenata kao što su platina, paladij, cirkonij, hafnij, zlato za koje se temperature transformacije kreću u rasponu od 100 do 800 °C.

Kao i konvencionalne SMA legure, tako i HTSMA legure imaju austenitnu i martenzitnu fazu koje se mogu transformirati jedna u drugu.

Osnovni zahtjevi koje HTSMA legure moraju ispuniti su:

- transformacijska deformacija mora biti približno 3 % te
- nisko kritično naprežanje prilikom klizanja.

2.2.2. Legure s prisjetljivosti oblika na bazi željeza

Legure s prisjetljivosti oblika i njihova svojstva su se tijekom posljednjih godina počela značajno istraživati. Godine 1997. Bergeon i njegovi suradnici [10] otkrili su kako je efekt prisjetljivosti oblika u ovim legurama povezan s prelaskom plošno-centrirane kubične rešetke u heksagonsku netermoelastičnom martenzitnom transformacijom. Navedena pojava predstavlja rezultat obrnutog gibanja Shockleyeve djelomične dislokacije tijekom zagrijavanja.

Legure s prisjetljivosti oblika na bazi željeza razvijene su kao alternativa nitinol legurama budući da imaju dosta slična svojstva, a i cijena je značajno niža.

FeMnSi legure počele su se proučavati oko 1982. godine, a legirani elementi kojima su se poboljšavala svojstva poput Cr, Ni i Co naknadno su korišteni, pa su tako razvijene nove legure kao što su FeMnSi, CrNiCo s vrlo atraktivnim svojstvima koja su obećavala različite tehnološke primjene [10].

U osnovi, legure s prisjetljivosti oblika na bazi Fe mogu se podijeliti u tri skupine prema kristalografskoj transformaciji austenita u martenzit:

1. γ (fcc) $\rightarrow$ α' martenzit (bcc),
2. γ (fcc) $\rightarrow$ ϵ martenzit (hcp),
3. γ (fcc) $\rightarrow$ martenzit (bct).

SMA legure na bazi željeza karakterizira netermoelastična martenzitna transformacija (fcc $\rightarrow$ hcp), što nije slučaj za legure obojenih metala koje se temelje na termoeleastičnoj martenzitnoj transformaciji. Netermoelastična transformacija ne dovodi do potpunog jednosmjernog efekta prisjetljivosti oblika. Međutim, legure poput FePt, FeNiC, FeNiCoTi koje prolaze netermoelastičnu transformaciju imaju zadovoljavajući efekt prisjetljivosti oblika.

FeNiCoTi i FeMnSi glavni su predstavnici legura na bazi Fe s prisjetljivosti oblika, dok FeNi₃₁Co₁₀Ti₃ svoja svojstva prisjetljivosti pokazuje tek nakon specifične toplinske obrade.

Efekt prisjetljivosti oblika u legurama na bazi željeza može nastati promjenom kristalne strukture i volumena ($\leq 2\%$).

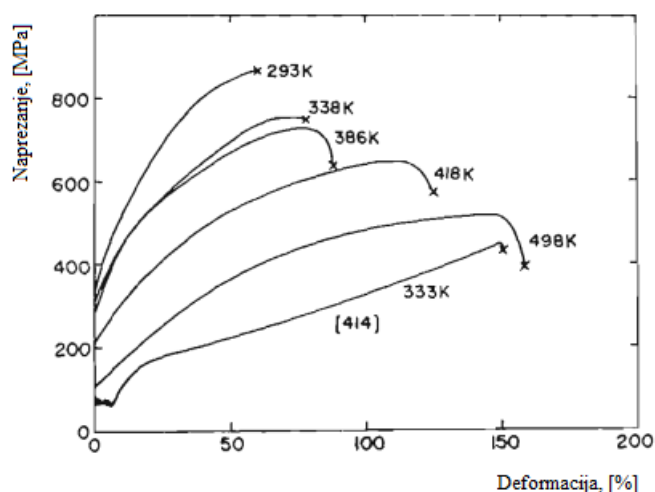
2.2.2.1. FeMnSi legure

U FeMnSi legurama efekt prisjetljivosti oblika upravlja transformacijom $\gamma \leftrightarrow \varepsilon$ pri čemu martenzitna transformacija ne pokazuje termoelastično ponašanje. Mehanizam $\gamma \leftrightarrow \varepsilon$ transformacije je kritična točka koja je dugo vremena temeljito proučavana.

Dodatak silicija također potpomaže boljem učinku efekta prisjetljivosti oblika i povećava kritično naprežanje za klizanje u austenitu. Transformacija deformacije u ovim legurama je od 2,5 do 4,5 % [1, 9].

Istraživanja mehaničkih svojstava FeMnSi legura pokazala su da vlačna čvrstoća i granica razvlačenja uvelike ovise o temperaturi i deformaciji. Na slici 11 prikazana je krivulja naprežanje - deformacija polikristala $\text{Fe}_{31}\text{Mn}_{6,5}\text{Si}$ pri različitim temperaturama pri čemu je utvrđeno sljedeće:

- brzina očvršćivanja pri malim deformacijama mnogo je veća u polikristalu nego u monokristalu;
- duktilnost se smanjuje dok čvrstoća raste, posebice padom temperature;
- granica tečenja polikristala raste s padom temperature, ali pokazuje složeno ponašanje pri niskim temperaturama ovisno o deformaciji pri kojoj je granica tečenja definirana [11].



Slika 11. Shematski prikaz ponašanja $\text{Fe}_{31}\text{Mn}_{6,5}\text{Si}$ legure u ovisnosti naprežanja i deformacije pri različitim temperaturama [11]

Efekt prisjetljivosti oblika moguće je poboljšati mikrolegiranjem dušikom i ugljikom, međutim treba biti oprezan s dušikom jer je uočen njegov negativan utjecaj.

Dodatkom ugljika FeMnSi leguri povećava se granica razvlačenja (usporavaju se kretanja dislokacijskih ravnina). Poželjna mikrostruktura u γ -fazi možda uzrokuje poboljšanje efekta prisjetljivosti oblika u ovim legurama [9].

Ograničeni oporavak deformacije i sile glavna su prepreka razvoju legura na bazi željeza. Martenzitna transformacija javlja se uz veliku temperaturnu histerezu, pa je temeljni fokus na poboljšanju reverzibilnosti transformacije, a za to je potrebna povratna deformacija (koja iznosi 4 % i nije dovoljna) i sila.

Zbog toga je potrebno nekoliko ciklusa deformacije kako bi se stvorila naprezanja pri čemu bi se inducirao martenzit na sobnoj temperaturi [12].

2.2.3. Legure s prisjetljivosti oblika na bazi bakra

Legure na bazi bakra, kao i one na bazi željeza zbog svojih svojstava kao što su toplinska i električna vodljivost, mogu konkurirati nitinol legurama, a ujedno ih mogu i zamijeniti. Glavna karakteristika ovih legura je visokotemperaturna stabilna β -faza kojima je temperatura $M_s > 100$ °C.

Uspoređujući ostale legure na bazi bakra, binarne legure CuZn odlikuju se vrlo visokom duktilnošću i otpornosti na interkristalni lom. Dodatak aluminijske značajno povećava temperature transformacija, variranjem njegovog sastava od 5 do 10 at. % temperatura M_s pomiče se u rasponu od -180 do 100 °C. Također, dodatkom nekih drugih legirajućih elemenata utječe se na svojstva. Primjerice, dodatkom srebra povećava se tvrdoća i otpornost na naponsku koroziju, a dodatkom berilija uzrokuje se stabilizacija β -faze i snižava M_s temperatura.

Legure na bazi bakra vrlo su osjetljive na promjenu kemijskog sastava pri čemu dolazi do značajnih promjena temperatura transformacija te zbog ovih čimbenika potrebno je precizno kontrolirati procese proizvodnje legura [1, 9].

SMA legure na bazi bakra proizvode se konvencionalnim metalurškim postupcima (metalurgija praha, hidrometalurgija). Tijekom proizvodnje nije potrebno provoditi posebne mjere zaštite okoliša budući da je razina reaktivnosti vrlo mala.

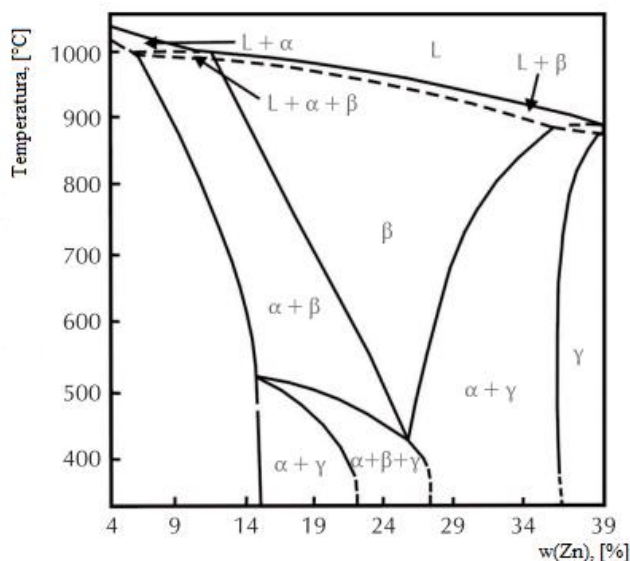
CuZnAl i CuAlNi kao i njihove varijante su legure koje su komercijalno dostupne.

2.2.3.1. CuZnAl legure

Prema komercijalnoj primjeni legura s prisjetljivosti oblika, CuZnAl legure zauzimaju drugo mjesto odmah iza nitinol legura što nije čudno budući da CuZnAl legure imaju bolju električnu i toplinsku vodljivost, veću duktilnost i jeftinije su.

Pri određenom kemijskom sastavu ove legure pokazuju značajan efekt prisjetljivosti oblika. Struktura ovih legura je β -fazna prostorno centrirana kubična (bcc) te je visokotemperaturno stabilna. Klasičan postupak toplinske obrade koji se provodi u cilju zadržavanja β -faze je betatizacija, nakon koje slijedi hlađenje vodom kako bi se odvila transformacija faze u martenzit. Potrebna je i stabilizacija martenzita jer tijekom pregrijavanja CuZnAl legure teže raspadu na ravnotežne faze.

Na slici 12 dan je prikaz faznog dijagrama CuZnAl legure s prisjetljivosti oblika pri uzdužnom presjeku pri udjelu Al od 6 %. Na početku je visokotemperaturna β -faza (bcc) koja brzim ohlađivanjem na sobnu temperaturu prelazi u složenu strukturu B2 i D0₃ ili L2₁, a potom prelazi u martenzit 9R (6M) ili 18R (6M) daljnjim hlađenjem ili bez hlađenja što pak ovisi o udjelu pojedinih elemenata u leguri.



Slika 12. Fazni dijagram CuZnAl legure - vertikalni presjek pri $w(\text{Zn}) = 6\%$ [9]

Dodatkom većeg sadržaja aluminija na temperaturi od 427 °C, β -faza postaje podložnija raspadu na primarnu α -fazu koju predstavlja čvrsta otopina Cu (fcc) i na γ -fazu Cu₅Zn₈ (kubična rešetka) [9].

Fazni prijelazi izazvani naprezanjem u ovim legurama uzrokuju neelastičnu deformaciju i stvara se sposobnost veće apsorpcije energije. Zbog neelastične deformacije smatra se da bi CuZnAl legure trebale imati duži vijek trajanja i visoku otpornost na zamor, samim time otvara se mogućnost primjene u području prigušenja vibracija [13].

Mehaničko ponašanje CuZnAl legura je ograničeno razinom naprezanja od svega 200 MPa zbog niskog kritičnog naprezanja za klizanje. Unutar radnog raspona legura pokazuje idealna svojstva poput iznimnog efekta prisjetljivosti oblika i pseudoelastičnosti. U radnom okruženju, transformacijska deformacija iznosi 3-4 %. Budući da su CuZnAl legure vrlo duktilne najčešće se primjenjuju [1].

2.2.3.2. CuAlNi legure

CuAlNi legure s prisjetljivosti oblika pokazuju manju osjetljivost na fenomen stabilizacije i starenja. Kao i CuZnAl legure, osjetljive su na svaku promjenu kemijskog sastava pa tako na primjer promjena sadržaja aluminija između 14 i 14,5 at. % može promijeniti M_s temperaturu od -140 do 100 °C, međutim relativna promjena u transformacijskim temperaturama nije značajna te histereza ostaje poprilično konstantna.

Budući da je ovu vrstu legure teško proizvesti, dodaje se titan kako bi se utjecalo na veličinu zrna. CuAlNi legure imaju slabu duktilnost zbog pojave interkristalnog loma pa se dodaje mangan radi povećanja duktilnosti. Interkristalni lom utječe i na mehanička svojstva legure tako da materijal puca pri naprezanju oko 280 MPa, pa je samim time transformacijska deformacija ograničena na 3 % [1].

Polikristalne CuAlNi legure proizvedene klasičnim putem su dosta lomljive, krhke zbog velike elastične anizotropije i grubozrnate mikrostrukture. Velika elastična anizotropija martenzitne transformacije izravno utječe na ponašanje polikristala na makroskopskoj razini. Iz tog razloga, zbog nasumične orijentacije stupanj oporavka oblika ima ograničenje na 2 % što je pak premali iznos za praktičnu primjenu.

Kontrolu kemijskog sastava i omogućavanje sitnozrnate mikrostrukture nakon lijevanja moguće je postići postupcima brzog očvršćivanja, procesima mehaničkog legiranja i metalurgijom praha. Međutim, još uvijek nema pogodnih uvjeta za dobivanje CuAlNi legura s zadovoljavajućim efektom prisjetljivosti oblika [9].

Vrlo dobru primjenu imaju CuAlBe, CuAlMn legure te CuAlNb legure koje se koriste pri visokim temperaturama [1].

2.2.3.3. CuAlMn legure

CuAlMn legure karakterizira relativno niska cijena, visoka čvrstoća, dobro prigušenje vibracija, značajni efekt prisjetljivosti oblika. Pokazuje visoku duktilnost, laganu strojnu obradivost čemu je zaslužan aluminij (< 18 at. %) te mangan. Udio aluminija manji od 18 % utječe na poboljšanje obnovljivost oblika zbog slabije uređenosti austenitne (β) faze. Osim toga, legirajući elementi omogućuju stvaranje niskog stupnja složenosti strukture.

Nedostatak primjene ovih legura smatra se sklonost nastanku pukotina uslijed naprezanja tijekom brzog hlađenja. Zapravo razlog nastajanju pukotina su šupljine koje se sakupljaju unutar strukture legure. Kako bi se izbjegao ovaj problem, dodaju se legirajući elementi. Na taj način osim što se sprječava nastajanje šupljina, kontrolira se temperatura martenzitne fazne transformacije [14].

U CuAlMn legurama s prisjetljivosti oblika neuređena austenitna (β) faza je stabilna pri visokim temperaturama koja se hlađenjem transformira u martenzit. Tijekom kaljenja β -faza prolazi kroz niz navedenih transformacija: $\beta(A2) \rightarrow \beta_2(B2) \rightarrow \beta_1(L2_1)$, a ovisno o sadržaju

prisutnog aluminija i mangana nastat će tri različite vrste martenzita: $\alpha'_1(3R)$, $\beta'_1(18R)$ i $\gamma'_1(2H)$. Stoga, kod nižih sadržaja aluminija prevladavat će $\beta'_1(18R)$, dok kod većih sadržaja Al nastat će i $\gamma'_1(2H)$, dok će u središnjem rasponu (između min. i max. vrijednosti Al) prevladavati obje faze ($\beta'_1(18R)$ i $\gamma'_1(2H)$).

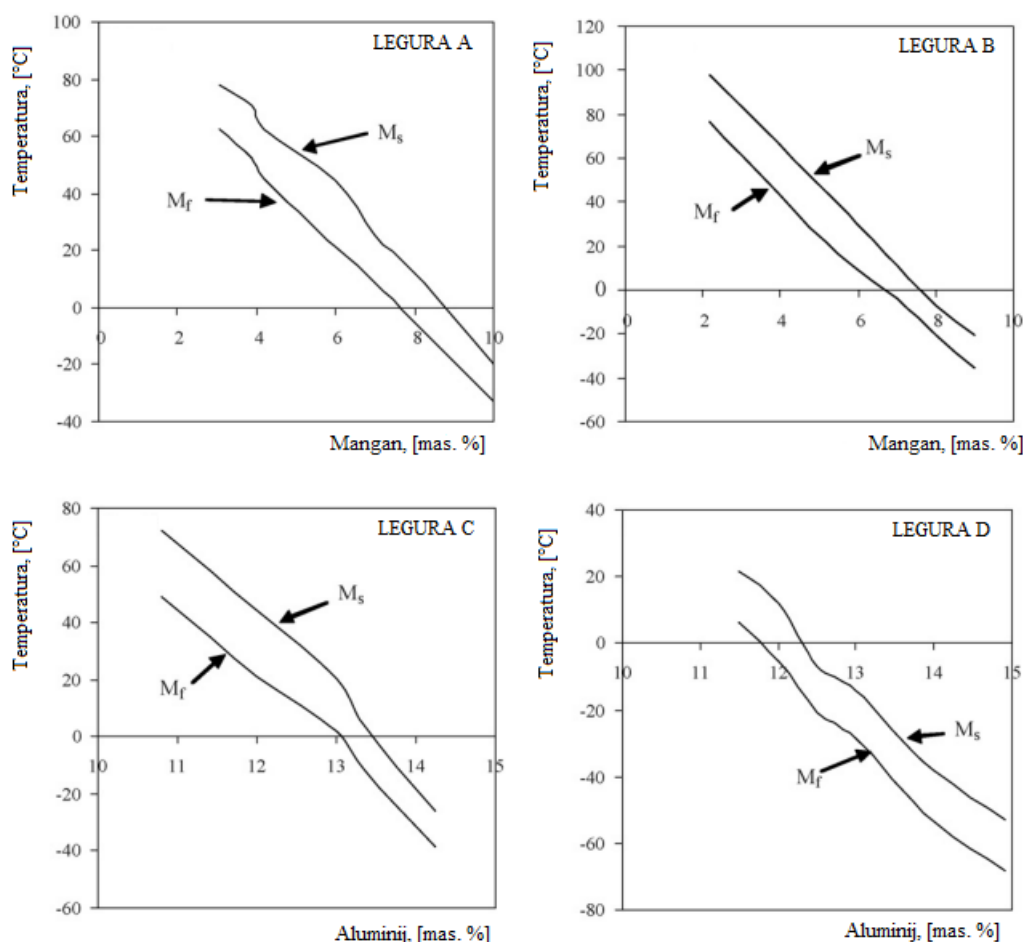
Dodatak mangana u binarni sustav CuAl stabilizira bcc fazu, tj. snižava temperaturu područja stabilnosti β -faze i ujedno proširuje isto područje egzistencije. Mangan je legirajući element koji pospješuje svojstvo duktilnosti kod CuAlMn legura [15].

2.2.3.3.1. Utjecaj Al i Mn na CuAlMn legure s prisjetljivosti oblika

Utjecaj na promjenu temperatura transformacija

Na temelju eksperimenta koji je proveden na četiri vrste legura ispitan je utjecaj glavnih legirajućih elemenata na leguru s prisjetljivosti oblika:

- legure A i B sadržavale su konstantan udio Al (12, odnosno 12,5 mas. %), dok se udio Mn kretao od 1 do 10 mas.%)
- te legure C i D u kojima je udio Mn bio konstantan (6 odnosno 8 mas. %), dok je udio Al varirao od 10 do 15 mas. %.



Slika 13. Varijacija M_s i M_f temperature u ovisnosti udjela Al i Mn [15]

Tijekom zagrijavanja dolazi do endotermne reakcije (transformacija martenzita u austenit), dok pri hlađenju dolazi do egzotermne reakcije (inverzna transformacija austenita u martenzit.) Na slici 13 prikazane su krivulje M_f i M_s temperatura u ovisnosti o sadržaju aluminija odnosno mangana za A, B, C i D legure.

Prema tome, vrijednosti obje temperature (M_f i M_s) padaju rano s povećanjem Al ili Mn kada se maseni postotak jednog od elemenata održava konstantnim, odnosno ne mijenja. Međutim, učinak aluminija je veći od učinka mangana pa tako povećanjem Al za 1 mas. % smanjuje M_f temperaturu za 21 °C, dok povećanje Mn za 1 mas. % smanjuje M_f temperaturu za 13 °C. Stoga, jednadžbe (3) i (4) pokazuju empirijske odnose između legirajućih elemenata i temperatura.

$$M_f = 360.892 - 21.393 (\text{mas. \% Al}) - 13.945 (\text{mas. \% Mn}) \quad (3)$$

$$M_s = 397.543 - 22.762 (\text{mas. \% Al}) - 14.401 (\text{mas. \% Mn}) \quad (4)$$

Tablica 2. Promjena temperatura transformacije tijekom promjene kemijskog sastava CuAlMn legure s prisjetljivosti oblika [15]

LEGURA	SADRŽAJ, [mas.%]			TEMPERATURE TRANSFORMACIJE [°C]			
	Cu	Al	Mn	M_s	M_f	A_s	A_f
A mas.% Al= const.	85,04	11,89	3,07	78,2	62,5	83,3	105,2
	84,26	11,87	3,87	70,8	52,3	72,3	94,8
	83,85	11,99	4,16	62,3	45,4	65,8	88,6
	82,00	12,00	6,00	44,4	21,2	47,8	68,0
	81,00	12,00	7,00	25,7	8,6	30,6	45,7
	80,00	12,00	8,00	11,8	-5,4	18,4	33,4
	78,00	12,00	10,00	-20,0	-32,6	-14,6	3,2
B mas.% Al= const.	85,34	12,49	2,17	98,0	76,3	95,0	117,0
	82,08	12,45	5,47	39,5	16,4	42,1	61,6
	80,50	12,50	7,00	10,8	-3,8	16,2	34,5
	79,50	12,50	8,00	-6,8	-20,7	8,9	22,0
	78,50	12,50	9,00	-20,3	-35,9	-9,1	10,2
C mas. t% Mn= const.	83,20	10,80	6,00	72,0	49,0	69,0	94,0
	82,00	12,00	6,00	44,4	21,2	47,8	68,0
	81,00	13,00	6,00	20,4	1,8	25,8	43,1
	80,26	13,36	6,38	4,0	-12,0	12,0	28,9
	79,22	14,25	6,53	-38,6	-26,0	-17,0	2,3
D mas. % Mn= const.	80,50	11,50	8,00	21,8	6,0	30,0	48,2
	80,00	12,00	8,00	11,8	-5,4	18,4	33,4
	79,50	12,50	8,00	-6,8	-20,7	8,9	22,0
	79,00	13,00	8,00	-14,1	-28,2	-8,0	13,0
	78,00	14,00	8,00	-38,3	-53,3	-29,4	-14,6
	77,41	14,90	7,69	-53,0	-68,4	-46,0	-30,0

Točna promjena temperatura transformacije (M_s , M_f , A_s i A_f) tijekom provođenja eksperimenta pri kojemu su se mijenjali udjeli Al i Mn dana je u Tablici 2, a same promjene u temperaturama transformacije uglavnom se pripisuju formiranju različitih vrsta i udjela martenzita u matrici β -faze s varijacijom sadržaja aluminija i mangana [15].

Utjecaj na efekt prisjetljivosti oblika

Legura CuAlMn u obliku lima debljine 1 mm podvrgnuta je testu savijanja u „U“ oblik na temperaturi manjoj od M_f pri čemu se legura sastoji od martenzitne faze. Legura je potom zagrijana na temperaturu iznad A_f . Na temelju ovog eksperimenta utvrđeno je da ova vrsta legura s prisjetljivosti oblika pokazuje značajan oporavak deformacije, u prosjeku 70-99 %, zahvaljujući efektu prisjetljivosti oblika. Navedeni oporavak uvelike ovisi o udjelu transformacije martenzita u austenit, ostatak martenzita u austenitnoj fazi rezultirat će smanjenjem oporavka deformacije.

Također, uočeno je da legure s većim udjelom Al i Mn pokazuju veći stupanj oporavka. Legure s nižim sadržajem aluminija i višim sadržajem mangana pokazuju dobro svojstvo superelastičnosti, što može biti uglavnom zbog smanjenja stupnja uređenosti u matičnoj fazi. Neuređenost faze povećava duktilnost i obradivost legure. Budući da CuAlMn legure pokazuju različite temperature transformacije, mogu biti prikladno dizajnirane za korištenje u različitim primjenama [15].

2.3. Proizvodnja legura s prisjetljivosti oblika

Često se tijekom proizvodnje legura s prisjetljivosti oblika javljaju problemi kontrole kemijskog sastava, stvaranje uvjeta hladne deformacije i termomehaničke obrade kako bi se postigao efekt prisjetljivosti oblika.

Tehnologija za proizvodnju legura s prisjetljivosti oblika su:

- indukcijско taljenje i indukcijско vakuumsko taljenje,
- taljenje elektronskim snopom,
- kontinuirano vertikalno taljenje,
- brzo očvršćivanje
- te plazma lučno taljenje [9].

Proizvodnja legura s prisjetljivosti oblika u daljnjem tekstu bit će objašnjena na primjeru proizvodnje NiTi legura s prisjetljivosti oblika.

Taljenje

Jedna od najvažnijih tehnologija proizvodnje je taljenje u vakuumu. Vakuumsko indukcijско taljenje, eng. *Vacuum induction melting* (VIM), temelji se na principu elektromagnetske indukcije u kojem djeluju električne vrtložne struje (izmjenična struja) koje u grafitnoj retorti stvaraju naboje i na taj način tale metal. Stvaranjem vrtložnih struja potpomaže se miješanju i

homogenizaciji taline, a samim time olakšava se kontrola kemijskog sastava. Taljenjem NiTi legure u grafitnoj retorti VIM postupkom, povećava se udio C u leguri čime dolazi do stvaranja TiC i pada temperature.

Pretaljivanje u vakuumu pomoću električnog luka, eng. *Vacuum arc re-melting* (VAR), osigurava visoku čistoću legure te ne postoji mogućnost stvaranja karbida (nema grafitne retorte).

VAR postupak izvodi se na dva načina:

- 1) VAR postupak s nepotrošivom elektrodom - primjenjiv za razne vrste legura. U ovom postupku sirovine se stavljaju u bakreni kalup pri čemu se uspostavlja argonski električni luk iz volframove šipke. Električnim lukom stvara se toplina potrebna za taljenje sirovina. Talina tada zbog površinske napetosti poprima oblik „*button shape*“. Nadalje, provodi se još nekoliko serija taljenja kako bi se ostvarila homogenost taline. Ovaj postupak primjenjuje se isključivo u laboratorijima.
- 2) VAR postupak s potrošnom elektrodom koja se sastoji od dva izvora. Elektroda se zagrijava argonskim lukom, rastaljena legura kaplje u kalup i oblikuje cilindrični ingot. Ovakav način taljenja je dosta nepraktičan, rezultira oksidacijom i naugličenjem taline ukoliko popusti vakuum [16].

Indukcijskim taljenjem osigurava se homogenost taline i lakša kontrola kemijskog sastava budući da se miješanje postiže izmjeničnom strujom. Korištenjem grafitne ili CaO retorte moguća je oksidacija i naugličenje taline [9].

Toplinska obrada

Kako bi se postigla optimalna svojstva, NiTi legure hladno se obrađuju prije toplinske obrade. Uzimajući u obzir superelastičnost nitinol legure, toplinska obrada odvija se na temperaturama $> 500\text{ }^{\circ}\text{C}$, dok se za ostale legure s prisjetljivosti oblika odvija između $350\text{--}450\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Svojstva poput efekta prisjetljivosti oblika i pseudoelastičnosti postignut će se starenjem pri $400\text{ }^{\circ}\text{C}$ (55 mas. % Ni).

Za proizvodnju proizvoda potrebno je provesti plastičnu deformaciju.

Plastična deformacija

Deformacija se smatra jednim od najstarijih postupaka oblikovanja metala, a provodi se u cilju promjene oblika i dimenzija materijala. Plastična deformacija je postupak oblikovanja pri čemu se materijal ne razara. Postupak se provodi u toplom i/ili hladnom stanju pri čemu se volumen deformiranog materijala ne mijenja.

Djelovanjem vanjske sile na metale ili njihove slitine u njima se javlja protusila, tzv. naprezanje. U svakoj ravni elementarnog paralopipeda deformiranog materijala postoji jedno normalno i dva tangencijalna naprezanja, dakle tri normalna naprezanja djeluju u smjeru x, y i z te šest tangencijalnih naprezanja u smjerovima xy, xz, yx, yz, zx, zy.

Naprezanja unutar deformiranog materijala ovise o vrsti materijala, kristalnoj građi, itd. pa se kao takva razlikuju ovisno o materijalu.

Deformacija materijala javlja se kada je vanjska sila veća od unutarnje, odnosno naprezanja. Ovisno o tome vratili se tijelo nakon deformacije u prvobitan položaj ili ne, deformaciju dijelimo na elastičnu i plastičnu.

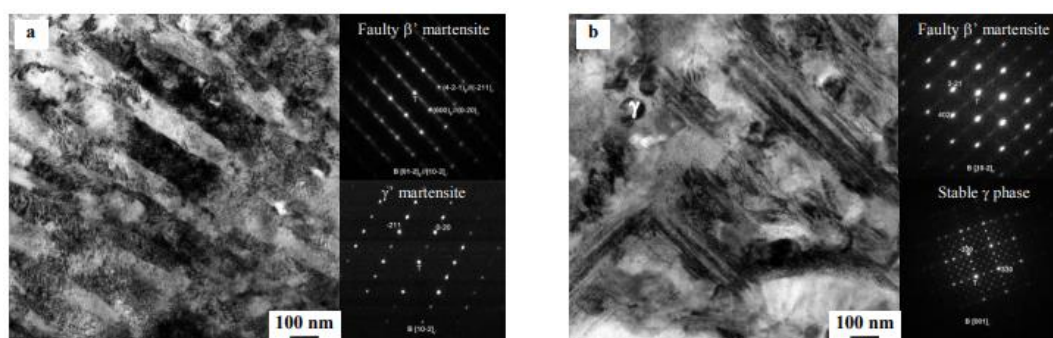
Plastičnost, obradivost i deformabilnost opisuju ponašanje materijala prilikom oblikovanja deformacijom. Navedene pojmove važno je poznavati kako u teoriji tako i u tehnologiji oblikovanja metala.

Oblikovanje se provodi toplom (odvija se na temperaturama iznad temperature rekristalizacije deformiranog materijala) ili hladnom (odvija se na temperaturi ispod temperature rekristalizacije te je kao takva karakteristična za svaki deformirani materijal) deformacijom, međutim kod većine metala najprije se provodi topla, a nakon toga hladna deformacija u toplom ili hladnom stanju [17].

Postupak visokotlačne torzije primijenjen je na CuAlNi leguru s prisjetljivosti oblika, koja je proizvedena metalurgijom praha, pri sobnoj temperaturi. Cilj je bio prikazati promjene u svojstvima legure s prisjetljivosti oblika prije i nakon primjene već spomenutog postupka deformacije pomoću svjetlosne i elektronske pretražne mikroskopije te diferencijalnog skenirajućeg kalorimetra. Visokotlačna torzija (eng. High Pressure Torsion, HPT) definira se kao postupak plastične deformacije kojim se dobivaju mikrometarska i nanometarska zrna čime se osiguravaju značajna poboljšanja u mehaničkim svojstvima materijala.

Prema slici 14 vidljivo je da se mikrostruktura CuAlNi legure sastoji isključivo od martenzita (slika 14a). Prema EDP-u, martenzit se sastoji od ortororompskog β' i monoklinskog γ' martenzita. Prema početnom sastavu legure, materijal bi trebao biti u austenitnom stanju, međutim pretpostavlja se da je zbog deformacije stabilna γ -faza zauzela mjesto u matrici te je na taj način došlo do smanjenja udjela Al.

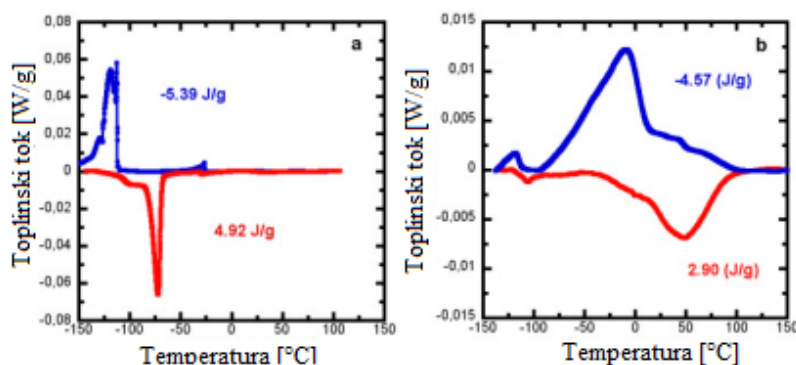
Prema EDS analizama precipitati imaju viši udio Al od matrice što dovodi do povećanja temperature martenzitne transformacije što u konačnici rezultira pojavu martenzita na sobnoj temperaturi u ovoj leguri [18].



Slika 14. Rezultati svjetlosne mikroskopije za CuAlNi leguru s prisjetljivosti oblika nakon deformacije [18]

Slika 15 prikazuje DSC krivulje koje odgovaraju CuAlNi leguri s prisjetljivosti oblika prije i nakon deformacije. Očekivano je da zbog prisutnosti stabilne γ -faze entalpija manja nakon deformacije nego na početku.

Prema tome, može se zaključiti da čak i primjenom iznimno teške deformacije funkcionalnost legure može biti, barem djelomično, održiva. Drugim riječima, ovakav način deformacije omogućuje poboljšana mehanička i funkcionalna svojstva deformirane legure [18].



Slika 15. DSC rezultati za CuAlNi leguru s prisjetljivosti oblika prije i nakon deformacije [18]

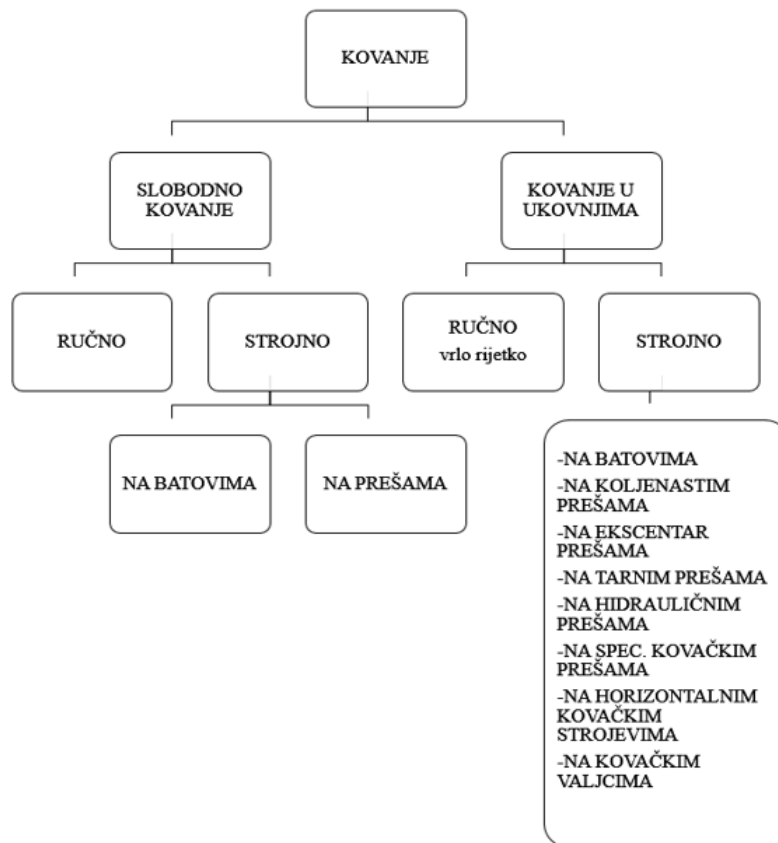
Metali i njihove legure oblikuju se lijevanjem, deformiranjem i sinteriranjem (postupci bez razaranja). Metalni predmeti oblikuju se plastičnom deformacijom glavnim industrijskim postupcima kao što su slobodno kovanje, kovanje u kalupima, slobodno prešanje, prešanje u kalupima, prešanje istiskivanjem, duboko izvlačenje, savijanje, valjanje [17].

- Kovanje

Kovanje kao postupak prerade metala seže još u daleku prošlost (oko 4000. g. p. n. e.), a definira se postupak koji služi za pojedinačnu proizvodnju proizvoda jednostavnijih oblika. Deformiranje se odvija višestrukim udarcima po toplom ili hladnom metalu, tzv. sirovcu tlačnom silom kojom se dobiva željeni oblik. U ovisnosti o tome izvodi li se deformacija udarcima ili pritiskom, razlikuju se kovanje i kovačko prešanje.

Kovanje se može odvijati klasično, odnosno ručno udarcima čekića na nakovnju ili pomoću stroja udarcima malja ili bata.

Tehnika kovanja dijeli se na slobodno kovanje i kovanje u kalupima što je prikazano na slici 16. Navedene tehnike kovanja imaju zajedničku karakteristiku, a to je da se od početnog pa do krajnjeg proizvoda dolazi u nekoliko koraka.



Slika 16. Podjela postupaka kovanja [22]

Slobodno kovanje provodi se pomoću jednostavnih alata koji ne moraju imati sličan oblik kao materijal u početnom stanju čime se omogućuje slobodno tečenje materijala koje je ujedno i okomito na pravac djelovanja deformacijske sile. Dobiveni otkivak nema točne dimenzije niti ravne plohe.

Zbog jednostavnosti ove tehnike, koristi se u maloserijskoj i pojedinačnoj proizvodnji, najčešće za izradu čeličnih izvadaka.

Kovanje u kalupima/ukovnjima je proces u kojem metal ispunjava prostor u kovačkom alatu odnosno kalupu djelovanjem udara malja, kovačkog čekića ili preše. Za razliku od slobodnog kovanja gdje je širenje materijala slobodno, prilikom kovanja u kalupima širenje je ograničeno stjenkama kalupa. Postupak se odvija na način da se zagrijani metal utiskuje u gravuru kovačkog kalupa tlakom preše ili udarcima čekića čime otkivak poprima oblik kalupa [17, 19-23]

Metalurgija praha

Metalurgija praha smatra se važnom tehnikom za proizvodnju komponenti NiTi legura. U slučaju da je riječ o SMA leguri na bazi bakra potrebno je usitniti zrna radi poboljšanja mehaničkih svojstava.

Postoje dvije tehnike metalurgije praha kojom se pripremaju nitinol legure. Jedna tehnika obuhvaća sinteriranje sirovog metala u prahu, a druga sinteriranje legure u prahu. Najčešća metoda kojom se provodi sinteriranje je toplo izostatičko prešanje u kojima se prahovi pune u plinopropusne zavarene posude koje prenose tkal na prah. Ovako proizvedeni sinter materijali odlikuju visokom homogenošću [16].

Toplinsko naštrcavanje

Proces toplinskog naštrcavanja koristi se uglavnom za proizvodnju NiTi folija i cijevi, profila tankih stijenki, itd. Postiže se visoka obradivost u kontroliranim uvjetima. Postupak se provodi naštrcavanjem žičanim lukom pod niskim tlakom i naštrcavanje vakuumskom plazmom [16].

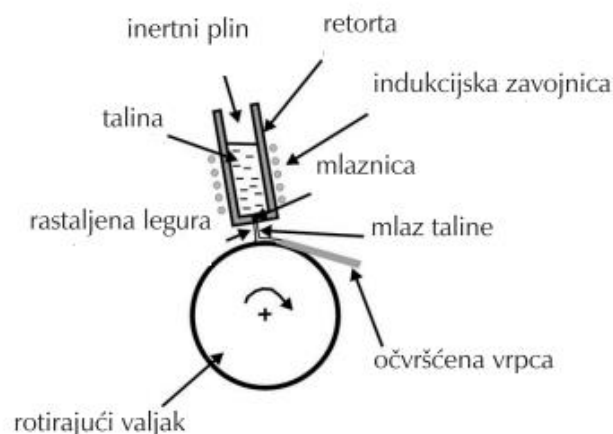
Proizvodnja tankih filmova

Proizvodnja tankih filmova može se ostvariti vakuumskim naštrcavanjem u više slojeva ili fotolitografijom. Ovom tehnikom eliminiraju se poteškoće spajanja, zavarivanja ili lijepljenja materijala [16].

Metode brzog očvršćivanja temelje se na očvršćivanju pri brzinama hlađenja od i više 10^3 K/s pri čemu se odvijaju difuzijski procesi u vrlo kratkom vremenu. Ove metode osiguravaju stvaranja sitnozrnate mikrostrukture, proširenja područja topljivosti u krutom stanju, smanjenje segregacija, itd. Na temelju toga, legure s prisjetljivosti oblika proizvedene metodom brzog očvršćivanja imaju veću otpornost na starenje, otpornost na koroziju, smanjena im je krhkost te povećana električna i magnetska svojstva.

„Melt-spinning“ označava različite vrste tehnika u kojima tanki mlaz taline očvršćuje u hlađenoj tekućini, plinu ili pak na krutoj podlozi. Na slici 17 dan je shematski prikaz proizvodnje tankih žica, vrpcei tzv. „free jet melt spinning“ tehnikom. Talinu na rotirajuće valjke nanosi raspršivač na kojima talina očvršćuje. Širina trake određena je širinom mlaznice, a debljina iznosi oko 10-100 μm . Brzina hlađenja iznosi 10^5 - 10^7 K/s.

Brzine hlađenja lijevanih CuAlZn, CuAlNi i NiTi legura moraju biti dovoljno velike da se zadrži homogena β -faza. Isto tako, brzina hlađenja koja je postignuta u legurama s bcc strukturom omogućuje nastajanje martenzita u lijevanom stanju čime se postigao efekt prisjetljivosti oblika traka u lijevanom stanju [9].



Slika 17. Shematski prikaz „free jet melt spinning“ postupka [9]

2.4. Primjena legura s prisjetljivosti oblika

Legure s prisjetljivosti oblika imaju široko područje primjene zbog svoje svestranosti i pouzdanosti. Jedna od najpoznatijih, u uvodu spomenuta, primjena je hidraulična cijevna spojka na borbenom zrakoplovu F-14 koja datira iz 1969. godine. Od tada pa do danas njihova primjena je u značajnom porastu.

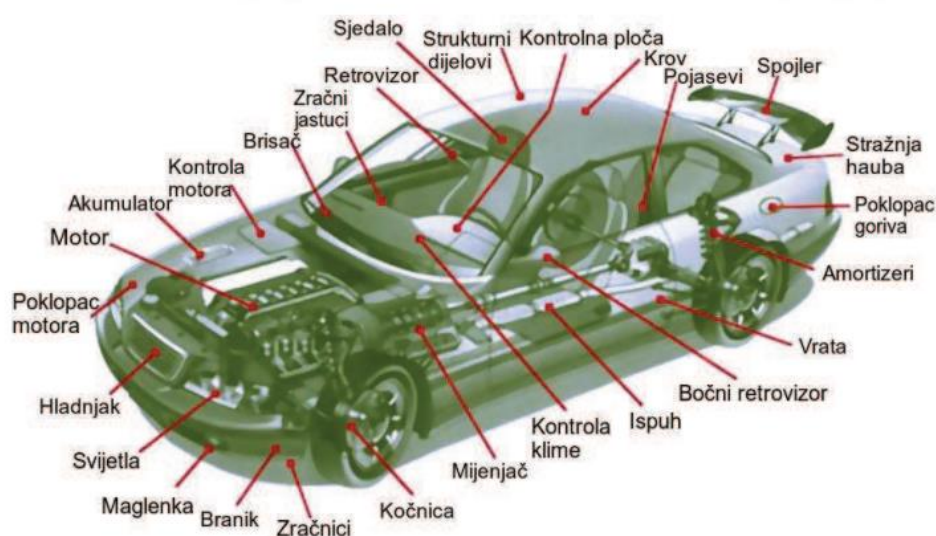
Danas su nitinol legure i SMA legure na bazi bakra dostupne u obliku komercijalnih proizvoda. NiTi legure odlikuju se visokom duktilnosti, biokompatibilnošću, otpornosti na koroziju dok su SMA legure na bazi bakra jeftinije i imaju širi raspon transformacije. Ostale legure s prisjetljivosti oblika poput FeMnSi legura blizu su ulasku na komercijalno tržište [3].

Specifična svojstva omogućuju vrlo lako prilagođavanje svim uvjetima, stoga se legure s prisjetljivosti oblika primjenjuju u medicini, strojarstvu, građevinarstvu, zrakoplovnoj i automobilske industriji itd. U daljnjem tekstu detaljnije će se opisati neka od navedenih područja primjene ovih legura.

2.4.1. Primjena legura s prisjetljivosti oblika u automobilske industriji

U novijim i modernijim vozilima broj senzora i akuatora je u velikom porastu zbog sve veće potražnje sigurnosti, udobnosti i boljih performansi. Nova tehnologija omogućuje primjenu legura s prisjetljivosti oblika kao alternativu elektromagnetskim akuatorima pa se kao takvi koriste linearni akuatori (za preklapanje retrovizora, za ventile kontrole klime) i aktivni termalni akuatori (za kontrolu temperature i podmazivanje motora). Mehanička jednostavnost i kompaktnost SMA akuatora smanjuje cijenu i opseg, tj. masu automobilske komponente. Svestranost SMA akuatora temelji se i na tome da se isti mogu prilagoditi i drugim mehanizmima pa se kao takvi koriste za pantograf na retrovizorima protiv odsjaja s

električnim pokretanjem [24]. Na slici 18 prikazani su automobilski dijelovi s potencijalnom i postojećom primjenom legura s prisjetljivosti oblika.



Slika 18. Postojeća i potencijalna primjena legura s prisjetljivosti oblika u automobilskim komponentama [25]

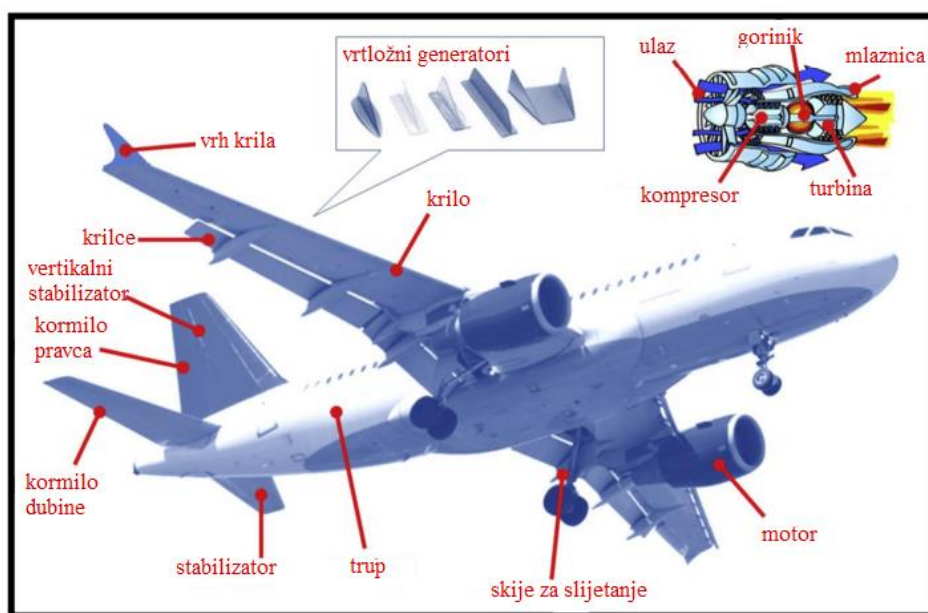
U automobilskoj industriji najveću primjenu imaju binarne NiTi legure koje omogućuju primjenu u višestrukim ciklusima kada je riječ o temperaturnom rasponu između 40 do 120 °C. Međutim, njihova primjena je onemogućena u motornom prostoru gdje su temperature znatno više. U tom području SMA legure trebale bi imati M_f temperaturu znatno iznad maksimalne radne temperature motora [24].

Legure s prisjetljivosti oblika koriste se i za apsorpciju vibracija i udaraca, usmjeravanje svjetla za maglu paralelno s upravljačem, itd. [1].

2.4.2. Primjena legura s prisjetljivosti oblika u zrakoplovnoj industriji

Od prve industrijske primjene legura s prisjetljivosti oblika iz 1969. godine kada su SMA spojke spajale hidraulične cijevi u borbenom zrakoplovu F-14, primjena je proširena na spajanje i drugih vrsta cijevi. Hlađenjem na temperaturu ispod M_f cilindrične spojnice se proširuju čime se osigurava lakše klizanje po cijevi. Zagrijavanjem iznad A_s temperature spojnice se steže, prelazi u izvorni oblik čime se postiže spoj koji može biti bolji i od zavara [26].

Na slici 19 dan je prikaz zrakoplova na kojemu su označeni dijelovi koji se izrađuju od legura s prisjetljivosti oblika.



Slika 19. Primjena legura s prisjetljivosti oblika u zrakoplovnoj industriji [27]

Konstrukcija nove geometrije varijabilnog usisnika kod mlaznih motora omogućila je tiši i efikasniji rad mlaznih motora. Konstrukcija načinjena od NiTi legure poznata je pod nazivom VAFN dizajn, a Boeing je 2005. i 2006. godine izveo prvi put uspješan let sa VAFN dizajnom varijabilnih usisnika. VAFN koncept temelji se na kinematičkom mehanizmu klizanja na zakrivljenom dijelu krilaca koja se nalaze u području iznad sapnica.

Također, primjena legura s prisjetljivosti oblika uspješno reducira otpor koji se javlja i potom djeluje na oštrice propelera prilikom polijetanja zrakoplova jer legure omogućuju mnogo lakše oštrice. Na taj način smanjenjem mase rad mlaznog motora postaje puno efikasniji [27, 28].

2.4.3. Primjena legura s prisjetljivosti oblika u medicini

Kombinacija jedinstvenih karakteristika kao što su efekt prisjetljivosti oblika, pseudoelastičnost te biokompatibilnost čine NiTi legure pogodnim materijalom za medicinsku primjenu. Navedena svojstva omogućila su razvoj stentova, ortodontskih žica u aparatiću za zube kao i uređaja za minimalno invazivnu kirurgiju.

Jedan od ključnih svojstava legura s prisjetljivosti oblika prilikom primjene u području medicine je biokompatibilnost koja omogućuje netoksično djelovanje na organizam tijekom svog funkcijskog razdoblja unutar tijela. Time biokompatibilni materijali ne izazivaju alergijsku reakciju, upalu i slično tomu što bi ugrozilo život.

Analiza utjecaja pojedinih elemenata na organizam pokazala je da nikal koji unosimo u vrlo malim količinama i kroz hranu i pušenjem bitno ne utječe na ljudski organizam. Naravno, unos nikla ili titana kao i bilo čega drugog u prevelikim količinama može dovesti do ugrožavanja života [1].

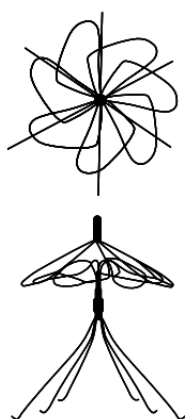
Ortodontska primjena

Nitinol ortodontske žice učinkovitije su od drugih alternativnih materijala pa se koriste još od 1970-ih. Nitinol legure uspješno se primjenjuju i za stomatološke instrumente. Ukoliko se za ortodontske žice koristi nehrđajući čelik, u tom linearnom elastičnom materijalu dolazi do velikog povećanja naprezanja što u konačnici rezultira velikom silom na zube i malim pomakom zubi u većem vremenskom razdoblju. U tom slučaju najbolje je koristiti nitinol legure koje zbog pseudoelastičnog ponašanja imaju gotovo nultu promjenu naprezanja tijekom velike deformacije. Kao rezultat toga, na zube djeluje gotovo konstantna, umjerena sila koja aktivno pomiče zube. Nadalje, nitinol legure pogodne su i za svrdla koja se koriste za bušenje zuba čime se dolazi do korijena zuba. Nitinol svrdla trpe visoke cikličke rotacije, savijaju se pod velikim kutovima što uzrokuje velika naprezanja [1].

Kardiovaskularna primjena

Simonov filter je jedan od prvih SMA uređaja koji se koriste u kardiovaskularnom sustavu. Kao što mu i samo ime kaže, uređaj djeluje poput filtera koji hvata ugruške u krvotoku koje zarobljava u sebi i otapa ih. Prije same implementacije u krvožilni sustav Simonov filter nalazi se unutar katetera. Postavljanjem filtera u žilu gdje je temperatura iznad A_s temperature materijala, materijal se zagrijava i širi, poprima svoj izvorni oblik.

Također, ove legure se primjenjuju za uređaj za okluziju atrijskog septalnog defekta koji omogućuje zatvaranje atrijalne rupe srca. Iako je rješavanje ovog problema vrlo invazivno i opasno, ovaj je uređaj doista „dorastao“ tome. Uređaj izgleda kao kišobran podijeljen na dvije polovice koje se spajaju vijcima u sredini. Prilikom uvođenja u srce, polovice su presavijene i postavljene s obje strane rupe i spojene vijkom. Povećanjem temperature, polovice se šire i spajaju u oblik kišobrana čime zatvaraju rupu na srcu što je prikazano na slici 20 [1].



Slika 20. Uređaj za okluziju atrijskog septalnog defekta [1]

SMA legure primjenu nalaze i u ortopediji (podupiranje ozlijeđenih, oslabljenih ili slomljenih kostiju, implantati) te u kirurškim instrumentima (instrumenti koji u tijelo ulaze kroz male otvore, npr. uklanjanje kamena u žuči) [1].

2.4.4. Legure s prisjetljivosti oblika u drugim područjima primjene

Uz zrakoplovnu, automobilsku industriju, medicinu, legure s prisjetljivosti oblika nalaze svoju primjenu i u drugim područjima poput naftne industrije, kućanskih uređaja, itd.

Naftna industrija koristi visokotemperaturne SMA legure u uređajima za bušenje naftnih bušotina. Također, u kućanskim aparatima poput kuhala za vodu i rižu ugrađeni su SMA ventili koji se aktiviraju kada se postigne određena temperatura. Od njih se izrađuju i slavine u kupaonicama koje imaju SMA oprugu koja se automatski prilagođava protoku hladne odnosno tople vode čime održava konstantnu temperaturu vode koja je zadana na početku. Koriste se i u sportskoj opremi poput palica za golf u kojima SMA legure apsorbiraju udarce, izradi fleksibilnih metalnih naočala koje se mogu savijati bez da se slome, slušalice, itd. [1].

3. EKSPERIMENTALNI DIO

3.1. CALPHAD metoda

Uspješni proizvodni procesi i dizajn materijala zahtijevaju dostupnost pouzdanih podataka. Budući da komercijalne legure sadrže veliki broj elemenata, a potrebni podatci za konstrukciju novih materijala i procesa često nisu dostupni, tada je od koristi CALPHAD metoda, eng. *Calculation of phase diagrams*, koja omogućuje razvoj termodinamičkih i svojstvenih baza podataka, pa u kombinaciji s ekstrapolacijskim metodama opisa binarnih i ternarnih sustava omogućuje izračun podataka za sustave višeg reda. Rezultati dobiveni CALPHAD metodom smatraju se neprocjenjivima.

Ideja o izračunavanju faznih ravnoteža iz termodinamike stara je više od 100 godina, a realizacija te iste ideje odvila se tek prije 50-ak godina na temelju NiCrCu legure. Otprilike u isto vrijeme, Kaufman i Cohen koristili su termodinamičke proračune za analizu martenzitne transformacije u sustavu FeNi. Godine 1970. Kaufman i Bernstein [29] postavili su temelje CALPHAD metode dajući opće značajke poput popisa računalnih programa za izračun binarnih i ternarnih sustava. Modele koje su koristili, bili su regularni tip otopine i stehiometrijski model koji su dopuštali izračun faznih ravnoteža unutar razumnog vremenskog okvira. S vremenom, razvojem tehnologije, računalnih programa dolazi do razvoja termodinamičkih baza podataka za komercijalne proizvode.

Metoda CALPHAD još je od ranije poznata kao vrijedni alat za razvoj legura koji omogućuje prepoznavanje faza prisutnih u materijalu kao i njegov sastav što je ključno za modeliranje svojstava i ponašanja istog. Prednost ove metode je u tome što je trenutno jedina dostupna metoda za učinkovite proračune višekomponentnih sustava. Izračuni CALPHAD metode mogu se koristiti za dobivanje informacija o metastabilnim ravnotežama i pokretačkim silama za formiranje stabilnih faza [29].

Programi poput ThermoCalc (TWC), ChemSage, PANDAT, Lukas, itd. temelje se na CALPHAD metodi za izradu faznih ravnoteža binarnih i ternarnih legura te eksploataciju višekomponentnih legura. Njihova upotreba omogućuje brzo i jednostavno određivanje faza dijagrama na osnovi zadanih parametara poput željenog sastava legure. Savjetuje se da se prilikom opisivanja komercijalnih legura smanji broj komponenata koje ulaze u proračun kako bi proces tekao brže [30].

ThermoCalc program definira se kao moćni programski paket koji se koristi za izvođenje termodinamičkih proračuna i izračuna faznih dijagrama za višekomponentne sustave. Proračuni se temelje na termodinamičkim bazama podataka dobivenih stručnom procjenom eksperimentalnih podataka već spomenutom CALPHAD metodom. Dostupne su baze podataka za čelike, Co-, Ti-, Ni-, Al-, Mg-legure, višekomponentne okside i mnoge druge materijale [31].

Termodinamički proračun faznog dijagrama Cu - 8,56 Al - 10,35 - Mn - 0,5 Zr (mas. %) proveden je programom ThermoCalc 5, na principu CALPHAD metode.

U proračun je unesen navedeni kemijski sastav istraživane legure pri atmosferskom tlaku te je dobiven termodinamički proračun i fazni dijagram stanja Cu - 8,56 Al - 10,35 - Mn - 0,5 Zr (mas. %) legure. Baza na temelju koje je rađen proračun je TC Cu:Cu-alloys v4.0.

3.2. Lijevanje CuAlMnZr legure s prisjetljivosti oblika

Lijevanje kao postupak oblikovanja temelji se na ulijevanju taline metala u kalupnu šupljinu te popunjavanju iste. Nakon hlađenja i skrućivanja metal poprima oblik šupljine. Lijevanje u kokilu je lijevanje u trajne kalupe u kojima se može lijevati više puta, a da se pri tome kalup ne mijenja (višeputni kalup). Kokile se sastoje od dvije kalupne ploče i jezgre koja je izrađena od legiranog čelika otpornog na visoke temperature i mehaničke oscilacije. Osim metalnih, moguća je primjena i grafitnih kokila.

Lijevanjem u kokilu odljevak ima sitnozrnatu mikrostrukturu i visoku kvalitetu površine, međutim nemoguće je dobiti odljevak složenijeg oblika. Samim time, takva metoda lijevanja nije isplativa za maloserijsku proizvodnju. Prije ulijevanja taline u kalup, kokilu je bilo potrebno pripremiti na način da se zagrije i zaštiti određenim premazima. Na taj način izbjegao se temperaturni šok te su se smanjile pogreške u odljevku [31].

Legura kemijskog sastava Cu - 8,56 Al - 10,35 Mn - 0,5 Zr (mas. %) s prisjetljivosti oblika dobivena je taljenjem tehnički čistih metala Cu, Al, Mn i Zr u vakuum indukcijskoj peći pod zaštitnom atmosferom argona. Lijevanje je provedeno na Strojarskom fakultetu Sveučilišta u Mariboru, Slovenija. Dobiveni produkt je ingot promjera 13 mm (slika 21).



Slika 21. Ingot CuAlMnZr SMA legure

3.3. Kovanje CuAlMnZr legure s prisjetljivosti oblika

Kovanje CuAlMnZr legure s prisjetljivosti oblika provedeno je na Institutu „Kemal Kapetanović“ u Zenici, Bosna i Hercegovina. Kako bi se proveo postupak kovanja, dobiveni ingot se zagrijavao u peći pri 400 °C, u trajanju od 20 minuta nakon čega se temperatura u peći podigla na 600 °C. Nakon 25 minuta zagrijani ingot je premješten u drugu peć čija je temperatura bila 900 °C. Zagrijavanje ingota ukupno je trajalo 75 minuta nakon čega je uslijedio postupak kovanja koje je trajalo 1-2 minute. Na slici 22 prikazano je kovanje CuAlMnZr legure s prisjetljivosti oblika.

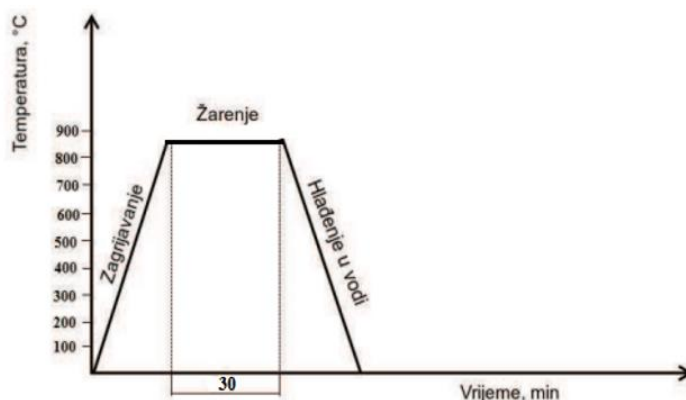


Slika 22. Kovanje CuAlMnZr SMA legure

Postupkom kovanja dobivena je šipka promjera 13 mm koja se dogrijava na 750 °C u trajanju od 15 minuta. U konačnici nakon kovanja, šipka je ohlađena na zraku do sobne temperature.

3.4. Toplinska obrada CuAlMnZr legure s prisjetljivosti oblika

Toplinska obrada uzoraka CuAlMnZr SMA legure provedena je u elektrootpornoj komornoj peći na Metalurškom fakultetu Sveučilišta u Zagrebu. Legura je zagrijavana na 850 °C u vremenu od 30 minuta, a nakon toga hlađena u vodi do sobne temperature (slika 23-25).



23. Shematski prikaz toplinske obrade CuAlMnZr SMA legure



Slika 24. Zagrijavanje CuAlMnZr SMA legure u elektrootpornoj komornoj peći



Slika 25. Hlađenje CuAlMnZr SMA legure u vodi do sobne temperature

3.5. Priprema uzoraka

Prije metalografske pripreme i ispitivanja, legura CuAlMnZr u obliku šipke izrezana je na duljinu od 10 mm pomoću JET rezalice koja je prikazana na slici 26.



Slika 26. JET rezalica

U Tablici 3 dane su oznake uzoraka CuAlMnZr legure s prisjetljivosti oblika koje su se koristile u ovom radu za daljnju karakterizaciju.

Tablica 3. Oznake uzoraka CuAlMnZr legure s prisjetljivosti oblika

Oznaka uzorka	Legura	Opis uzorka
K13	CuAlMnZr	Šipka nakon kovanja promjera 13 mm
TO13		Toplinski obrađeno, 850 °C/30'/voda šipka promjera 13 mm

Uzorci CuAlMnZr legure za mikrostrukturna istraživanja pripremali su se prije svega u uređaju za vruće prešanje pri čemu su uloženi u provodljivu masu na bazi ugljika (Conductomet).

U prvom koraku, uzorci se se predgrijavali, potom zagrijavavali na temperaturi od 180 °C i u konačnici prešali pri tlaku od 250 bara u trajanju od 2,5 minute.

Na slici 27 prikazan je uređaj BUEHLER SimpliMet 1000 za vruće prešanje ispitivanih uzoraka CuAlMnZr legure.



Slika 27. Uređaj BUEHLER SimpliMet 1000 za vruće prešanje

Nakon ulaganja uzoraka provedeno je brušenje i poliranje uzoraka na uređaju prikazanom na slici 28. Postupak brušenja provodio se pri opterećenju od 20 N na brusnim papirima različitih gradacija i to od 120, zatim su slijedile 240, 400, 600, 800, 1000 i u konačnici s najfinijom granulacijom od 1200. Kako bi se spriječilo moguće zagrijavanje i nakupljanje nečistoća na površini uzoraka, bilo je potrebno uzorke kontinuirano ispirati mlazom vode. Na istom uređaju nakon brušenja, slijedilo je poliranje u trajanju od 5 minuta pri čemu se koristila tkanina (filc) i vodena otopina Al_2O_3 . Polirani uzorci su ispirani vodom i etilnim alkoholom te osušeni u struji vrućeg zraka.

Posljednji korak u pripremi uzoraka CuAlMnZr legure bio je postupak nagrivanja koji se proveo u otopini 2,5 g FeCl_3 + 48 ml metanola + 10 ml HCl u trajanju od 3 sekunde.

Nadalje, nakon postupka nagrivanja bilo je važno uzorke isprati etilnim alkoholom i osušiti, kako bi pripremljeni uzorci bili spremni za daljnje ispitivanje na svjetlosnom mikroskopu i pretražnom elektronskom mikroskopu. Na slici 29 prikazani su uzorci CuAlMnZr SMA legure nakon provedenih postupaka brušenja, poliranja i nagrivanja.



Slika 28. Uređaj za brušenje i poliranje



Slika 29. Fotografski snimak uzorka CuAlMnZr SMA legure nakon pripreme

3.6. Mikroskopija CuAlMnZr legure s prisjetljivosti oblika

Analiza mikrostrukture CuAlMnZr legure s prisjetljivosti oblika provedena je metodama svjetlosne mikroskopije i pretražne elektronske mikroskopije.

3.6.1. Svjetlosna mikroskopija

Svjetlosna mikroskopija je istraživačka metoda kojom je pomoću svjetlosti i sustava leći omogućeno dobivanje uvećane slike istraživnog predmeta. Kao izvor za pregled objekta koristi se vidljiva svjetlost, koriste se staklene leće, a sama priprema promatranog uzorka brza je i jednostavna.

Promatrani uzorak postavlja se na stolić mikroskopa, obasjava se svjetlošću odozdo, dok objektiv iznad predmeta uvećava sliku istog. Sliku je moguće izravno vidjeti. Omogućeno je povećanje i iznad 1000 x. Svjetlosni mikroskopi su cjenovno prihvatljivi i dostupni [32, 33].

Ispitivanje uzoraka istraživane CuAlMnZr legure s prisjetljivosti oblika provedeno je na svjetlosnom mikroskopu Olympus GX51 (slika 30) na Metalurškom fakultetu Sveučilišta u Zagrebu. Ispitivani uzorci legure snimljeni su pri povećanjima od 50 x, 100 x, 200 x, 500 x i 1000 x i to na dvije različite pozicije (na sredini i na rubu uzorka).



Slika 30. Svjetlosni mikroskop Olympus GX51

3.6.2. Pretražna elektronska mikroskopija

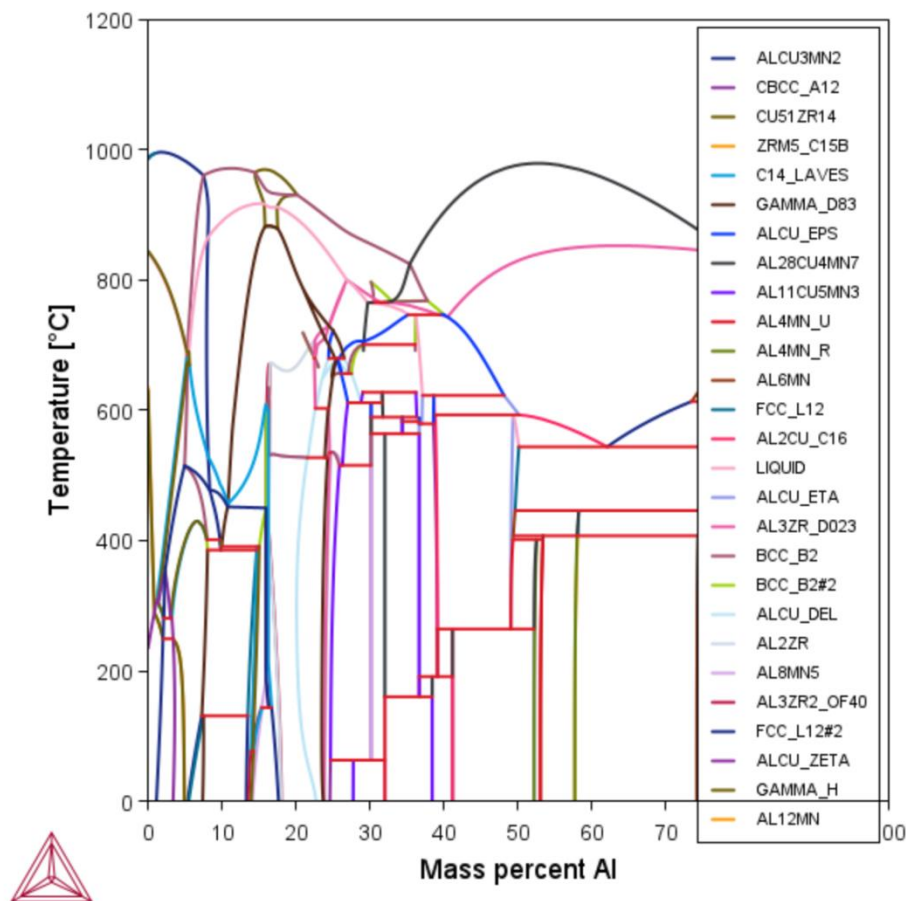
Pretražna elektronska mikroskopija je istraživačka metoda koja pomoću snopa elektrona omogućuje uvid u mikrostrukturu promatranog uzorka. Izvor za pregled promatranog uzorka koristi se zraka nabijenih čestica, tj. elektrona te je zbog toga korištena leća elektromagnetska. Elektronski mikroskop zahtijeva električnu struju visokog napona pa kao takav mora imati visoki sustav hlađenja [32-34].

Na pretražnom elektronskom mikroskopu FEG-SEM Thermofisher Quattro S na Sveučilištu u Ljubljani Prirodoslovnotehničkom fakultetu napravljena je SEM/EDS analiza uzoraka nakon kovanja, promjera 13 mm. Mikrostrukturna analiza nakon toplinske obrade provedena je na pretražnom elektronskom mikroskopu FEG SEM JSM IT800 SHL Sveučilišnog centra za elektronsku mikroskopiju, Sveučilište u Mariboru, Slovenija.

4. REZULTATI I RASPRAVA

4.1. Termodinamičko modeliranje CuAlMnZr legure s prisjetljivosti oblika

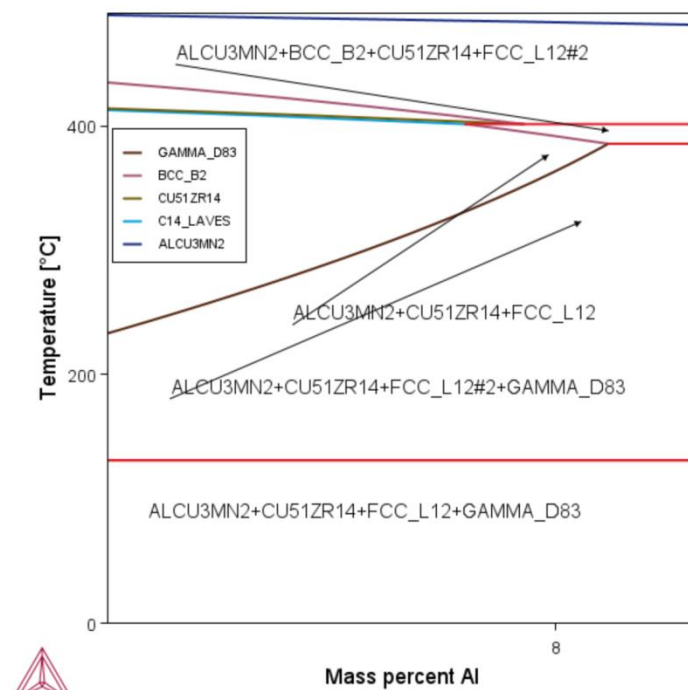
Termodinamički proračun proveden je pomoću CALPHAD metode ThermoCalc programskim paketom koristeći bazu TC Cu4:Cu-alloys v4.0. Na slikama 31 - 34 prikazani su dobiveni rezultati termodinamičkog proračuna. Za proračun su korišteni termodinamički parametri čistih elemenata dostupnih u bazi podataka. Sve faze koje se pojavljuju o ovom četverokomponentnom sustavu su vidljive na slici 31.



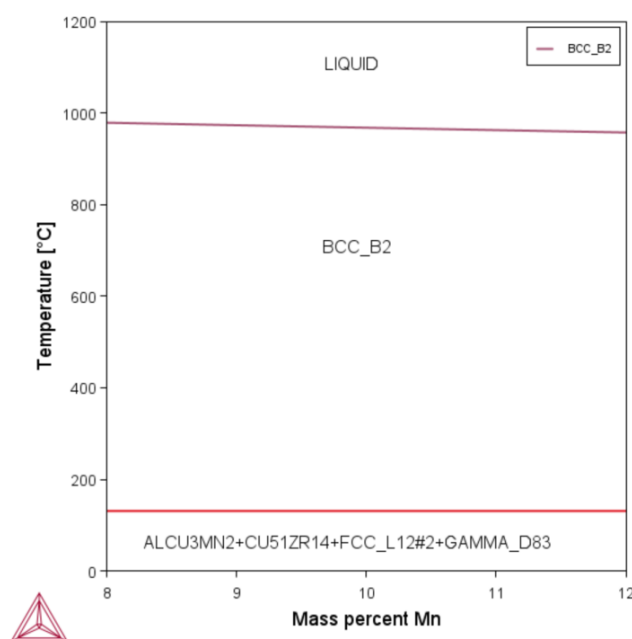
Slika 31. Termodinamički proračun za leguru Cu - 8,56 Al - 10,35 Mn - 0,5 Zr (mas. %)

Slika 31 prikazuje dobiveni proračun faznog dijagrama Cu - 8,56 Al - 10,35 Mn - 0,5 Zr (mas. %) sustava te izračun faznih frakcija. Slike 32-34 daju detaljniji prikaz udjela pojedinih faza prema ciljanom kemijskom sastavu legure. Na slici 32 prikazan je termodinamički proračun za leguru Cu - 8,56 Al - 10,35 Mn - 0,5 Zr (mas. %), povećana sekcija dijagrama od 0 do 9 mas. % Al na kojima su vidljiva višefazna područja koja se pojavljuju iznad 8 mas. % aluminija, a sastoje se od sljedećih faza: AlCu_3Mn_2 , $\text{Cu}_{51}\text{Zr}_{14}$, FCC_L12, GAMMA_D83, BCC_B2. Termodinamički proračun za leguru Cu - 8,56 Al - 10,35 Mn - 0,5 Zr (mas. %), povećana sekcija dijagrama od 8 do 12 mas. % Mn prikazana je na slici 33 te povećana sekcija dijagrama od 0 do 2 mas. % Zr (slika 34).

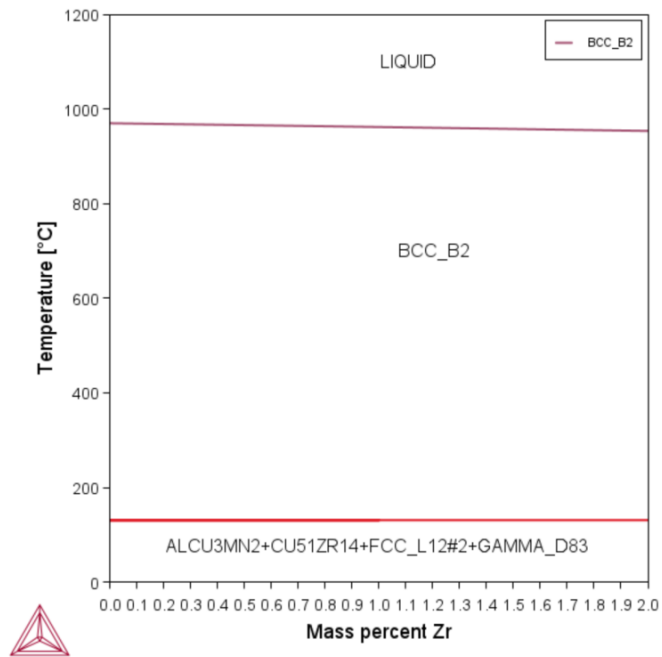
Može se zamijetiti široko područje BCC_B2 ili β faze koja je karakteristična za legure s prisjetljivosti oblika u cjelokupno prikazanom rasponu sastava i u širokom rasponu temperatura (od otprilike 180 °C do gotovo 1000 °C). Ispod 200 °C vidljivo je višefazno područje koje se sastoji od AlCu_3Mn_2 , $\text{Cu}_{51}\text{Zr}_{14}$, FCC_L12, GAMMA_D83 faza.



Slika 32. Termodinamički proračun za leguru Cu - 8,56 Al - 10,35 Mn - 0,5 Zr (mas.%), povećana sekcija dijagrama od 0 do 9 mas. % Al



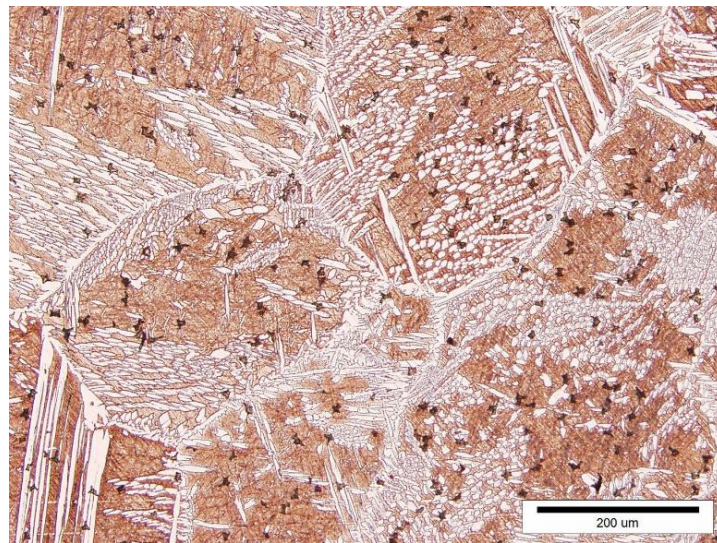
Slika 33. Termodinamički proračun za leguru Cu - 8,56 Al - 10,35 Mn - 0,5 Zr (mas.%), povećana sekcija dijagrama od 8 do 12 mas. % Mn



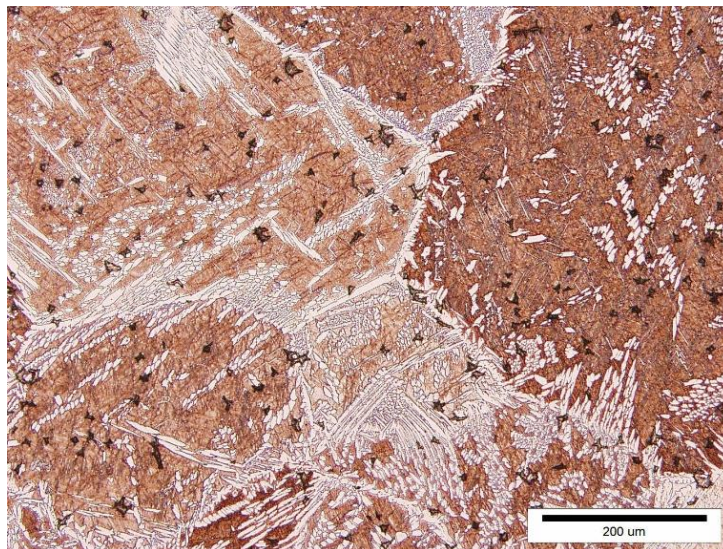
Slika 34. Termodinamički proračun za leguru Cu - 8,56 Al - 10,35 Mn - 0,5 Zr (mas. %),
povećana sekcija dijagrama od 0 do 2 mas. % Zr

4.2. Mikrostrukturalna analiza CuAlMnZr legure nakon kovanja svjetlosnom mikroskopijom i pretražnom elektronskom mikroskopijom

Mikrostruktura CuAlMnZr legure s prisjetljivosti oblika nakon kovanja prikazana je na svjetlosnim mikrofografijama (slika 35-37). Može se zamijetiti da se nakon kovanja u mikrostrukturi pojavljuju dvije faze, $\alpha + \beta$ faza, što je posljedica hlađenja na zraku nakon postupka plastične deformacije. Dodatkom mangana, ali i cirkonija povećava se područje β -faze. Povećanjem sadržaja aluminija, ali i postupku toplinske obrade, visokotemperaturna β -faza je podložna raspadu na α -fazu (FCC) primarno po granicama zrna i γ -fazu koja nastaje pri temperaturama oko 400 °C.

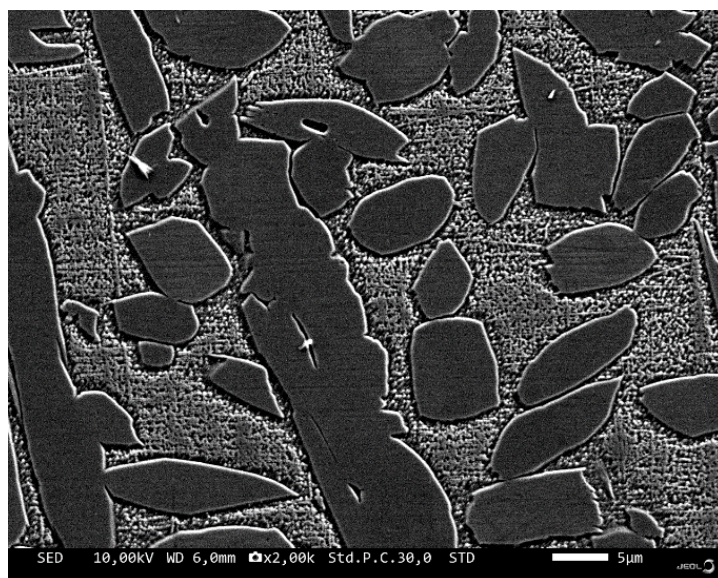


Slika 35. Optičke mikrofografije uzorka legure Cu - 8,56 Al – 10,56 Mn – 0,5 Zr nakon kovanja, poprečni presjek

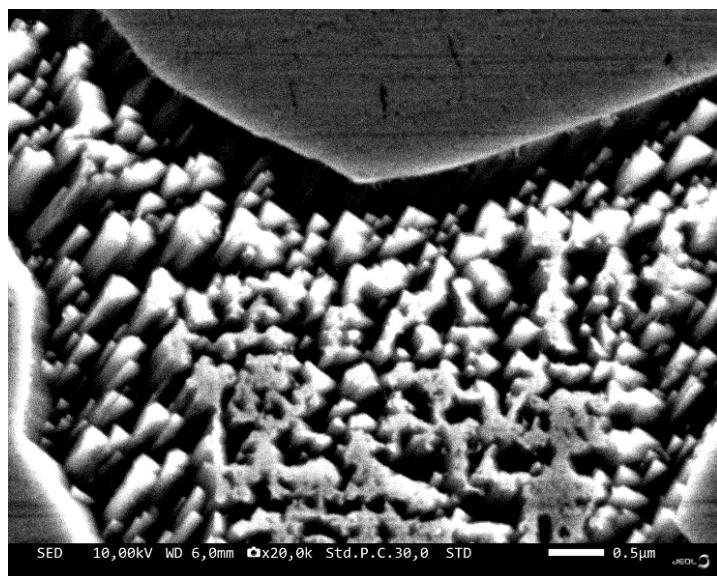


Slika 36. Optičke mikrofografije uzorka legure Cu - 8,56 Al – 10,56 Mn – 0,5 Zr nakon kovanja, uzdužni presjek

Pretražnom elektronskom mikroskopijom potvrđena je prisutnost α i β -faze u mikrostrukturi na uzorku CuAlMn legure s prisjetljivosti oblika nakon kovanja (slika 37).



a)



b)

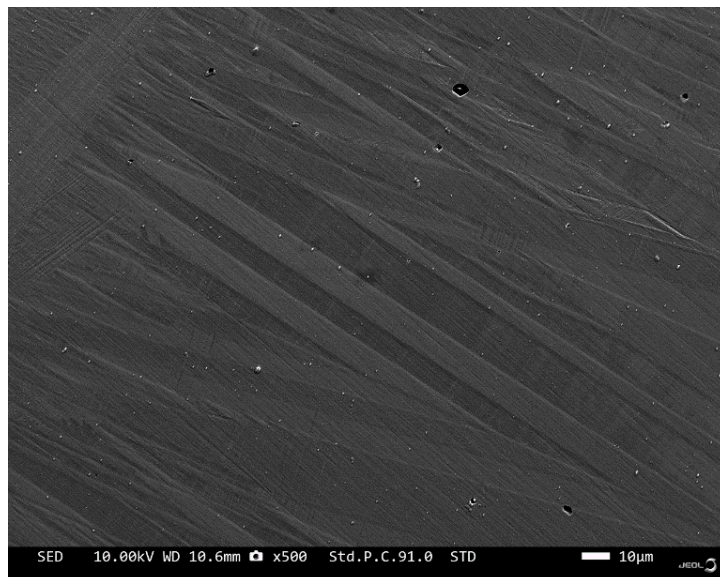
Slika 37. SEM mikrografija kovanog stanja za leguru Cu - 8,56 Al – 10,56 Mn – 0,5 Zr, povećanje 2000 x (a) i 20 000 x (b)

4.4. SEM i EDS analiza CuAlMnZr legure s prisjetljivosti oblika nakon toplinske obrade

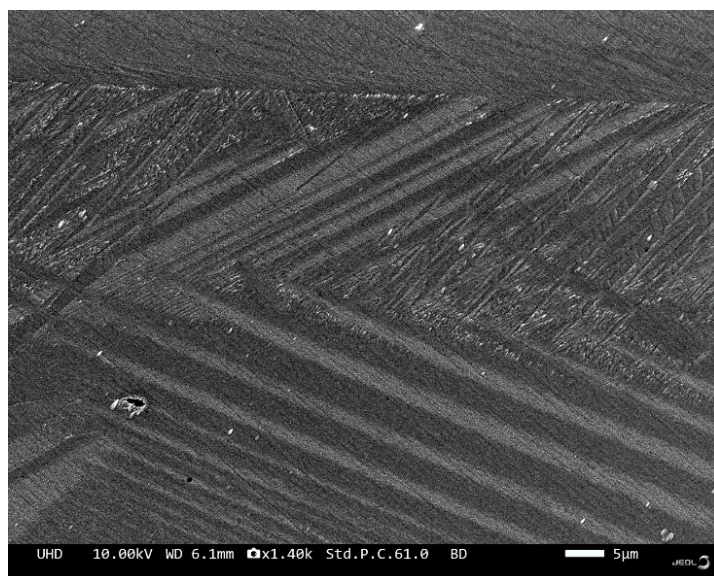
Nakon toplinske obrade CuAlMnZr legure s prisjetljivosti oblika može se zamijetiti potpuno martenzitna mikrostruktura kao posljedica brzog hlađenja u vodi (slika 38). Iz literature je poznato da iz područja stabilne β -faze nastaje martenzitna mikrostruktura te da se ovakav način toplinske obrade (otapajuće žarenje i naglo hlađenje) kod legura s prisjetljivosti oblika na bazi bakra ne može izbjeći [35].

Na slikama se jasno uočavaju granice zrna i iglice martenzita. Vidljiva je i razlika u iglicama martenzita od tankih iglica koje su karakteristične za β_1' martenzit do širokih „zig-zag“ pločica martenzita koje su karakteristične za γ_1' martenzit [36].

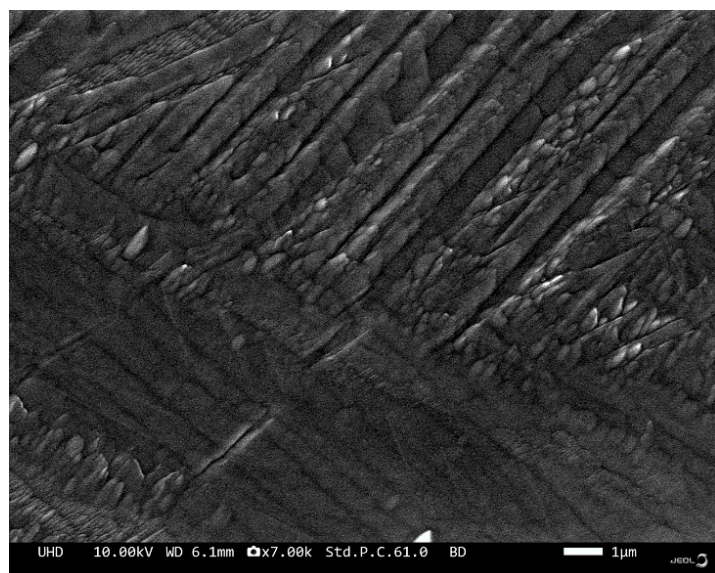
Istodobno, Gerdan i njegovi suradnici [37] su u svom istraživanju martenzitne transformacije zaključili da se mikrostruktura legura CuAl i CuAlMn s prisjetljivosti oblika sastoji od β_1' martenzita (tanja faza) i γ_1' martenzita (deblja faza) pri čemu nisu uočili stvaranje precipitata u leguri [37].



a)



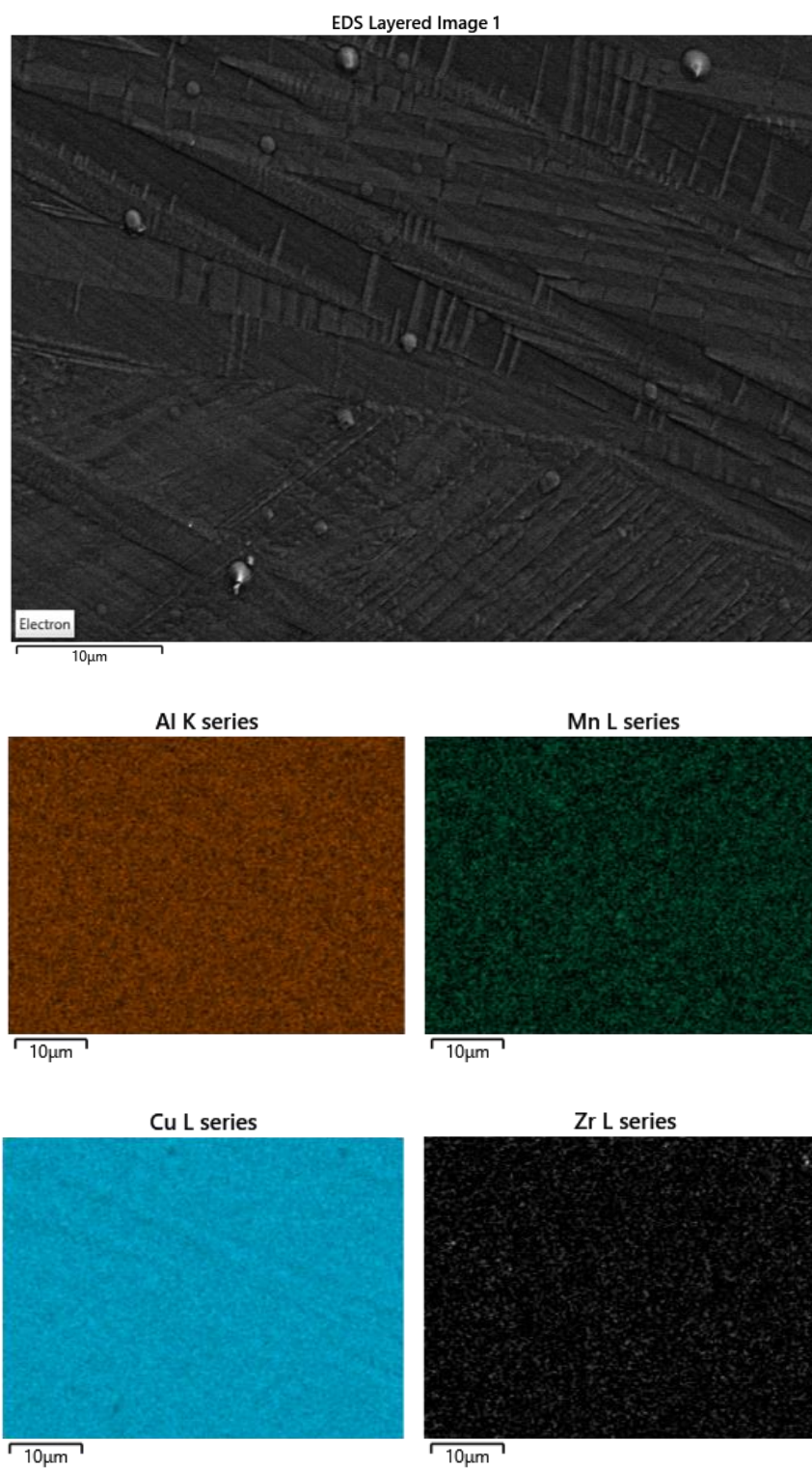
b)



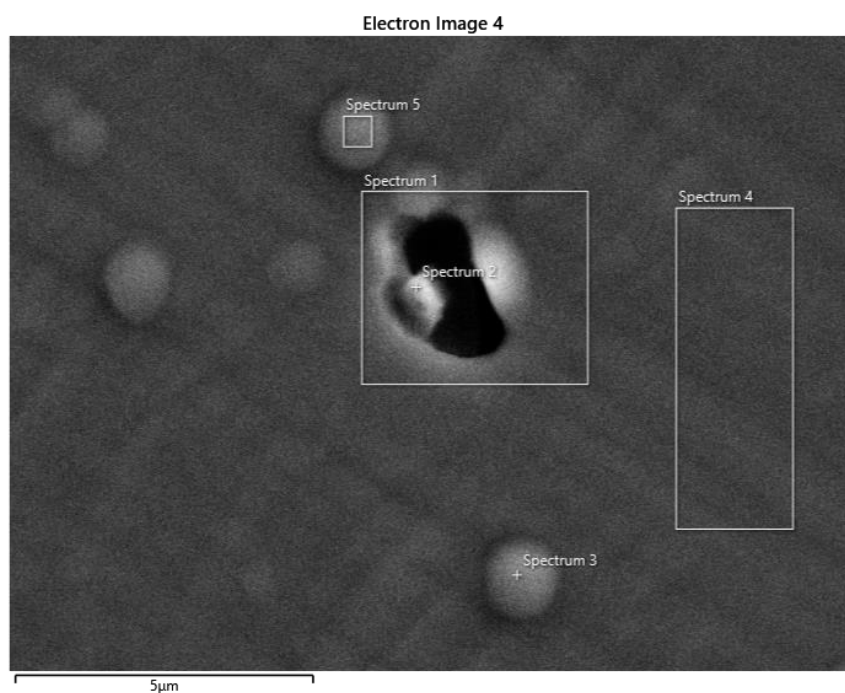
c)

Slika 38. SEM mikrografija Cu – 8,56 Al – 10,56 – Mn – 0,5 Zr legure s prisjetljivosti oblika nakon toplinske obrade, povećanje 500 x (a), 1400 x (b), 7000 x (c)

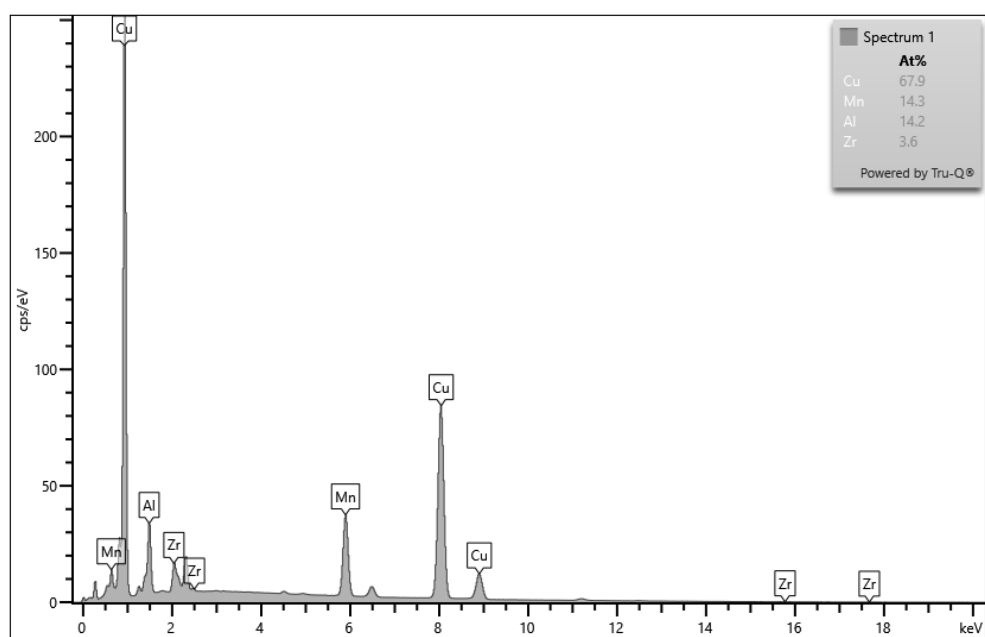
Na slici 39 SEM mikrografija s pratećom EDS mapping analizom CuAlMnZr legure s prisjetljivosti oblika nakon toplinske obrade. Vidljiva je distribucija pojedinih elemenata na ispitivanoj površini. Ujedno napravljena je i analiza kemijskog sastava na 5 različitih pozicija na uzorku (slika 40). Kemijski sastav ispitivanih pozicija dan je u Tablici 4. Može se zamijetiti da na pojedinim pozicijama (3, 4 i 5) prema analizi kemijskog sastava nema cirkonija, dok na pozicijama 1 i 2 vidljiv je značajni udio cirkonija. Može se zaključiti da nije došlo do homogenizacije taline te se cirkonij nije ravnomjerno distribuirao u talini, stoga je tijekom skrućivanja došlo do stvaranja uključaka s velikim udjelom cirkonija (3,6 % - pozicija 1 i 40,1 % - pozicija 2).



Slika 39. SEM mikrografija s pratećom EDS mapping analizom CuAlMnZr legure s prisjetljivosti oblika nakon toplinske obrade



a)



b)

Slika 40. SEM (a) i EDS (b) analiza CuAlMnZr legure s prisjetljivosti oblika nakon toplinske obrade

Tablica 4. Kemijski sastav CuAlMnZr legure utvrđen EDS analizom, pozicije označene na slici 40 b)

Pozicija	Cu	Al	Mn	Zr
	at. %			
1	67,9	14,2	14,3	3,6
2	35,7	3,9	14,1	40,1
3	73,8	16,0	10,2	-
4	71,6	18,4	10,0	-
5	72,4	17,6	10,0	-

5. ZAKLJUČAK

Legura s prisjetljivosti oblika kemijskog sastava Cu - 8,56 Al - 10,35 Mn - 0,5 Zr (mas. %) dobivena je lijevanjem i kovanjem te toplinskom obradom na 850 °C/30'/voda.

Na temelju provedenih analiza i dobivenih rezultata može se zaključiti sljedeće:

1. Termodinamički proračun za leguru Cu - 8,56 Al - 10,35 Mn - 0,5 Zr (mas. %) prikazuje višefazna područja koja se pojavljuju iznad 8 mas. % aluminija, a sastoje se od sljedećih faza: AlCu₃Mn₂, Cu₅₁Zr₁₄, FCC_L12, GAMMA_D83, BCC_B2. Može se zamijetiti široko područje β -faze koja je karakteristična za SMA legure u cjelokupno prikazanom rasponu sastava i u širokom rasponu temperatura (od otprilike 180 °C do gotovo 1000 °C).
2. Svjetlosnom mikroskopijom može se utvrditi da se nakon kovanja u mikrostrukтури pojavljuju dvije faze, $\alpha + \beta$ faza, što je posljedica sporijeg hlađenja na zraku nakon postupka plastične deformacije. Dodatkom legirajućih elemenata (mangana i cirkonija) povećava se područje β -faze.
3. Pretražnom elektronskom mikroskopijom dodatno je potvrđena prisutnost α i β -faze u mikrostrukтури CuAlMnZr SMA legure nakon kovanja. Međutim, nakon toplinske obrade uočene su tanke iglice β_1' martenzita i široke „zig-zag“ pločice γ_1' martenzita što dovodi do zaključka da je mikrostruktura višekomponentne Cu legure u potpunosti martenzitna kao posljedica brzog hlađenja u vodi.
4. Provedenom EDS mapping analizom uz SEM mikrografiju nakon toplinske obrade CuAlMnZr legure s prisjetljivosti oblika vidljiva je raspodjela pojedinih elemenata na ispitivanoj površini. Analizom kemijskog sastava na različitim pozicijama na uzorku utvrđeno je da na pojedinim pozicijama (3, 4 i 5) nema cirkonija, dok je na pozicijama 1 i 2 vidljiv značajan udio Zr. Slijedom navedenog, može se zaključiti da nije došlo do homogenizacije taline te se cirkonij nije ravnomjerno rasporedio u talini, stoga je tijekom skrućivanja došlo do stvaranja uključaka s velikim udjelom Zr.

6. LITERATURA

- [1] D. C. Lagoudas, Shape Memory Alloys, Modeling and Engineering Applications, Springer, USA, Texas, 2008.
- [2] 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, S. Barbarino et al 2014 Smarter Mater, Struc. 23 063001
- [3] I. Özkul, M. Ali Kurgun, E. Kalay, C. A. Canbay, K. Aldas, Shape memory alloys phenomena: classification of the shape memory alloys production techniques and application fields, The European physical journal plus, (2019) 134: 585.
- [4] K. Kanayo 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, Department of Metallurgical and Materials Engineering, Federal University of Technology, Akure, PMB 704, Nigeria, 2016.
- [5] I. Škrinjarić, Utjecaj toplinske obrade na mehanička svojstva CuAlMn legure s prisjetljivosti oblika, Diplomski rad, Sveučilište u Zagrebu, Metalurški fakultet, Sisak, 2017.
- [6] I. Ivanić, M. Gojić, S. Kožuh, Slitine s prisjetljivosti oblika (1. dio): najznačajnija svojstva, Kemija u industriji, 63 (9-10) (2014) 323–330.
- [7] W. Huang, Dissertation, Shape Memory Alloys and their Application to Actuators for Deployable Structures, University of Cambridge Department of Engineering, Peterhouse, 1998.
- [8] G. Lojen I. Anzel, A. Kneissl, A. Krizman, E. Unterweger, B. Kosec, M. Bizjak, Microstructure of rapidly solidified Cu–Al–Ni shape memory alloy ribbons, Journal of Materials Processing Technology 162–163 (2005) 220–229.
- [9] I. Ivanić, M. Gojić, S. Kožuh, Slitine s prisjetljivosti oblika (2. dio): podjela, proizvodnja i primjena, Kemija u industriji 63 (9-10) (2014) 331–344.
- [10] F. C. Nascimento Borges, Iron Based Shape Memory Alloys: Mechanical and Structural Properties, Chapter 5, Shape Memory Alloys – Processing, Characterization and Applications, 2013.
- [11] L. Huijun, The development of new iron based shape memory alloys, University of Wollongong Thesis Collections, University of Wollongong Research Online, 1996.
- [12] K. Ireland, Good Memory, Iron-based Shape Memory Alloys, nedostaje dalje.....
- [13] A. Subramaniam, Master of Science, Fatigue Behavior of Copper Zinc Aluminum Shape Memory Alloys, Department of Civil Engineering University of Manitoba, Winnipeg, Manitoba, 1998.
- [14] U. Arlica, H. Zaki, B. Weidenfeller, W. Riehemann, Impact of Alloy Composition and Thermal Stabilization on Martensitic Phase Transformation Structures in CuAlMn Shape Memory Alloys, Institute of Materials Science and Engineering, Clausthal University of Technology, D-38678, Materials Research. 2018; 21(suppl. 2): e20170897
- [15] U.S. Mallik, V. Sampath, Influence of aluminum and manganese concentration on the shape memory characteristics of Cu–Al–Mn shape memory alloys, Department of Metallurgical and Materials Engineering, I.I.T. Madras, Chennai 600036, India, Journal of Alloys and Compounds 459 (2008) 142–147.

- [16] C. Naresh , P. S. C. Bose, C. S. P. Rao, Shape memory alloys: a state of art review, C Naresh et al 2016 IOP Conf. Ser.: Mater. Sci. Eng. 149 012054
- [17] S. Rešković, Osnove teorije oblikovanja deformiranjem, Sveučilište u Zagrebu Metalurški fakultet, Sisak, 2020.
- [18] G.A. López,* , I. López-Ferreño , A.R. Kilmametov , T. Breczewski , B.B. Straumal, B. Baretzky, M.L. Nó, J. San Juan, Severe plastic deformation on powder metallurgy Cu–Al–Ni shape memory alloys, International Conference on Martensitic Transformations, ICOMAT-2014, Materials Today: Proceedings 2S (2015) S747 – S750.
- [19] S. Blečić, Teorija prerade metala u plastičnom stanju, Univerzitet „Veljko Vlahović“ u Titogradu, Titograd, 1979.
- [20] M. Juras, Završni rad, Proračun i konstrukcija alata za kovanje koljenastog vratila, Sveučilište u Zagrebu Fakultet strojarstva i brodogradnje, Zagreb, 2017.
- [21] M. Vukelić, Završni rad, Tradicionalno slobodno kovanje, Veleučilište u Karlovcu Strojarski odjel, Specijalistički diplomski stručni studij Strojarsva, Karlovac, 2019.
- [22] <https://www.scribd.com/doc/57543297/Kovanje> (13.02.2023.)
- [23] <http://www.dpm.ftn.uns.ac.rs/predmeti/Tehnologija%20plasticnog%20deformisanja/TPD%202020%20-%20Kovanje.pdf> (14.02.2023)
- [24] J. M. Jani, M. Leary, A. Subic, M. A. Gibson, A review of shape memory alloy research, applications and opportunities, Materials and Design 56 (2014) 1078–1113.
- [25]] N. Pavičić, Svojstva Cu-Al-Mn legure s prisjetljivosti oblika nakon hladnog vučenja, Diplomski rad, Sveučilište u Zagrebu, Metalurški fakultet, Sisak, 2019.
- [26] <https://www.copper.org/publications/newsletters/innovations/1999/07/shape.html> (07.02.2023.)
- [27] <https://www.iasj.net/iasj/download/86ebe2e27d042721> (07.02.2023.)
- [28] T. Vuković, Mikrostrukturna karakterizacija Cu-Al-Mn-Ni legure s prisjetljivosti oblika, Završni rad, Sveučilište u Zagrebu Metalurški fakultet, Sisak, 2017.
- [29] U. R. Kattner, The CALPHAD Method and its Role in Material and Process Development, National Library of Medicine, National Institute of Standards and Technology, Technol Metall Mater Min. 2016 Jan-Mar; 13(1): 3–15.
doi: [10.4322/2176-1523.1059](https://doi.org/10.4322/2176-1523.1059)
- [30] F. Mlinarić, Termodinamičko modeliranje Cu-Al-Mn-Ag legura, Diplomski rad, Sveučilište u Zagrebu Metalurški fakultet, Sisak, 2021.
- [31] <https://www.linkedin.com/company/thermo-calc-software-ab> (26.04.2023.)
- [32]] N. Ivetić, Izrada odljevaka od sivog lijeva, Sveučilište u Zagrebu, Fakultet strojarstva i brodogradnje, Zagreb, 2010.
- [33] <https://hr.gadget-info.com/difference-between-light-microscope> (21.06.2023.)
- [34] <https://www.enciklopedija.hr/natuknica.aspx?ID=40775> (21.06.2023.)
- [35] W. H. Zou, H. Y. Peng, R.Wang, J. Gui, D. Z. Yang, Heating effects on fine structure of a Cu-Al-Ni-Mn-Ti shape memory alloy, Acta Metallurgica Materialia 43 (1995) 8, 3009-3016.
- [36] U.S. Mallik, V. Sampath, Influence of aluminum and manganese concentration on the shape memory characteristics of Cu – Al – Mn shape memory alloys, Journal of Alloys and Compounds 459 (2008), 1 – 2; 142 – 147.

[37] Y. E. Gerdan, E. Aldirmaz, M. Guler, H. Tanak, E. Guler, Martensitic transformation and magnetic properties of the CuAl, CuAlMn, and CuAlMnZn alloys, *J. Supercond. Nov. Magn.* 31 (2018) 3919–3923

ŽIVOTOPIS

OSOBNİ PODATCI:

Ime i prezime: Dijana Knežević

Datum i mjesto rođenja: 16.06.1999., Sisak

Adresa: Veliko Krčevo 48, Hrvatska Kostajnica 44430

Telefon: 095-560-5263

E-mail: dijana.knezevic253@gmail.com

OBRAZOVANJE:

2006.- 2010. Područna škola Graboštani

2011.- 2014. Osnovna škola Davorina Trstenjaka, Hrvatska Kostajnica

2014.- 2018. Srednja škola Ivana Trnskoga, Hrvatska Kostajnica, smjer Opća gimnazija

2018. - 2021. Sveučilište u Zagrebu Metalurški fakultet Sisak, preddiplomski sveučilišni studij Metalurgija, smjer Metalurško inženjerstvo

2021. – 2023. Sveučilište u Zagrebu Metalurški fakultet Sisak, diplomski sveučilišni studij Metalurgija, smjer Industrijska ekologija

OSOBNİ VJEŠTINE:

Poznavanje i rad na računalu

Strani jezik: Engleski jezik – razina B1

Vozački ispit B-kategorije