

Utjecaj toplinske obrade na mehanička svojstva CuAlMn legure s prisjetljivosti oblika

Škrinjarić, Irbas

Master's thesis / Diplomski rad

2017

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

Permanent link / Trajna poveznica: <https://um.nsk.hr/um:nbn:hr:115:107268>

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

Download date / Datum preuzimanja: **2025-03-14**



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

Irbas Škrinjarić

DIPLOMSKI RAD

Sisak, veljača 2017.

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
METALURŠKI FAKULTET

Irbas Škrinjarić

UTJECAJ TOPLINSKE OBRADNE NA MEHANIČKA SVOJSTVA CuAlMn
LEGURE S PRISJETLJIVOSTI OBLIKA

DIPLOMSKI RAD

Mentor:
izv.prof.dr.sc. Stjepan Kožuh

Članovi ispitnog povjerenstva:
Predsjednik: prof.dr.sc. Mirko Gojić
Član: izv.prof.dr.sc. Stjepan Kožuh
Član: izv.prof.dr.sc. Tamara Holjevac Grgurić
Zamjenski član: izv.prof.dr.sc. Zoran Glavaš

Sisak, veljača 2017.

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

Zahvaljujem se svojoj obitelji, posebice majci i sestri na neprekidnoj potpori i ohrabivanju tijekom mog života i studija. Želim se također zahvaliti svojim bliskim prijateljima koji su vjerovali u mene te mi bili svakodnevna podrška, kao i kolegama i prekrasnim osobama koje sam upoznao tokom studiranja što su studiranje učinili poučnim i nezaboravnim životnim iskustvom.

Zahvaljujem se svom mentoru, izv. prof. dr. sc. Stjepanu Kožuhu na strpljenju, savjetima, ogromnom trudu i uloženom vremenu pri izradi diplomskog rada.

Također, zahvaljujem se Ivani Ivanić, mag. ing. met. na nesebičnoj pomoći i iznimnom doprinosu prilikom izrade diplomskog rada.

SADRŽAJ

1. UVOD	1
2. TEORIJSKI DIO	2
2.1. Povijesni razvoj legura s prisjetljivosti oblika	2
2.2. Termoelastično (mehaničko) ponašanje legura	3
2.2.1. Martenzitna transformacija	3
2.2.2. Efekt prisjetljivosti oblika	7
2.2.3. Pseudoelastičnost i superelastičnost	10
2.3. Legure s prisjetljivosti oblika	13
2.3.1. Legure na bazi bakra	15
2.3.1.1. CuAl legure	15
2.3.1.2. CuAlMn legura s prisjetljivosti oblika	16
2.3.2. Ostale legure s prisjetljivosti oblika	19
2.3.2.1. Legure s prisjetljivosti oblika na bazi nikla (nitinol)	19
2.3.2.2. Legure s prisjetljivosti oblika na bazi željeza	20
2.3.2.3. Beta titan legure (TiNb, TiMo, i TiV)	21
2.3.3. Primjena legura s prisjetljivosti oblika	21
2.4. Toplinska obrada legura na bazi bakra	23
3. EKSPERIMENTALNI DIO	26
3.1. Kontinuirano lijevanje CuAlMn legure	26
3.2. Toplinska obrada	27
3.3. Metalografska priprema uzoraka	28
3.4. Optička mikroskopija	31
3.5. Pretražna elektronska mikroskopija	31
3.6. Ispitivanje mehaničkih svojstava	33
3.7. Mjerenje tvrdoće	34
4. REZULTATI I RASPRAVA	36
4.1. Utjecaj toplinske obrade na mikrostrukturu CuAlMn legure	36
4.2. Utjecaj toplinske obrade na mehanička svojstva CuAlMn legure	60
4.3. Utjecaj toplinske obrade na tvrdoću CuAlMn legure	63
4.4. Fraktografska analiza	65
5. ZAKLJUČAK	71
6. LITERATURA	72
ŽIVOTOPIS	74

SAŽETAK

UTJECAJ TOPLINSKE OBRADE NA MEHANIČKA SVOJSTVA CuAlMn LEGURE S PRISJETLJIVOSTI OBLIKA

U ovom radu je prikazan utjecaj toplinske obrade na mikrostrukturu i mehanička svojstva CuAlMn legure s prisjetljivosti oblika. Legura kemijskog sastava Cu – 8,30 % Al – 9,4 % Mn (mas.%) je pripremljena iz čistih metala (>99,5 %), a zatim lijevana kontinuiranim vertikalnim postupkom u zaštitnoj atmosferi argona. Najprije je proizveden ingot (Ø 110 x 180 mm) koji je korišten kao ulazni materijal za lijevanje šipke promjera Ø 8 mm. Provedena su ispitivanja vlačne čvrstoće, granice razvlačenja, istezanja, kontrakcije i tvrdoće nakon lijevanja, kaljenja (900 °C/30'/H₂O) i popuštanja (100 – 300 °C/60'/H₂O). Mikrostrukturna karakterizacija uzoraka legure provedena je optičkom mikroskopijom (OM) i pretražnom elektronskom mikroskopijom (SEM) s EDS analizom. S pretražnim elektronskim mikroskopom je također provedena analiza prijelomnih površina. Nakon lijevanja CuAlMn legure vlačna čvrstoća je iznosila 627 MPa, istezanje 8,5% i kontrakcija 17,88 %. U lijevanoj leguri utvrđena je djelomična prisutnost martenzitne faze dok je nakon kaljenja mikrostruktura u potpunosti bila martenzitna. Značajan porast vlačne čvrstoće i značajan pad istezanja uočeni su nakon popuštanja 200 °C/60'/H₂O i 300 °C/60'/H₂O.

Ključne riječi: legure s prisjetljivosti oblika, CuAlMn, martenzit, toplinska obrada, mikrostruktura, mehanička svojstva

ABSTRACT

THE EFFECT OF HEAT TREATMENT ON MECHANICAL PROPERTIES OF CuAlMn SHAPE MEMORY ALLOY

This paper shows the effect of heat treatment on microstructure and mechanical properties of CuAlMn shape memory alloy. Alloy with the chemical composition of Cu – 8.30 Al – 9.4 % Mn (wt.%) was prepared from pure metals (>99.5 %) and then the alloy was casted by continuously vertical casting technique, under protective argon atmosphere. The prepared ingot (Ø 110 x 180 mm) was used as an input material for casting into 8 mm diameter bars. The tensile strength, yield strength, elongation, reduction in area, and hardness were examined after casting, quenching (900 °C/30'/H₂O), and ageing (100 – 300 °C/60'/H₂O). The samples were microstructurally analysed using optical microscopy (OM) and scanning electron microscopy (SEM) along with EDX analysis. Using scanning electron microscopy fracture surfaces were also tested. Test resulted in tensile strength of 627 MPa, elongation of 8.5% and reduction in area of 17.88% after casting of CuAlMn shape memory alloy. The alloys revealed some martensitic phase after casting, but after quenching microstructure was completely martensite. The tensile strength drastically increased and elongation drastically decreased after ageing at 200 °C/60'/H₂O and 300 °C/60'/H₂O.

Keywords: shape memory alloys, CuAlMn, martensite, heat treatment, microstructure, mechanical properties

1. UVOD

Odlična svojstva legura s prisjetljivosti oblika (SMA) su inspirirala inženjere još otkad su otkrivene prije 60 – ak godina. SMA legure se mogu lijevati ili sinterirani u bilo koji oblik te se mogu rezati, valjati, deformirati i zavarivati. Legure s prisjetljivosti oblika su duktilne, provode toplinu i struju te im svojstva ovise o temperaturi. Direktna posljedica ovisnosti o temperaturi je karakteristični efekt prisjetljivosti oblika. SMA legure se mogu oporaviti odnosno vratiti u prvobitan oblik nakon značajne plastične deformacije jednostavnom promjenom temperature tj. zagrijavanjem [1]. SMA legure posjeduju razna poželjna svojstva, poput pseudoelastičnosti (ili superelastičnosti), visokog kapaciteta prigušenja vibracija, dobre kemijske otpornosti i biokompatibilnosti. Navedena jedinstvena obilježja su privukla puno pažnje zbog potencijalne uporabe legura s prisjetljivosti oblika [2].

Važnost materijala s prisjetljivosti oblika nije prepoznata dok William Buehler i Frederick Wang nisu otkrili efekt prisjetljivosti oblika na leguri nikal – titan (nitinol) 1962. godine, prema Mohd Jani i sur. [3]. S otkrićem efekta prisjetljivosti oblika povećana je potražnja za SMA legurama u inženjerstvu, različitim granama industrije, aeronautici, biomedicini te čak i u modi. SMA legure na bazi željeza i bakra poput FeMnSi, CuZnAl i CuAlNi su jeftinije i komercijalno pristupačnije. No zbog njihove nestabilnosti, nepraktičnosti i slabijih termomehaničkih svojstava SMA legure na bazi NiTi se više preferiraju za većinu primjena [3].

Materijali s prisjetljivosti oblika se tako nazivaju jer se "prisjećaju" odnosno "pamte" termomehaničke obrade kojima su podvrgnuti. Geometrijski oblik koji su imali na visokoj i na niskoj temperaturi sadrži dva stanja koja "pamte". To prisjećanje se razvija na način "treniranja" materijala. "Treniranje" se provodi ponavljanjem istog termodinamičkog naprezanja i to u obliku nametnutog naprezanja ili deformacije i/ili temperature. Do prisjetljivosti oblika dolazi zbog fazne transformacije austenita u martenzit [4].

Legure s prisjetljivosti oblika na bazi bakra imaju superiornija svojstva u odnosu na legure na bazi Fe, no opet lošija svojstva naspram legura poput nitinola. SMA legure na bazi bakra se istražuju prvenstveno zbog ekonomičnije i lakše proizvodnje pogotovo korištenjem tehnika lijevanja i metalurgije praha. Također nemaju visoku razinu reaktivnosti koja zahtijeva posebne atmosferske uvjete u pećima tijekom taljenja kao u slučaju proizvodnje nitinola. SMA legure na bazi bakra imaju široko područje temperaturne transformacije, velik superelastični efekt, malu histerezu i visok kapacitet prigušenja vibracija. Sva ova poželjna svojstva su proširila potencijal primjene SMA legura na bazi bakra [5].

2. TEORIJSKI DIO

2.1. Povijesni razvoj legura s prisjetljivosti oblika

Otkriće martenzita u čeliku 1890 – ih godina je bio ogroman korak prema eventualnom otkriću legura s prisjetljivosti oblika. Martenzitna transformacija je možda najšire proučavan metalurški fenomen tijekom 1900 – ih godina [6]. Čvrstu fazu transformacije kod legura s prisjetljivosti oblika je prvi otkrio švedski fizičar Ölander 1932. godine. Ölander je utvrdio da se zlato – kadmij legura mogla hladno plastično deformirati i vratiti u prvotni oblik kada se zagrije. Greninger i Mooradian 1938. godine prvi promatraju efekt prisjetljivosti oblika kod bakar – cink i bakar – kositar legura [3].

Fenomen efekta prisjetljivosti oblika određen termoelastičnim ponašanjem martenzitne faze su zabilježili 1949. godine Kurdjumov i Khandros, te također Chang i Read 1951. godine, prema literaturi [3]. Njihova otkrića su kasnije zaokupila interes mnogih istraživača premda praktična i industrijska primjena nije mogla biti realizirana radi visoke cijene materijala, kompleksnosti proizvodnje i nezadovoljavajućih mehaničkih svojstava. Komercijalizacija primjene legura s prisjetljivosti oblika je bila tek moguća nakon što je otkriven efekt prisjetljivosti oblika kod NiTi legure 1962. godine. Nitinol legure su bile jeftinije za proizvodnju, imale su bolja mehanička svojstva u usporedbi s do tada postojećim SMA legurama [3].

Prvi komercijalni uspjeh primjene SMA legura je bila spojnica cijevi za borbeni zrakoplov F-14 1969. godine. Komercijalna primjena NiTi legura se razvija 80 – ih godina 20. stoljeća u različitim područjima, naročito zbog veće potražnje za lakšim i više kompaktnijim pokretačima, posebice u biomedicini, robotici i automobilskoj industriji [3].

Aktuatori (pokretači) s prisjetljivosti oblika su uspješno primijenjeni u području niskofrekventnih vibracija. Trenutno se daljnja istraživanja provode u svrhu poboljšanja legura s prisjetljivosti oblika, pogotovo kod povećavanja stabilnosti, zamornog vijeka trajanja i propusnosti. Optimiziranjem sastava materijala može se postići šire područja temperature, bolja stabilnost i bolji odziv materijala [3].

Od nedavno su u razvoju legure koje imaju karakteristike slične legurama s prisjetljivosti oblika, ali mijenjaju oblik pod utjecajem magnetskog polja [6]. Globalno tržište pametnih materijala je procijenjeno na oko 19.6 milijardi USD u 2010. godini. Do 2016. godine predviđen je rast preko 40 mld. USD sa složenom godišnjom stopom rasta (CAGR) od 12,8% između 2011. i 2016. godine [3].

2.2. Termoelastično (mehaničko) ponašanje legura

Ponašanje SMA legura se može opisati pomoću tri glavna svojstva:

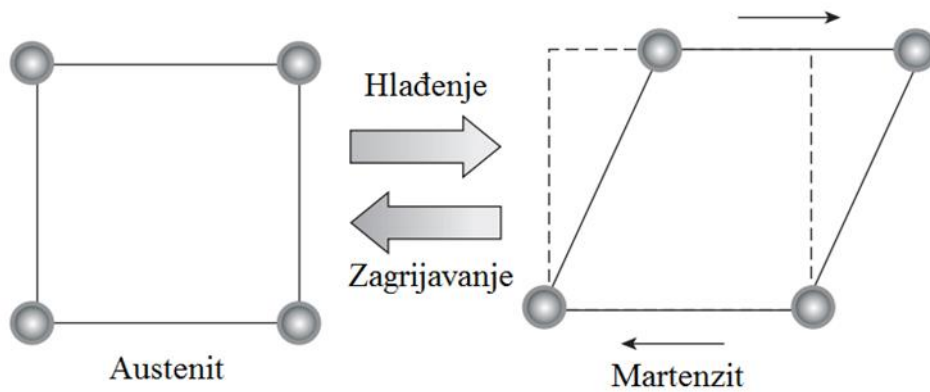
- *termoelastično svojstvo austenita i martenzita,*
- *kritično naprezanje i temperature ravnoteže povezane s faznim dijagramima,*
- *svojstva transformacije deformacijom [6].*

Kod efekta prisjetljivosti oblika (SME) prethodno deformirana legura se može transformirati u prvobitni oblik jednostavnim zagrijavanjem, dok se kod superelastičnosti (SE) legura može savijati ili rastezati u velikoj mjeri, no vraća se u prvobitni oblik čim se zaustavi naprezanje [7].

Pokretačka snaga ili sila kod navedene transformacije je razlika u Gibbsovoj energiji između dviju faza, martenzita i austenita. Zbog niže Gibbsove energije martenzita od energije austenita pri temperaturi ispod temperature termodinamičke ravnoteže pri kojoj su Gibbsove energije obaju faza jednake dolazi do transformacije [8]. Transformacija austenit → martenzit ovisi i o temperaturi i o razini vanjskog napreznja [9].

2.2.1. Martenzitna transformacija

Najznačajnije primarne faze legura s prisjetljivosti oblika su austenit (A) koji je stabilan na višim temperaturama i martenzit (M) koji je stabilan na nižim temperaturama. Navedene faze se razlikuju u kristalnim strukturama [8]. Martenzitna se transformacija osim kod metalnih materijala javlja i kod polimernih i keramičkih materijala. Martenzitna transformacija je bezdifuzijska smična transformacija iz više temperature faze iz krutog u kruto stanje. Martenzitna transformacija može biti termoelastična (nukleacijski neovisna) ili termo – neelastična (nukleacijski ovisna transformacija kod legura na bazi željeza) [5]. Na slici 1 je prikazana promjena oblika jedinične ćelije kod martenzitne transformacije.



Slika 1. Shematski prikaz martenzitne transformacije [7]

Kada se npr. legura NiTi podvrgne visokoj temperaturi, sastoji se od austenita s prostorno centriranom rešetkom, dok se pri hlađenju austenit transformira u martenzit s monoklinskom rešetkom pomoću dislocirane smične transformacije [9]. Stoga, neovisno u sistemu legure, definiraju se sljedeće temperature:

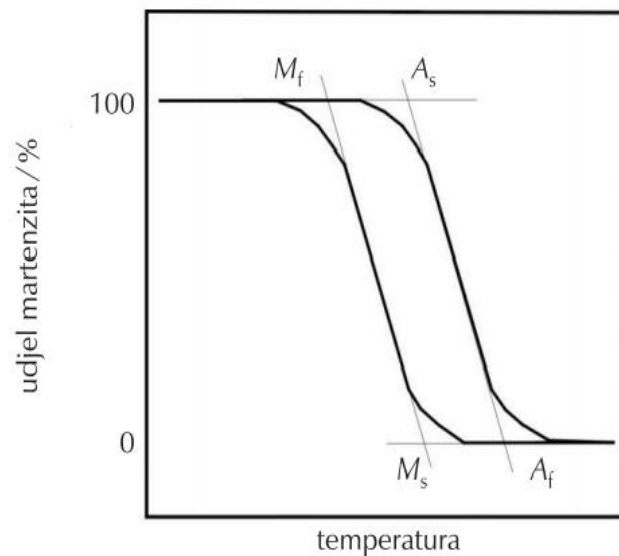
M_s – temperatura početka martenzitne transformacije, °C

M_f – temperatura završetka martenzitne transformacije, °C

A_s – temperatura početka austenitne transformacije, °C

A_f – temperatura završetka austenitne transformacije, °C [9].

Transformacije koje se odvijaju zagrijavanjem i hlađenjem legure se ne odvijaju na istim temperaturama te dolazi do pojave temperaturne histereze (slika 2).

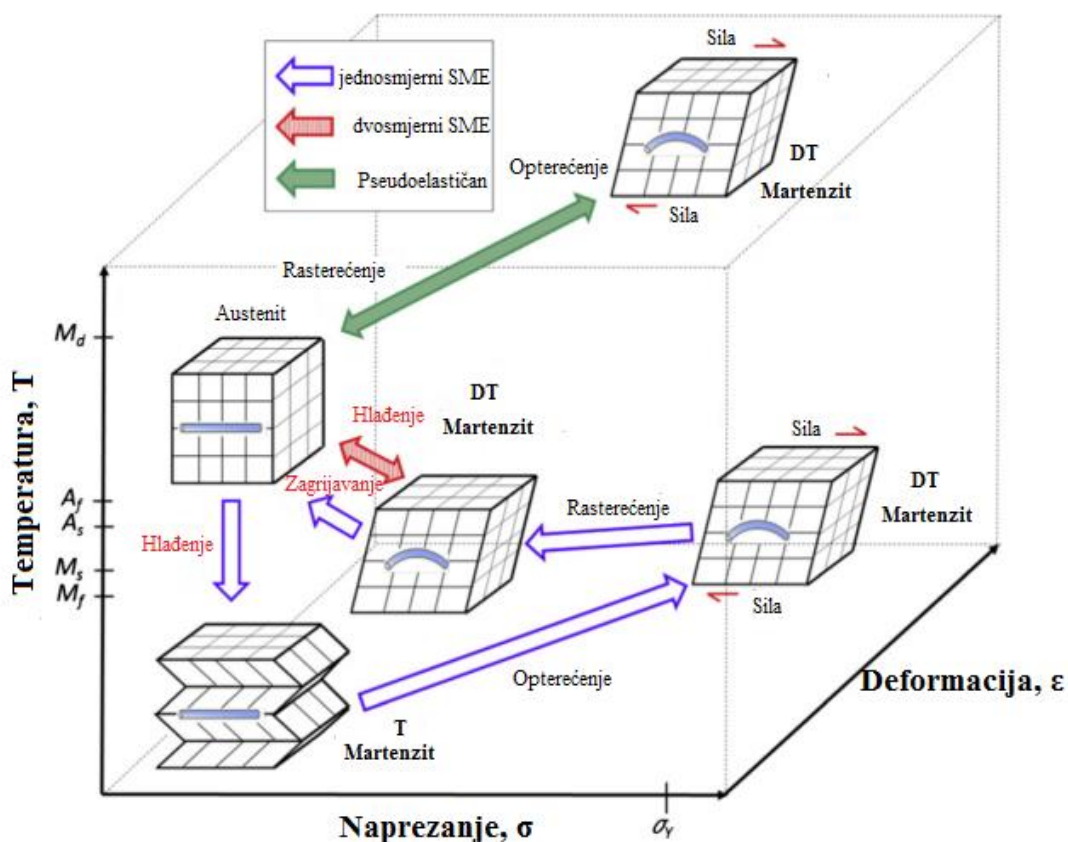


Slika 2. Temperaturna histereza i karakteristične temperature martenzitne transformacije [8]

Kod legura s prisjetljivosti oblika tijekom transformacije iz austenita u martenzit, svaka pojedina martenzitna ćelija koja nastaje ima različitu kristalografsku orijentaciju naspram izvorne kubne faze. Jedinična ćelija s različitom orijentacijom naziva se varijantom [5].

Postoji veći broj varijanta martenzita, zbog različitih načina deformacije austenitne rešetke. Martenzit je stabilan pri niskim temperaturama, tako da transformacija rešetke može biti inducirana sniženjem temperature ispod temperatura transformacije (temperaturno inducirana martenzitna transformacija). Pri visokim temperaturama, kod kojih je austenit stabilan, martenzitna transformacija može biti inducirana vanjskim opterećenjem [1]. Više takvih varijanta nastaje transformacijom izvorne faze u martenzit. Broj varijanta koje mogu nastati ovisi o kristalnoj strukturi martenzita i poklapanju rešetke s izvornom fazom jedinične ćelije [6]. Materijal se transformira iz faze više kristalografske simetrije (austenitne faze) u niže simetrični martenzit imajući višebrojne simetrički povezane varijante [5].

Ukupno su moguće 24 varijante martenzita, odnosno moguće je nastajanje šest skupina martenzitnih pločica s po četiri međusobno različite orijentacije martenzita [8]. Morfologija martenzita može biti inducirana naprezanjem ili samoprilagođavajuća. Martenzitna faza nastaje u obliku iglica, štapića ili tankih pločica s jasno definiranim kristalnom orijentacijom [8]. Samoprilagođavajući martenzit i austenit mogu istodobno postojati tijekom toplinskih ciklusa bez naprezanja. SMA legure mogu postojati u dvije različite faze s tri različite kristalne strukture (samoprilagođavajući martenzit, martenzit inducirani naprezanjem i austenit) i šest mogućih transformacija (slika 3) [3, 8].

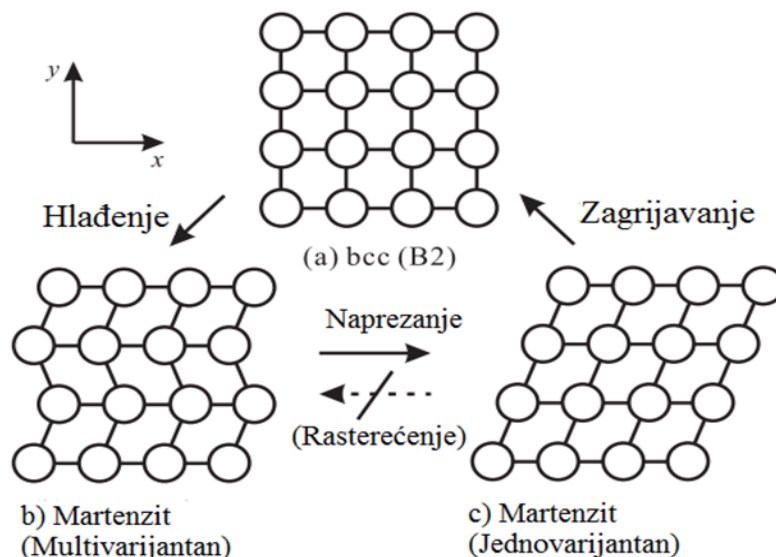


Slika 3. SMA faze i kristalne strukture (T – samoprilagođavajući martenzit, DM – naprezanjem inducirani martenzit) [3]

Slično samoprilagodbi kod monoklinskih struktura, ostale martenzitne kristalne strukture (tj. ortorombska, tetragonska, R-faza) mogu biti podvrgnute samoprilagodbi. Kada je samoprilagođavajuća martenzitna struktura (monoklinska, ortorombska ili tetragonska) podvrgnuta primjenjenom opterećenju, razdvajajuće smično naprezanje djeluje na ravninu dvojnikanja. Kada razdvajajuće smično naprezanje dostigne kritičnu vrijednost, najviše preferirana varijanta (izabrana na orijentaciji primijenjenog naprezanja) razviti će se unatoč ostalim varijantama. Ovaj proces razvijanja favorizirane varijante te neelastične deformacije poznat je kao proces „dvojnikanja“ (engl. *twinning*). U slučaju pseudoelastičnosti, razdvajajuće smično naprezanje dostizanjem kritične vrijednosti uzduž nepromjenjive ravnine vodi ka nastanku naprezanjem inducirano martenzita [6].

Unutar jednog kristala (tj. jednom zrnju polikristalnog materijala), smično naprezanje se zbiva uzduž nepromjenjive specifične ravnine, koja tvori međuspoj martenzitne i austenitne faze. Ta ravnina se naziva nepromjenjivom ravninom kristalne rešetke pošto se ne rotira ili deformira tijekom procesa transformacije. Transformacija u martenzit se može odviti uzduž nepromjenjive ravnine rešetke pomoću dva različita mehanizma. Ti nepromjenjivi smični mehanizmi rešetke su klizanje (tj. pomak atoma za jedno ili više atomskih mjesta) i srašćivanje (tj. pomak atoma kroz dio atomskog mjesta). Oba mehanizma pomažu u nastanku martenzita s malom ili nikakvom volumnom promjenom samog materijala. Naprezanje dobiveno takvim zajedničkim pomicanjem naziva se nepromjenjivim naprezanjem rešetke [6].

Kod legura s prisjetljivosti oblika, srašćivanje je čest mehanizam nepromjenjivog smicanja rešetke. Odsrašćivanje je proces koji rezultira relativnim pomicanjem atoma, koji onda mogu uzrokovati promjenu makroskopskog oblika. Na taj način mogu zadržati izvorne atomske veze, što potom zagrijavanjem omogućava da se austenit vrati u originalnu kristalografsku strukturu. Izvorna austenitna faza uobičajeno ima kubičnu strukturu (B2) (slika 4). Martenzit koji nastaje iz austenita može imati različite kristalografske strukture ovisno o dodanim legirnim elementima [6].



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

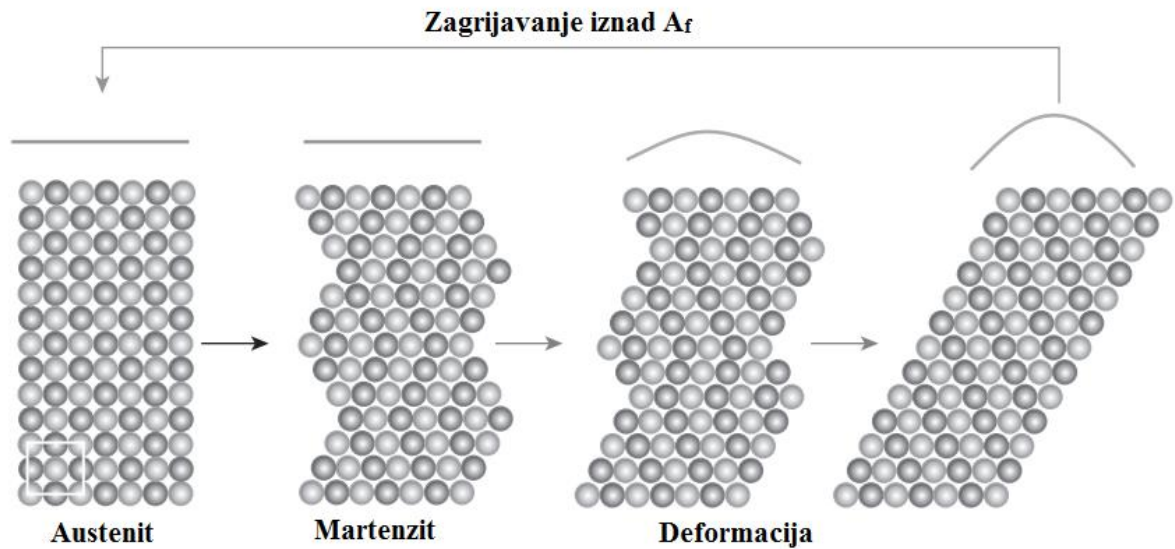
Glavni utjecajni faktori na temperaturu transformacija SMA legura su kemijski sastav legure, veličina zrna, broj transformacijskih ciklusa, brzina hlađenja te toplinska obrada [8].

Transformacija iz austenita u martenzit i obratno je povezana s oslobađanjem i dovođenjem latentne topline. Toplina transformacije i povezane temperature transformacije se najčešće određuju korištenjem diferencijalnog pretražnog kalorimetra (DSC). Povezana latentna toplina fazne transformacije može biti izračunata integracijom specifične topline kroz raspon temperatura transformacije [6]. Latentna toplina transformacije ovisi o tome da li se energija dovodi ili oslobađa tj. ovisi o smjeru transformacije [8]. Martenzitna transformacija inducirana naprezanjem je egzotermna fazna transformacija, dok je povratna transformacija endotermna fazna transformacija [9].

2.2.2. Efekt prisjetljivosti oblika

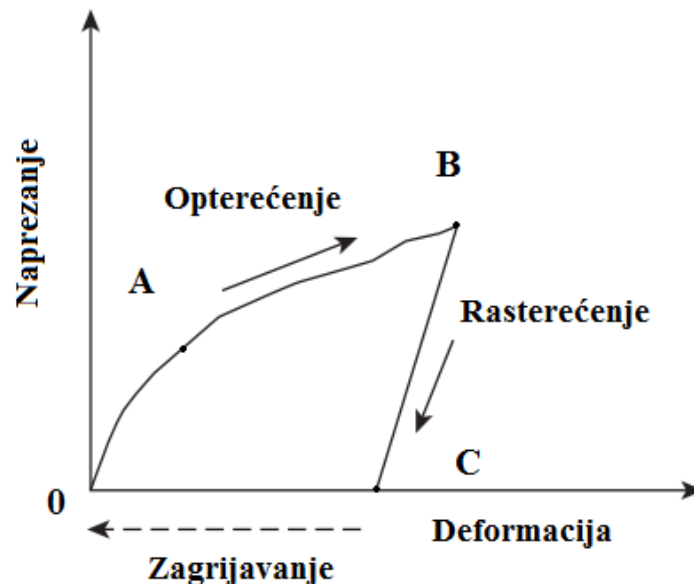
Poznato je da je legura s prisjetljivosti oblika "pametan" materijal s sposobnošću povratka u prvobitno stanje. Sposobnost povratka se odvija zbog promjene unutar kristalografske strukture materijala između dvije faze: niskotemperaturne (martenzitne) i visokotemperaturne (austenitne) faze. Austenit i martenzit su identični po kemijskom sastavu no razlikuju se u kristalografskoj strukturi. Kada se SMA legura deformira u martenzitnoj fazi, zaostala deformacija se može oporaviti zagrijavanjem materijala u austenitnu fazu. Ovaj efekt prisjetljivosti oblika vraća SMA leguru u njen prvobitni oblik. "Treniranjem" materijala da zapamti određeni oblik u austenitnom stanju postizemo navedeni efekt koji može biti iskorišten u dizajniranju uređaja poput aktuatora. Kada se koriste kao linearni aktuatori, legure s prisjetljivosti oblika su komercijalno dostupne u obliku prednapregnute martenzitne žice, "trenirane" da zapamte kraću umjesto stvarne dužine pri zagrijavanju [9].

Slika 5 prikazuje mehanizam efekta prisjetljivosti oblika. U prikazanom slučaju SMA legura (npr. žica) je u martenzitnoj fazi pri sobnoj temperaturi i temperatura martenzitne transformacije je visoko iznad sobne temperature. Žica se lako savija pošto se martenzitna faza može lako deformirati uz nastanak samoprilagođavajućeg ili naprezanjem inducirano martenzita. Ako zagrijemo savijenu žicu na temperaturu iznad A_f , martenzit se transformira natrag u austenit i dolazi do povratka žice u izvorno pravilan oblik. To je moguće zbog postojanja svih varijanti koje su izvorno formirane iz jednog austenitnog kristala. Pri hlađenju na sobnu temperaturu žica se transformira natrag u martenzit, no njen oblik se ne mijenja zbog samoprilagođavajuće strukture. Navedeni primjer predstavlja mehanizam efekta prisjetljivosti oblika [7].



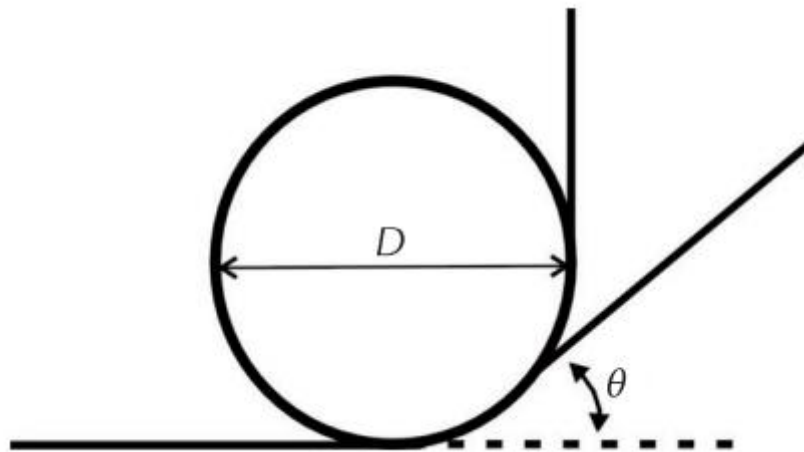
Slika 5. Mehanizam efekta prisjetljivosti oblika [7]

Na slici 6 je prikazana transformacija samoprilagođavajućeg martenzita u deformacijski induciranom martenzitu kad naprezanje postigne kritičnu vrijednost u točki A. Transformacija nastaje kada leguru podvrgnemo mehaničkom opterećenju, a završava u točki B. Legura zadržava određeni oblik odnosno određeno istežanje (točka C) nakon završetka procesa opterećenje – rasterećenje. Zagrijavanjem legure se inducira povratna fazna transformacija i oporavlja se zaostalo istežanje. Ovaj efekt predstavlja *jednosmjerni efekt prisjetljivosti oblika*. Legura “pamti” samo oblik austenitne faze kod ovog efekta prisjetljivosti oblika [8].



Slika 6. Dijagram naprezanje – deformacija za SMA leguru [7]

Na slici 7 prikazano je mjerenje jednosmjernog efekta prisjetljivosti koje se često provodi na žici ili traci SMA legure koja se savije za 90° oko cilindra promjera D . Savijeni uzorak je potrebno zagrijati u uljnoj kupki na 250°C kako bi se mogao izmjeriti oporavak (pokazatelj efekta prisjetljivosti oblika) [8].



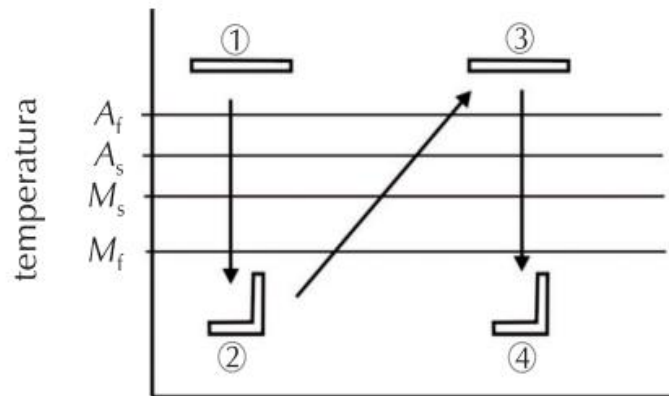
Slika 7. Shematski prikaz mjerenja efekta prisjetljivosti oblika [8]

Kod *dvosmjernog efekta prisjetljivosti oblika* legura mijenja svoj oblik tijekom zagrijavanja i hlađenja, između visokotemperaturnog i niskotemperaturnog oblika. Pokretačka sila niskotemperaturnog oblika je unutarnje elastično naprezanje. Leguru je potrebno “naučiti” željenom obliku da bi mogla “zapamtiti” oba oblika odnosno potrebno je napraviti “trening” legure. Ako se legura s prisjetljivosti oblika s dvosmjernim efektom podvrgne jako malom stupnju naprezanja onda dolazi do značajnog pogoršanja dvosmjernog efekta prisjetljivost oblika. Zbog navedenog problema jednosmjerni efekt prisjetljivosti oblika je još uvijek više korišteni efekt.

Dvosmjerni efekt prisjetljivosti oblika legure je moguće dobiti na dva načina:

1. Termomehaničko cikliranje – “trening” kod kojeg legura “pamti” oblik visokotemperaturne i niskotemperaturne faze gdje s promjenom temperature dolazi do promjene oblika.
2. Stabilizacija naprezanjem inducirano martenzita – način “treniranja” u jednom ciklusu. Usmjereni i orijentirani rast precipitata γ – faze u β – osnovi je posljedica naprezanja kojim je podvrgnuta legura. Nastajanje dvosmjernog efekta prisjetljivosti oblika potpomognuto je asimetričnim rastom martenzitne faze [8].

Na slici 8 je prikazan dvosmjerni efekt prisjetljivosti oblika, gdje 1 i 3 prikazuju izvorni oblik legure, 2 prikazuje oblik nakon hlađenja te 4 također prikazuje oblik legure nakon hlađenja.



Slika 8. Prikaz dvosmjernog efekta prisjetljivosti oblika [8]

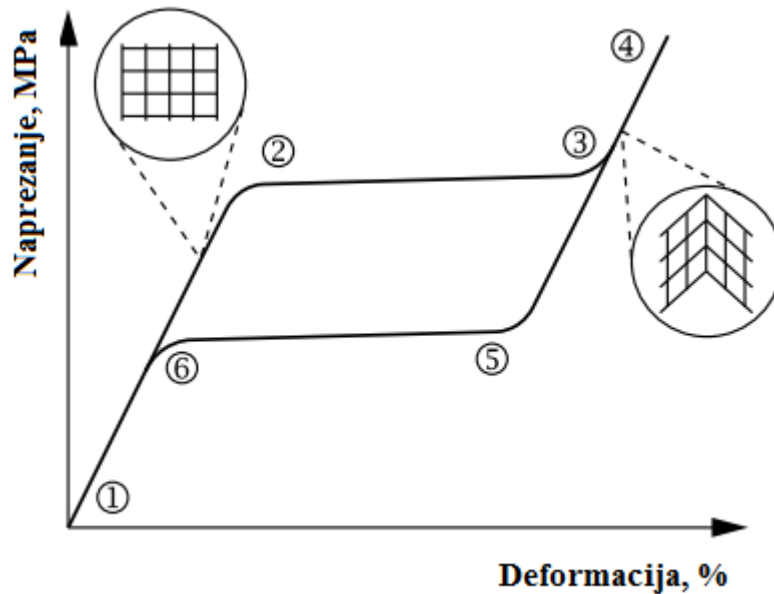
Možemo zaključiti da u slučaju legura s prisjetljivosti oblika postoje dvije stalne faze: visokotemperaturna austenitna faza, dobivena zagrijavanjem i niskotemperaturna martenzitna faza, dobivena hlađenjem. Iako SMA legure dvosmjernog efekta prisjetljivosti pružaju odgovarajuće tlačne i vlačne sile, njena vlačna sila je daleko manja od tlačne sile [9].

2.2.3. Pseudoelastičnost i superelastičnost

Pseudoelastično ponašanje legura s prisjetljivosti oblika je povezano s transformacijama koje su inducirane naprežanjem. Pritom dolazi do oporavka zaostalog istežanja uslijed rasterećenja pri temperaturama iznad A_f . Pseudoelastično termomehaničko opterećenje treba započeti na dovoljno visokoj temperaturi gdje postoji stabilni austenit. Pod primijenjenim opterećenjem SMA legura prelazi u stanje stabilnog martenzita, te se u konačnici vraća u austenitnu fazu kada prestane naprežanje [6].

Općenito, sam termin pseudoelastičnost opisuje i superelastično ponašanje te tzv. “*rubber – like*“ (gumoliko) ponašanje. Reverzibilna transformacija uzrokovana termomehaničkim opterećenjem se naziva superelastično ponašanje. “*Rubber-like*“ efekt je ponašanje martenzitne faze i odvija se zbog reverzibilne reorijentacije martenzita. U nekim slučajevima, starenje martenzitne faze omogućuje reverzibilnost nastanka martenzita induciranim naprežanjem tijekom rasterećenja pri temperaturama ispod M_f . Rezultirajuća $\sigma - \epsilon$ krivulja je

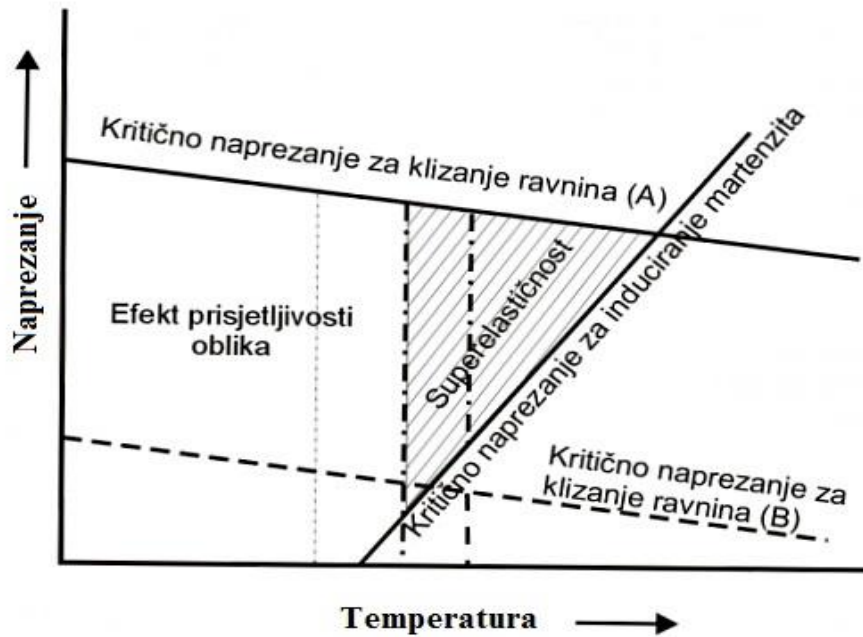
slična superelastičnoj krivulji te se taj se fenomen naziva “rubber-like“ efekt kako bi se istaknula sličnost s nelinearnim elastičnim ponašanjem gume [6]. Slika 9 prikazuje tzv. pseudoelastičnu krivulju koja predstavlja faznu transformaciju nastalu uslijed opterećenja odnosno napreznja [4].



Slika 9. Shematski prikaz pseudoelastičnosti krivuljom napreznja/deformacija [4]

U slučaju postizanja efekta prisjetljivosti oblika, deformacija SMA legure se provodi ispod temperature M_f odnosno kada se legura nalazi u martenzitnoj fazi. Suprotno od toga, u slučaju superelastičnosti, legura je deformirana iznad temperature A_f . Kada je austenitna faza podvrgnuta napreznju, ona se transformira u martenzit. U tom slučaju, varijanta koja nastaje prilikom primjene napreznja je ta koja daje maksimalnu deformaciju u danom smjeru napreznja. Kada se prestane primjenjivati nametnuto napreznje legura se transformira ponovno u austenit te deformacija također prestaje [7].

Na slici 10 je vidljiv odnos superelastičnosti i efekta prisjetljivosti oblika. Potrebno kritično naprezanje za induciranje martenzita je prikazano s pravcem pozitivnog koeficijenta smjera. Kritično naprezanje za klizanje ravnina je prikazano s pravcima negativnog koeficijenta smjera (A i B). Kristalografski povratna martenzitna transformacija i izbjegavanje klizanja tijekom deformacije je osnovni uvjet za postizanje efekta prisjetljivosti oblika i superelastičnosti [8].



Slika 10. Područja efekta prisjetljivosti oblika i superelastičnosti shematski prikazani u ovisnosti o temperaturi i napreznju [8]

Temperatura na kojoj se dobiva superelastičnost ograničena je do određene vrijednosti. Ako je temperatura ispod temperature A_f , martenzit induciran napreznjem se ne vraća u austenit. Samim time zaostalo naprezanje nestaje zagrijavanjem iznad temperature A_f zbog efekta prisjetljivosti oblika. Ako je temperatura deformacije previsoka, transformacija napreznja prelazi granicu napreznja materijala i legure te se legura plastično deformira [7]. Na slici 11 je prikazan efekt prisjetljivosti oblika i superelastičnost krivuljom deformacija – naprezanje.

temperature te maksimalna promjena oblika tokom primjene ugrađenog elementa može iznositi 7 % [10]. U tablici 1 su prikazana fizikalna i mehanička svojstva nekih SMA legura koje se često upotrebljavaju.

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

Svojstva	Jedinice	NiTi	CuZnAl	CuAlNi	CuAlBe
Talište	°C	1260 – 1310	950 – 1020	1000 – 1050	970 – 990
Gustoća	kg m ⁻³	6400 – 6500	7800 – 8000	7100 – 7200	7300
Električna otpornost (aust – mart)	Ωm x 10 ⁴	0.5 – 1.1	0.7 – 0.12	0.1 – 0.14	0.7 – 0.09
Toplinska provodnost na 20 °C	W mK ⁻¹	10 – 18	120	75	
Koeficijent širenja (aust – mart)	10 ⁻⁶ K ⁻¹	6.6 – 10	17	17	
Specifična toplina	J kgK ⁻¹	490	390	440	
Entalpija transformacije	J kg ⁻¹	28000	7000	9000	7200
Youngov modul elastičnosti	GPa	95	70 – 100	80 – 100	90
Vlačna otpornost	MPa	800 – 1000	800 – 900	1000	900 – 1000
Veličina zrna	μm	20 – 100	50 – 300	30 – 300	100 – 500
Područje transformacije	°C	-100 do 100	-100 do 100	-100 do 170	-200 do 150
Histereza (A _s – M _f)	°C	20 – 40	10 – 20	20 – 25	20 – 25
Širenje (A _f – A _s)	°C	30	10 – 20	20 – 30	15 – 20
Maksimalna deformacija:					
• jednosmjerni efekt prisjetljivosti oblika	%	8	3 – 5	3 – 6	3 – 5
• dvosmjerni efekt prisjetljivosti oblika		5	2	3	2
Superelastična maksimalna deformacija:					
• polikristala	%	4	2	2	3
• monokristala		10	10	10	10
Prigušenje vibracija	SDC – %	15	30	10	
Korozivna otpornost		Izvrсна	Umjerena	Dobra	Umjerena
Biološka kompatibilnost		Dobra	Loša	Loša	Loša

2.3.1. Legure na bazi bakra

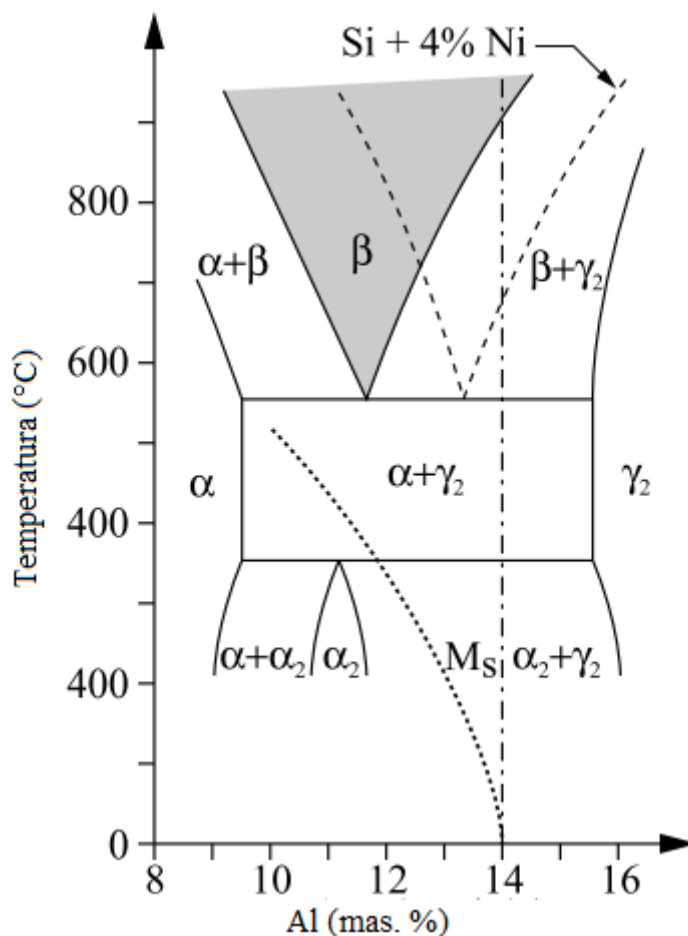
Iako SMA legure NiTi imaju odlična svojstva poput pseudoelastičnosti, efekta prisjetljivosti oblika i biokompatibilnosti, znatno su skuplje u usporedbi sa SMA legurama na bazi bakra. Dobra oblikovljivost, električna i toplinska vodljivost čine SMA legure na bazi bakra prihvatljivom alternativom za SMA legure NiTi. Legure s prisjetljivosti oblika na bazi bakra demonstriraju nižu histerezu nego NiTi legure. Temperatura transformacije kod SMA legura na bazi bakra značajno ovisi o njihovom sastavu. Precizna promjena u sastavu iz 10^{-3} u 10^{-4} at.% je ponekad potrebna kako bi se postigla reproducibilna temperaturna transformacija u području od 5 °C [6].

Glavne legure s prisjetljivosti oblika na bazi bakra su CuZn i CuAl legure. Treći element se najčešće dodaje radi promjene mikrostrukture ili temperature transformacije. SMA legure na bazi bakra se mogu lako deformirati pri niskim temperaturama u martenzitnoj fazi. Navedene legure se mogu podvrgnuti starenju što utječe na temperaturu transformacije i rezultira faznom stabilizacijom [5].

2.3.1.1. CuAl legure

Sustav CuAl pripada legurama s prisjetljivosti oblika na bazi bakra (tzv. legura s prisjetljivosti oblika niskog troška). Legura CuAl se legira sa ternarnim elementima kao što su: Ni, Be, Mn radi poboljšanja deformabilnosti i ostalih svojstava. Dodavanje trećeg elementa CuAl sustavu rezultira proširivanjem jedne faze pri visokim temperaturama te povisuje toplinsku stabilnost legure. Samim time su ternarne legure na bazi CuAl primjenjive u širim temperaturnim intervalima nego NiTi legure iako su njihova funkcionalna svojstva neusporediva s NiTi legurama [5].

Slika 12 prikazuje ravnotežni dijagram za sustav CuAl (liniju solidusa) te krivulju za faznu transformaciju M_s martenzita ("M_s" – točkasta linija). Iz dijagrama možemo primijetiti da je moguće postići temperaturu početka martenzitne transformacije na sobnoj temperaturi. CuAl legura s otprilike 14% mas. Al je veoma krhka. Što znači da se u praksi mogu koristiti samo legure s manjom koncentracijom Al, s M_s temperaturom oko 200 °C. Dodatak Ni uzrokuje pomak u stabilnosti β faze u relaciji krivulje temperaturne transformacije bez da značajno mijenja dijagram. Ove legure imaju dobru otpornost na visoke temperature do 200 °C. CuAlNi legure mogu biti oblikovane na visokim temperaturama (oko 600 °C) jer β faza nije dovoljno plastična na temperaturama nižim od navedene [4].



Slika 12. Vertikalna projekcija faznog dijagrama za CuAl and CuAlNi legura s 4% mas. Ni [4]

2.3.1.2. CuAlMn legura s prisjetljivosti oblika

CuAlMn legure s prisjetljivosti oblika imaju poboljšanu duktilnost i oblikovljivost ako je udio Al manji od 18% at. Kod nižih koncentracija aluminija, oporavak oblika je također poboljšán pošto austenitna faza posjeduje niži stupanj uređenosti koji je naklonjen martenzitoj transformaciji. Austenitna faza duktilnih CuAlMn SMA legura je u CuAl binarnom području, koje se značajno proširuje dodatkom 8 at% Mn i 17 at% Al, što rezultira kontrolom veličine zrna i sastava legure. CuAlMn legure se odlikuju velikom superelastičnom deformacijom usporedivom sa NiTi legurama i ostalim funkcionalnim svojstvima poput dvosmjernog efekta prisjetljivosti oblika i visokog kapaciteta prigušenja [5].

Dodavanje nikla SMA legurama tipa CuAlMn je učinkovito u postizanju sitnozrnate mikrostrukture i superelastičnosti kod određenih temperaturnih područja. Mikrolegiranje ostalih elemenata CuAlMn leguri rezultira poboljšanom prisjetljivošću oblika, ali smanjuje

temperaturu transformacije. Orijentacija zrna također utječe na ponašanje prisjetljivosti oblika CuAlMn legure jer eliminira zapreke martenzitnoj transformaciji, te u isto vrijeme povisuje temperaturu transformacije [5].

Efekt prisjetljivosti oblika kod legura na bazi bakra je ponajviše određen količinom martenzita, dok na kapacitet prigušenja vibracija utječe količina i debljina pločica martenzita. CuAlMn legure s manjim udjelom Al i većim udjelom Mn pokazuju dobru duktilnost, efekt prisjetljivosti oblika, faznu stabilnost, optimalnu veličinu zrna te dobru hladnu obradivost [11]. Tablica 2 prikazuje neka svojstva CuAlMn legura i ostalih SMA legura.

Tablica 2. Razlika u svojstvima CuAlMn legure i drugih SMA legura [12]

	CuAlMn	TiNi	CuZnAl
Maksimalna hladna obradljivost (%)	> 60	30	30
Superelastično istežanje (%)	7,5	8	2
Temperaturna ovisnost superelastičnog naprežanja (MPa/°C)	2.4	5.7	–

Glavno svojstvo CuAlMn legura je da pokazuju jednake, veće ili dvostruko bolje rezultate u usporedbi s drugim legurama. Još jedna praktična prednost je ta da CuAlMn legura pokazuje više stabilnu superelastičnost pri temperaturnim promjenama jer im je superelastično naprežanje manje ovisno o temperaturi nego kod nitinol legura [12].

SMA legure na bazi bakra u sistemima CuZn i CuAl su komercijalno zanimljive zbog svoje ekonomičnosti, dobrog efekta prisjetljivosti oblika i superelastičnosti u usporedbi s često korištenim SMA legurama NiTi. Uobičajene polikristalne SMA legure na bazi bakra su veoma krhke, imaju nisku zamornu čvrstoću te dolazi do pojave grubog zrna i interkristalnih lomova. Kako bi se poboljšala duktilnost i zamorna čvrstoća polikristalnih SMA legura na bazi bakra većinom se provodi optimizacija veličine zrna odnosno usitnjavanje zrna [13].

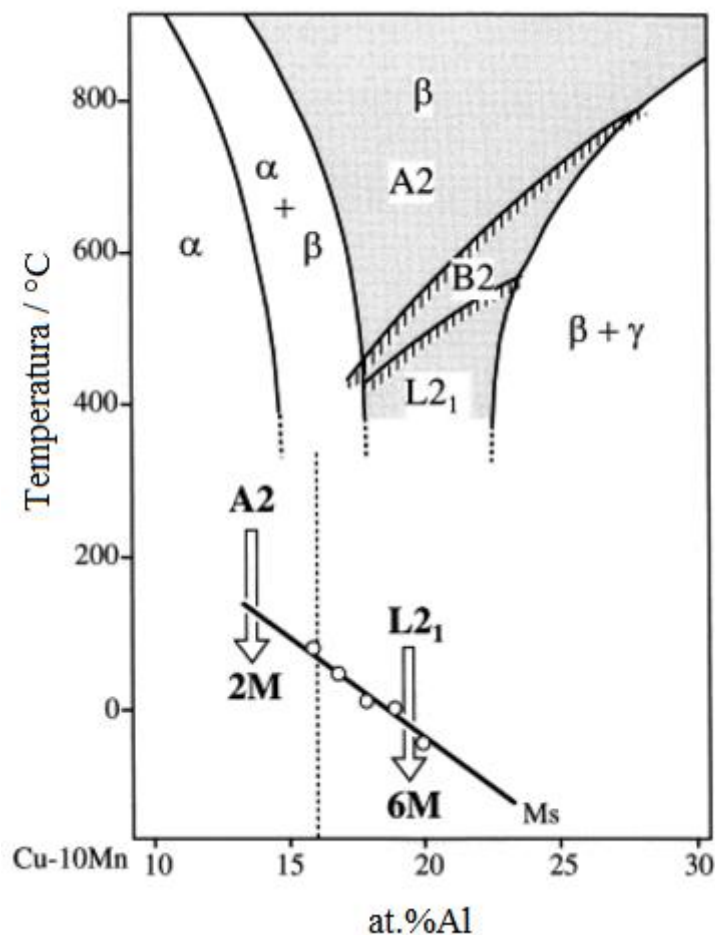
CuAlMn SMA legure s 10 – 14,5 mas.% aluminijsa i 0 – 10 mas.% mangana pokazuju β fazu na visokim temperaturama i manifestiraju efekt prisjetljivosti oblika kaljenjem.

Karakteristike CuAlMn legura su promjenjive s promjenom udjela aluminijsa i magnezija. SMA legure pokazuju visok kapacitet prigušenja vibracija ili unutarnje trenje uslijed termoelastične martenzitne transformacije. Kapacitet prigušenja vibracija ili unutarnje trenje legura raste s povećanjem udjela aluminijsa kada je količina mangana (ili omjer Cu/Mn) održavana konstantnom. Martenzitna faza pokazuje veći kapacitet prigušenja vibracija nego austenitna faza. Starenje u austenitnoj fazi legura vodi nastanku precipitata te ima dominantan utjecaj na temperaturu transformacije i kapacitet prigušenja vibracija legura [14].

Neuređena beta faza (β) je stabilna na visokoj temperaturi i transformira se u martenzit kod kaljenja. Temperature transformacija se smanjuju s porastom udjela aluminijsa i mangana.

Premda povećanje udjela aluminija i mangana smanjuje temperature transformacija, utjecaj aluminija je veći nego mangana. Legure s manjim udjelom aluminija i većim udjelom mangana pokazuju dobru superelastičnost zbog smanjenja stupnja urednosti β faze što dovodi do povećanja duktilnosti i strojne obradivosti [15].

Povećana krhkost legura CuAlNi i CuZnAl je povezana s visoko uređenim krupnozrnatim mikrostrukturama ovih sistema. Zbog navedene krhkosti ove legure se teško proizvode konvencionalnim tehnikama hladnog deformiranja. Usitnjenjem zrna se može poboljšati obradivost no s limitiranim i djelomičnim uspjehom. Svojstva SMA legura na bazi bakra se mogu poboljšati s elementima poput Ti, Cr, Fe, Co, Ni, Au i Zn. CuAlMn legura s većim udjelom Mn (iznad 8 at.%) i manjim udjelom Al (ispod 18 at.%) pokazuje odličnu obradivost hladnom deformacijom sa smanjenim stupnjem urednosti $L2_1$ faze. Pritom se ne gubi efekt prisjetljivosti oblika i pseudoelastičnost. Slika 13 prikazuje fazni dijagram sistema CuAlMn (10 at.% Mn) [16].



Slika 13. Vertikalni presjek faznog dijagrama sistema CuAlMn (10 at.% Mn) i martenzitnih transformacijskih temperatura [16]

Duktilne CuAlMn SMA legure se razvijaju kontroliranjem stupnja uredenosti β faze. Dodavanjem Mn binarnoj CuAl leguri stabilizira se β faza i proširuje jednofazno područje do niže temperature i nižeg udjela Al. Dokazano je da CuAlMn legura s niskim udjelom Al pokazuje odličnu duktilnost te ima ili neuređenu A2 strukturu ili uređenu L2₁ strukturu s nižim stupnjem uredenosti [17].

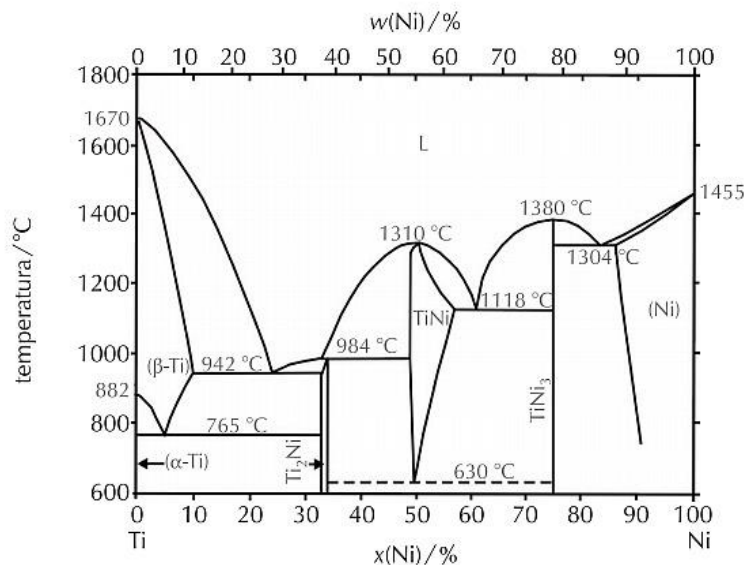
Mallik i Sampath su dokazali da promjene u sastavu SMA legura CuAlMn sa 10 – 14,5 mas.% Al i 0 – 10 mas.% Mn ne utječu značajno na oporavak od deformacije. Navedene legure s manjim udjelima aluminijske i većim udjelom mangana pokazuju dobru superelastičnost [18].

2.3.2. Ostale legure s prisjetljivosti oblika

2.3.2.1. Legure s prisjetljivosti oblika na bazi nikla (nitinol)

Superiorna termomehanička i termoelektrična svojstva čine nitinol (NiTi) najpoznatijom i najčešće upotrebljavanom legurom s prisjetljivosti oblika. Nitinol ima iznimno dobra mehanička svojstva, biokompatibilnost i korozivnu otpornost te mu je i najčešća primjena u obliku implantata u ljudskom organizmu. Temperature faznih transformacija legure pretežito iznose od $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$ do $+100\text{ }^{\circ}\text{C}$, a značajno ovise o kemijskom sastavu, posebice sadržaju nikla u leguri. Legura NiTi ima manji Youngov modul elastičnosti od mnogih ostalih slitina međutim i dalje povoljan pošto je znatno veći od Youngova modula ljudske kosti. U posljednjem postupku procesa izrade legura nitinola se mora hladno obrađivati da bi postigla svojstva efekta prisjetljivosti oblika. Nakon toga se provodi pravilan postupak toplinske obrade [19].

Svojstva NiTi legure uključuju oporavak deformacije između 6 – 8% i oporavak naprezanja u iznosu od 90% granice razvlačenja. Usprkos navedenim svojstvima komercijalna primjena je limitirana uslijed visokih troškova i kompleksnosti proizvodnje [5]. Na slici 14 je prikazan fazni dijagram NiTi legure s prisjetljivosti oblika.



Slika 14. Fazni dijagram NiTi legure s prisjetljivosti oblika [19]

2.3.2.2. Legure s prisjetljivosti oblika na bazi željeza

Prema zastupljenosti nakon legura na bazi nikla i bakra legure na bazi željeza predstavljaju treću grupu legura s prisjetljivosti oblika. Ova grupa legura s prisjetljivosti oblika ima ekonomičnu prednost naspram NiTi legura. Razlog tome su relativno niske cijene legirajućih elemenata i lakoća proizvodnje pošto se mogu iskoristi postrojenja namijenjena konvencionalnoj proizvodnji čelika. Legure s prisjetljivosti oblika na bazi željeza su ujedno poznate pod nazivom “čelik s prisjetljivosti oblika“ i uključuju FePt, FePd, FeMnSi, FeMnAl, FeNiC i FeNiCoTi. SMA legure na bazi željeza odnosno “SMA čelici“ imaju manji kapacitet prisjetljivosti oblika nego legure s prisjetljivosti oblika na bazi Ni i bakra te pokazuju veliku transformacijsku histerezu koja ograničava njihovo područje primjenjivosti.

Da bi proces bio ekonomski isplativ razina troškova proizvodnje “čelika s prisjetljivosti oblika“ mora biti na jednakoj razini kao i proizvodnja ugljičnog čelika.

SMA legure s prisjetljivosti oblika na bazi željeza podvrgavaju se i termoelastičnoj i termoneelastičnoj transformaciji iz austenitne strukture u martenzitnu strukturu zavisno o sastavnim elementima legure [5].

2.3.2.3. Beta titan legure (TiNb, TiMo, i TiV)

Efekt prisjetljivosti oblika kod beta titan legura je zamijećen praktično odmah nakon istraživanja NiTi legura. Hipersenzibilnost i toksičnost NiTi legura doveli su do daljnjih istraživanja na razvoju legura bez nikla s boljom biokompatibilnosti. Cilj je bio stabilizacija izvorne titan faze odgovarajućom količinom stabilizatora. Nastale legure za razliku od NiTi legura imaju neuređenu strukturu s prostorno centriranom kubičnom rešetkom (bcc) austenitne strukture koja se transformira pri hlađenju u ortorombski ili heksagonalni martenzit. Efekt prisjetljivosti oblika je tako zabilježen kod TiNb, TiMo i TiV legura.

Premda još nije došlo do komercijalizacije legura na bazi titana, riječ je o najaktivnijem području istraživanja SMA legura radi biokompatibilne primjene (osim NiTi legura) [5].

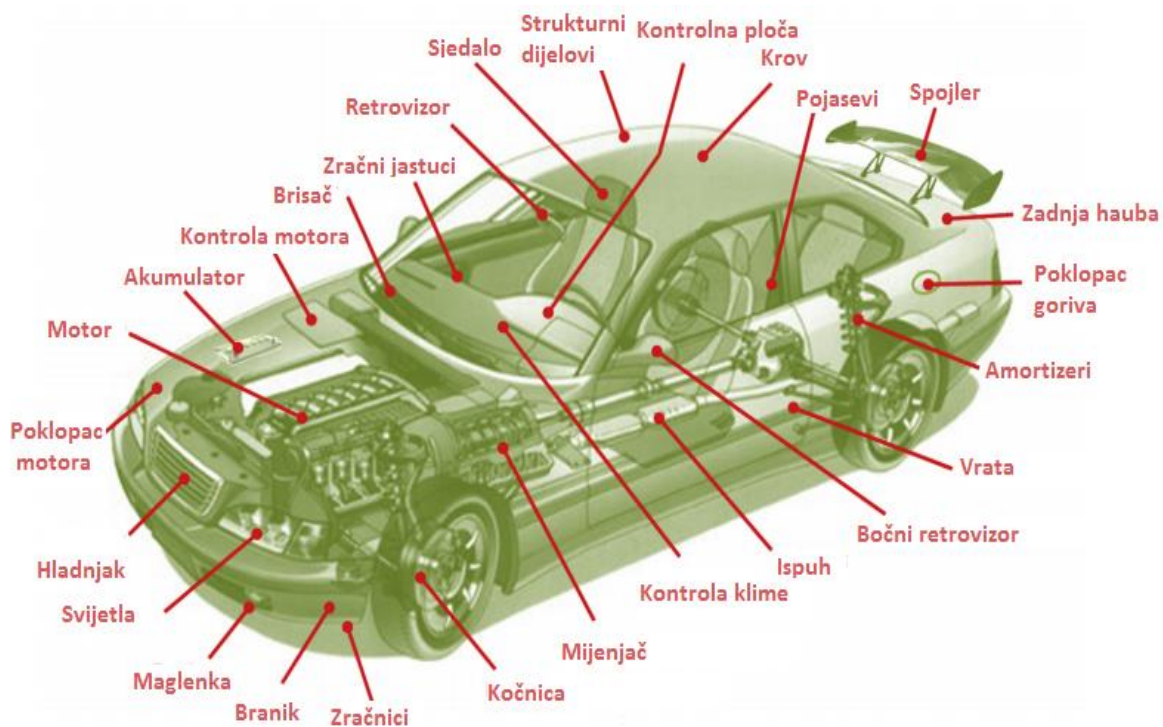
2.3.3. Primjena legura s prisjetljivosti oblika

Uporaba legura s prisjetljivosti oblika pronalazi svoje mjesto u različitim granama industrije: u strojarскоj industriji, za osiguranje temperaturne promjene u mehaničkim i elektromehaničkim kontrolnim sistemima, za hidraulične spojeve, za opruge, motore itd. Također se koriste i kao termoregulatori, uređaji za otvaranje i zatvaranje staklenika i u elektroindustriji gdje su legure s prisjetljivosti oblika pronašle primjenu kao električni zatvarači te za zaptivanje spojeva u električnim uređajima [10].

Sve je veća primjena SMA legura i u invazivnoj kirurgiji, posebice u proizvodnji medicinskih uređaja poput stenta, žica vodiča i uređaja za filtraciju. Karakteristike efekta prisjetljivosti oblika i superelastičnosti čine ih pogodnim za navedene primjene. Unatoč razvoju različitih materijala u medicini je korištenje metalnih implantata još uvijek jedno od najvažnijih komercijalnih primjena. Legure s prisjetljivosti oblika su pogodne za širok raspon biomedicinskih uređaja te su našle primjenu u stomatologiji, koštanoj zamjeni, urologiji i kardiologiji.

Slikom 15 je prikazan niz trenutnih i potencijalnih primjena legura s prisjetljivosti oblika na ljudskom tijelu odnosno u biomedicini [7].

S tehnološkim inovacijama automobilska industrija i dijelovi su toliko napredovali da je došlo do promjena u načinu korištenja SMA uređaja. Da bi se SMA uređaji koristili u automobilima, potreban je stabilan rad u okolini od $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$ do $100\text{ }^{\circ}\text{C}$. Također je potrebno razviti i materijale pogodne za rad i iznad $100\text{ }^{\circ}\text{C}$. Posljednjih godina broj hibridnih i električnih vozila se uvećao zbog sve veće brige o okolišu, što je dovelo do korištenja novih dijelova i uređaja. Očekuje se da će ove nove tehnologije ubrzati i razvoj novih primjena legura s prisjetljivosti oblika [7]. Slika 16 prikazuje trenutnu i buduću primjenu SMA u automobilskoj industriji.



Slika 16. Postojeća i potencijalna primjena SMA u autoindustriji [3]

2.4. Toplinska obrada legura na bazi bakra

Homogenizacija je najčešće korištena metoda toplinske obrade kod bakrenih legura kao što su kositrene bronce, bakreno nikalne i silicijske bronce. Navedene legure podvrgavaju se primarnoj strojnoj obradi te se homogeniziraju tijekom uobičajenog procesa deformacije i žarenja. Primjena homogenizacije na gotovim ili polugotovim tvorničkim proizvodima je rijetko potrebna. Homogenizacijom se mijenjaju mehanička svojstva (npr. vlačna čvrstoća, tvrdoća i granica razvlačenja se usporeno smanjuju, dok se produženje do loma čak dvostruko poveća).

Tipični primjeri temperatura homogenizacije legura na bazi bakra su:

- Šipke legure CuNiCr – pri temperaturi od 1040 do 1065 °C u trajanju od 4 do 9 sati, radi sprječavanja pukotina;
- Fosforne bronce (8 i 10 % mas. Sn) – pri temperaturi 775 °C u trajanju 5 sati, kako bi se smanjila krhkost šipki i slabova (ploča) koje će proći proces hladnog valjanja;
- Legura CuNi (udio 70 % Cu i 30 % Ni) – pri temperaturi 1000 °C u trajanju 2 sata. Pri zaštitnoj atmosferi se hladi do temperature 400 °C, nakon čega slijedi hlađenje zrakom [20].

Sljedeći postupci toplinske obrade se mogu provoditi na legurama na bazi bakra:

a) Žarenje

Žarenje je toplinski postupak namijenjen omekšavanju i povećanju duktilnosti i/ili žilavosti metala i legura. Žarenje se primjenjuje na obrađenim proizvodima, tijekom i nakon strojne obrade te ujedno i na odljevcima. Proces žarenja uključuje zagrijavanje, zadržavanje i hlađenje. Ispravan opis procesa treba uključivati brzinu zagrijavanja, temperaturu, vrijeme držanja pri određenoj temperaturi, atmosferu i brzinu hlađenja. Žarenje hladno deformiranih metala se ostvaruje zagrijavanjem do temperature rekristalizacije i ako je potrebno, zagrijavanjem iznad temperature rekristalizacije radi poticanja rasta zrna.

Žarenje je prvenstveno ovisno o temperaturi i vremenu držanja pri određenoj temperaturi. Brzine zagrijavanja i hlađenja su relativno nebitne. S druge strane, izvor i primjena topline, dizajn peći, atmosfera peći i sam oblik dijela koji se obrađuje su važni zato što utječu na završnu obradu, trošak žarenja i jednolikost dobivenih svojstava [20].

b) Žarenje za popuštanje naprezanja

Popuštanje naprezanja je proces namijenjen popuštanju unutrašnjeg naprezanja nastalog nekim prijašnjim procesom unutar materijala ili dijelova (bez prekomjernog utjecaja na njihova svojstva). Toplinski postupci popuštanja naprezanja se primjenjuju na kovanom ili lijevanom bakru i bakrenim legurama. Tijekom procesa proizvodnje bakra ili bakrenih legura hladnom obradom, čvrstoća i tvrdoća se povećavaju kao rezultat plastične deformacije. Postupci toplinskog popuštanja naprezanja se uobičajeno provode pri nižim temperaturama od onih korištenim za žarenje. Toplinskim postupkom za aluminijsku bronzu pri temperaturi od 565 do 650 °C postiže se najbolja otpornost na koroziju u zoni utjecaja topline. Isto tako je poznato da toplinska obrada u području od 200 do 540 °C ne mijenja znatno vlačna ili korozijska svojstva manganske bronce [20].

c) Očvršćivanje

Očvršćivanje bakrenih legura se može postići slijedećim toplinskim obradama:

- omekšanje kaljenjem pri visokotemperaturnom kaljenju i očvršnuće s niskotemperaturnom precipitacijskom toplinskom obradom te
- očvršnuće kaljenjem s visokih temperatura kroz martenzitni tip reakcije.

Očvršćivanje kaljenjem se koristi kod aluminijskih bronci, nikal aluminijskih bronci i nekoliko specijalnih CuZn legura. Često su legure očvršnute kaljenjem još i popuštene da bi se poboljšala žilavost i duktilnost, te smanjila tvrdoća na način sličan popuštanju legura čelika [20].

d) Precipitacijsko očvršćivanje legura

Većina legura bakra koje su precipitacijski očvršnute primjenjuju se u elektroindustriji te pri proizvodnji topline. Zbog toga toplinska obrada mora biti provedena tako da se postigne potrebna čvrstoća i električna provodljivost. Rezultirajuća čvrstoća i tvrdoća ovise o efikasnosti kaljenja u tekućem sredstvu i kontroli postupka precipitacije (starenja). Legure bakra prije očvršnu pri postupku precipitacijskog očvršćivanja na povišenoj temperaturi nego pri postupku prirodnog starenja [20].

e) Očvršćivanje kaljenjem i popuštanjem

Očvršćivanje kaljenjem i popuštanjem se primarno koristi za aluminijsku broncu i nikal aluminijske bronce. Aluminijske bronce s 9 do 11,5% Al, kao i nikal – aluminij bronce sa 8,5 do 11,5% Al očvršnute su kaljenjem kako bi postigli martenzitnu fazu. Legure s većim udjelom aluminija su podložne pucanju pri kaljenju, dok legure s manjim udjelom aluminija ne sadrže dovoljno visokotemperaturne β faze da bi se moglo provesti kaljenje [20].

f) Bakar – aluminij legure (aluminijska bronca)

Za razliku od čelika aluminijske bronce se popuštaju iznad uobičajene transformacijske temperature, najčešće u temperaturnom području od 565 do 675 °C. Prilikom izbora odgovarajuće temperature za popuštanje, važno je da se dobiju i tražena svojstva i zadovoljavajuća tvrdoća nakon kaljenja. Uobičajeno vrijeme popuštanja je 2 sata na zadanoj temperaturi. Masivni ili kompleksni dijelovi trebaju biti sporo zagrijavani kako bi se izbjeglo pucanje materijala. Nakon završetka ciklusa popuštanja, potrebno je podvrgnuti aluminijske bronce brzom hlađenju (kaljenje vodom), hlađenje prskanjem ili zrakom. Sporo hlađenje u području od 565 to 275 °C može uzrokovati da se zaostala popuštena martenzitna β faza raspadne, tvoreći krhki $\alpha - \beta$ eutektoid. Transformacija u navedenu eutektoidnu strukturu dovodi do niza loših svojstva. Da bi se to izbjeglo potrebno je nakon popuštanja provesti hlađenje legure na temperaturu ispod 370 °C unutar 5 minuta, te na temperaturu ispod 275 °C unutar 15 minuta. Opasnost od eutektoidne transformacije je puno manja kod nikal aluminij bronce (mogu se hladiti zrakom nakon popuštanja) [20].

3. EKSPERIMENTALNI DIO

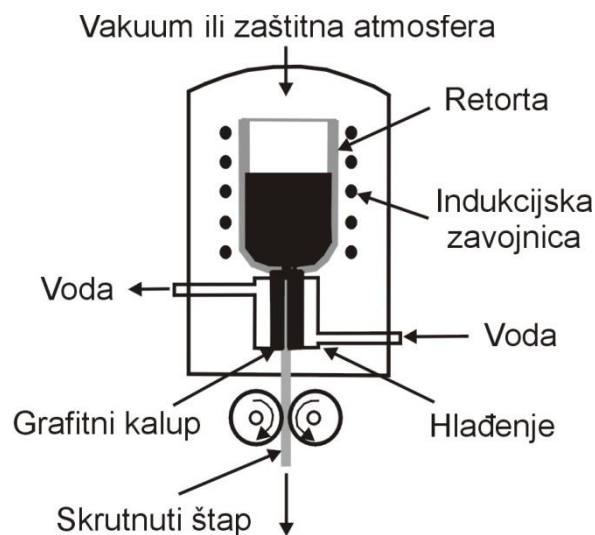
3.1. Kontinuirano lijevanje CuAlMn legure

Taljenjem čistih elemenata (99,9 % Cu, 99,8% Mn i 99,5 % Al, mas.%) u vakuum indukcijskoj peći s zaštitnom atmosferom argona pripremljena je legura CuAlMn. Najprije je proizveden ingot dimenzija $\varnothing 110 \times 180$ mm koji je pretaljen te kontinuirano lijevan. S vakuum indukcijском peći spojen je uređaj za kontinuirano vertikalno lijevanje kojim je legura kontinuirano lijevana u oblik cilindrične šipke promjera 8 mm. Kemijski sastav proizvedene CuAlMn legure naveden je u tablici 3.

Tablica 3. Kemijski sastav istraživane CuAlMn legure, mas. %

Cu [mas.]	Al [mas.]	Mn [mas.]
82,3	8,3	9,4

Na slici 17 je shematski prikazan uređaj za kontinuirano vertikalno lijevanje CuAlMn legure.



Slika 17. Shematski prikaz postrojenja za kontinuirano vertikalno lijevanje [19]

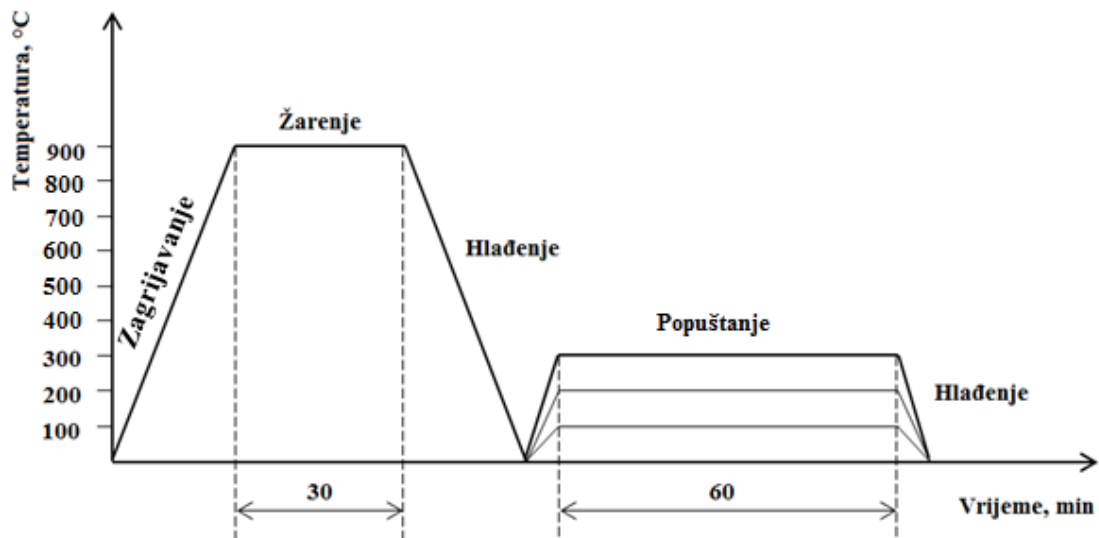
Ukupna masa taline je iznosila 13,15 kg te su iz nje proizvedene šipke iz CuAlMn legure (slika 18). Početna temperatura taljenja je bila $1250\text{ }^{\circ}\text{C}$ uz vakuum $(2 - 4) \times 10^{-1}$ mbar. Tlak zaštitne atmosfere argona je iznosio oko 500 mbar tijekom lijevanja, a brzina lijevanja je iznosila 280 mm/min.



Slika 18. Fotografija cilindričnih šipki CuAlMn legure proizvedenih kontinuiranim vertikalnim lijevanjem

3.2. Toplinska obrada

Toplinska obrada izrezanih uzoraka provedena je u elektrootpornim pećima. Uzorci su žareni na temperaturi 900 °C tijekom 30 minuta, da bi potom uslijedilo hlađenje u vodi sobne temperature. Nakon kaljenja provedeno je popuštanje uzoraka na temperaturama 100 °C, 200 °C i 300 °C. Nakon zadržavanja 60 minuta na temperaturi popuštanja provedeno je hlađenje u vodi. Na slici 19 je shematski prikazan provedeni postupak toplinske obrade CuAlMn legure.



Slika 19. Shematski prikaz provedenog postupka toplinske obrade CuAlMn legure

Na slici 20 se nalaze fotografije korištenih peći za žarenje i popuštanje te posude za hlađenje uzoraka.



a)

b)

Slika 20. Fotografija peći za žarenje (a) i peći za popuštanje s pripadajućom posudom za hlađenje (b)

3.3. Metalografska priprema uzoraka

Uzorci u obliku valjčića (\varnothing 8 mm x 10 mm) CuAlMn šipke su uloženi u vodljivu karbonsku masu Conductomet postupkom vrućeg prešanja pod visokom temperaturom i tlakom pomoću uređaja Buehler Simplimet 1000 (slika 21).



Slika 21. Fotografija uređaja Buehler Simplimet 1000 korištenog za ulaganje uzoraka u vodljivu masu

Tako uloženi uzorci su potom brušeni i polirani na uređaju Buehler „Phoenix Beta“ (slika 22 a). Brušenje se provodilo s brusnim papirima različite granulacije pri stalnom hlađenju vodom. Uzorci su brušeni od najgrublje granulacije 120 prema najfinijoj 1000. Nakon zadanog vremena brušenja uzorci su ispirani pod mlazom vode te se mijenjao brusni papir određene granulacije. Na taj način je izbjegnuto sudjelovanje neželjenih krupnijih čestica pri daljnjem brušenju sa finijom granulacijom. Napredak brušenja uzoraka se kontrolirao sa optičkim mikroskopom. Kada su risevi bili minimalni uzorci su polirani na istom uređaju no sa posebnom tkaninom – filcom (mikrovlaknima) i vodenom suspenzijom Al_2O_3 . Na taj način se mogu u potpunosti eliminirati risevi i ogrebotine po površini uzorka te se dobije zrcalan izgled površine uzorka (slika 22 b).

Nakon poliranja provedeno je nagrizanje uzoraka otopinom 2,5 g $FeCl_3$ + 48 mL metanola + 10 mL HCl u vremenu od jedne sekunde. Nagrizanje se provodilo kako bi se istaknule granice zrna, odnosno mikrostruktura nakon poliranja. U tablici 4 navedeni su parametri brušenja i poliranja uzoraka.



a)



b)

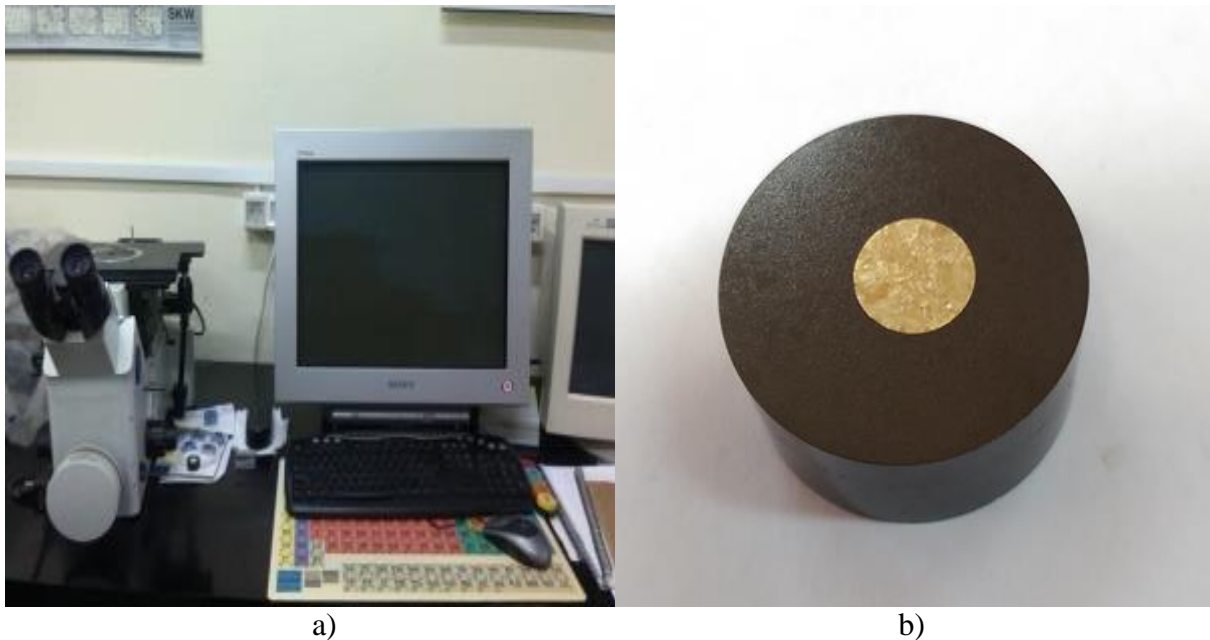
Slika 22. Fotografija uređaja za brušenje i poliranje (a) i mikroskopska provjera nagriženosti uzorka (b)

Tablica 4. Parametri brušenja i poliranja

Brušenje					
Podloga	Granulacija	Vrijeme, min	Sila, N	Brzina rotacije, okr/min	Medij
Si-C papir	120	3	5	150	Voda
	240	3			
	400	3			
	600	3			
	800	3			
	1000	3			
Poliranje					
Tkanina (filc)	mikrovlakna	12	5	150	Voda + Al ₂ O ₃

3.4. Optička mikroskopija

Pomoću optičke mikroskopije u ispitivanom materijalu možemo odrediti višefazne makroskopske i/ili polikristalne nesavršenosti. Kod optičkog mikroskopa se koriste vidljiva svjetlost i sustav leća za dobivanje uvećane slike predmeta. Maksimalno povećanje od oko 1000x mogu postići novi moderni optički mikroskopi. Digitalne kamere se trenutno koriste kod većine mikroskopa s obzirom da kamera predstavlja važan pribor pri snimanju izgleda uzorka na optičkom mikroskopa. Odbijanje svjetlosti sa površine uzorka je princip rada mikroskopa pomoću kojeg provodimo ispitivanja. U metalografiji se najčešće koristi povećanje od 300 – 800 puta. Tijekom ispitivanja s optičkim mikroskopom možemo proučavati granice faza, greške mikrostrukture, fizikalne nečistoće, faze nastale tijekom skrućivanja itd. Uzorci istraživane CuAlMn legure su snimani pri povećanjima 50x, 100x, 200x, 500x i 1000x na optičkom mikroskopu i to na dvije različite pozicije (slika 23).



Slika 23. Fotografija optičkog mikroskopa Olympus GX 51 (a) i uzorka CuAlMn legure pripremljenog za mikrostrukturnu analizu (b)

3.5. Pretražna elektronska mikroskopija

Princip rada pretražnog elektronskog mikroskopa sastoji se od skeniranja površine ispitivanog uzorka s veoma preciznim i fokusiranim snopom elektrona. U komori mikroskopa na nosaču se nalazi uzorak, a katoda smještena u emisijskoj komori predstavlja izvor elektrona. Elektrone u uzorku pobuđuje snop elektrona iz katode. Elektroni iz katode (tzv. elektronski top) se ubrzavaju na putu između katode i anode pod visokim naponom. Pomoću magnetskih leća elektroni se usmjeravaju i fokusiraju na površinu uzorka. Za vrijeme rada kolona i komora elektronskog mikroskopa se nalaze pod niskim ili visokim vakuumom [21].

Za dobivanje slike i provođenje SEM analize koriste se razni efekti nastali prilikom udara elektrona u površinu uzorka. Pretražni elektronski mikroskop može koristiti slijedeće osnovne tipove detektora:

- SE (engl. Secondary Electron) – detektor sekundarnih elektrona,
- BSE (engl. Back Scatter Electron) – detektor povratnog raspršenja,
- EDS (engl. Energy Dispersive Spectrometer) – energijsko disperzijski spektrometar.

Odbijene elektrone iz elektronskog snopa mikroskopa nastale prilikom sudara s atomskom jezgrom atoma koji grade uzorak nazivamo elektroni povratnog raspršenja ili BSE. Takve elektrone detektiramo pomoću detektora povratnog raspršenja. Mikrosnimak uzorka se pomoću BSE detektora prikazuje u nijansama sive boje koje odgovaraju atomskim težinama atoma koji izgrađuju uzorak [21].

Izbijene elektrone iz elektronskog omotača atoma uzorka nastale u trenutku sudara snopa elektrona i uzorka nazivamo sekundarni elektroni ili SE. SE detektor je posebno pogodan za proučavanje morfologije s obzirom da prikazuje površinu uzorka u velikoj rezoluciji. Nakon izbijanja elektrona iz elektronskog omotača atoma ostaje vakantno odnosno prazno mjesto. Navedeno prazno mjesto se zatim popuni elektronom iz druge elektronske ljuske više energije. Pri tom se emitira jedan kvant energije ili X-zraka prilikom skoka elektrona. Za svaki kemijski element je karakteristična energija ovako nastalog zračenja te EDS detektor detektira ovu vrstu zračenja. Na temelju X zraka koje emitira uzorak pod elektronskim snopom mikroskopa možemo odrediti kemijski sastav uzorka pomoću EDS detektora [21]. Karakterizacija mikrostrukture istraživane CuAlMn legure provedena je pri različitim povećanjima od 500 do 5000x (na dvije pozicije) na pretražnom elektronskom mikroskopu TESCAN VEGA 5136 MM (slika 24). Na istom mikroskopu je provedena i fraktografska analiza prijelomnih površina nakon ispitivanja mehaničkih svojstava.



Slika 24. Fotografija pretražnog elektronskog mikroskopa TESCAN VEGA 5136 MM

3.6. Ispitivanje mehaničkih svojstava

Mehanička svojstva uzoraka su određena statičko vlačnim pokusom na kidalici Zwick 50 kN, brzinom 3 mm/min (slika 25a). Statički vlačni pokus služi za ispitivanje elastičnog i plastičnog ponašanja materijala u uvjetima jednoosnog statičkog vlačnog napreznja. Statičkim vlačnim pokusom se utvrđuju osnovna mehanička svojstva, kao što su: granica razvlačenja, vlačna čvrstoća, modul elastičnosti, istezanje, suženje itd. Vlačni pokus se provodi uređajima (kidalice) na kojima se ispitni uzorak kontinuirano vlačno opterećuje sve do loma. Dimenzije epruvete (npr. duljina, promjer) se mjere prije i poslije ispitivanja na kidalici. Pri ispitivanju se kontinuirano mjere sila i produljenje ispitnog uzorka te se pisačem grafički registrira dijagram *sila – produljenje*. Nakon mjerenja proračunavaju se vrijednosti napreznja i deformacije. Na slici 25b je prikazana fotografija epruvete okruglog poprečnog presjeka CuAlMn legure postavljene u “čeljusti“ kidalice te nakon loma na kidalici (slika 25c).



a)



b)

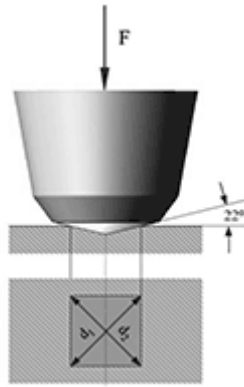


c)

Slika 25. Fotografija kidalice Zwick 50 kN (a), epruvete za ispitivanje postavljene u “čeljusti” kidalice (b) i epruvete nakon kidanja (c)

3.7. Mjerenje tvrdoće

Metoda mjerenja tvrdoće po Vickersu (HV) je jedna od najčešće korištenih metoda za ispitivanje tvrdoće. Vickersovom metodom je moguće mjeriti i najtvrdje materijale. Kod ove metode mjerenje tvrdoće nije ovisno o primijenjenoj sili. Kod Vickersove metode se kao penetrator primjenjuju najtvrdji materijali – dijamant, i to u obliku jednostrane četverostrane piramide s kutom između stranica od 136° . Ovakav kut nije odabran slučajno, već zbog činjenice da se utiskivanjem penetratora s tim kutom dobivaju vrijednosti tvrdoće neovisne o primijenjenoj sili. To je vrlo važno jer se zbog toga tvrdoća mekih i tvrdih materijala može mjeriti primjenom iste sile, kao što se i tvrdoća istog materijala može mjeriti s različitim opterećenjima. Utiskivanjem penetratora u materijalu ostaje otisak oblika piramide (slika 26).



Slika 26. Shematski prikaz dijamanalnog penetratora u obliku piramide (Vickersova metoda) [22]

U okviru ovog diplomskog rada tvrdoća uzoraka je mjerena na pet mjesta Vickersovom metodom (HV 10). Na slici 27 je prikazana fotografija korištenog tvrdomjera Leica.

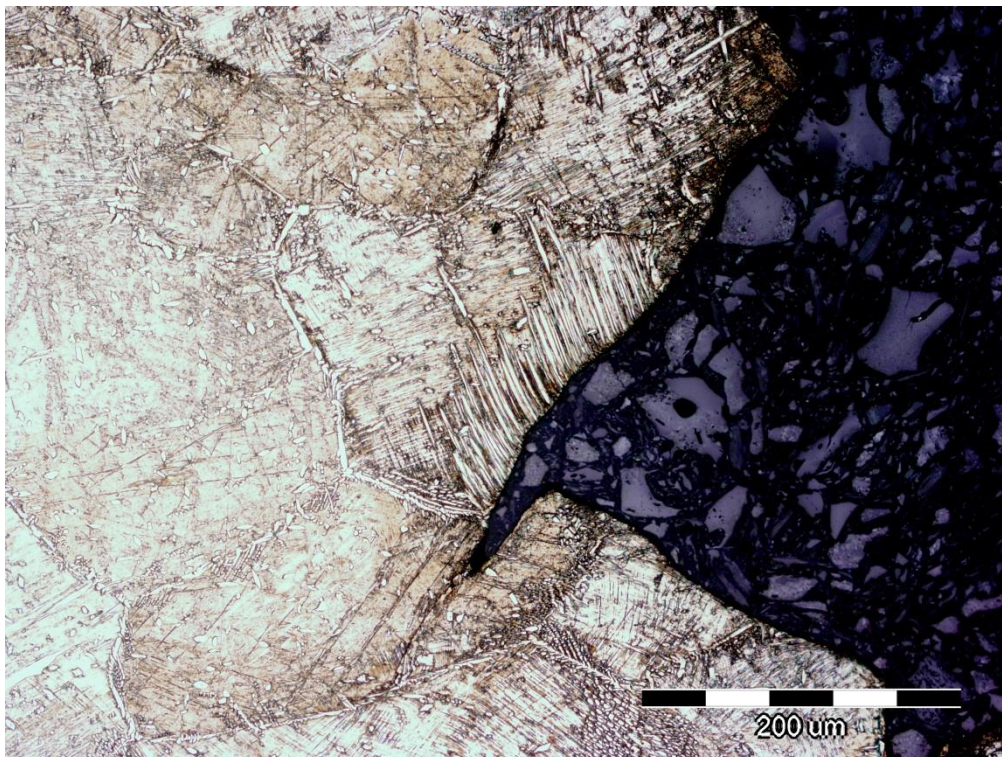


Slika 27. Fotografije tvrdomjera Leica korištenog za ispitivanje tvrdoće

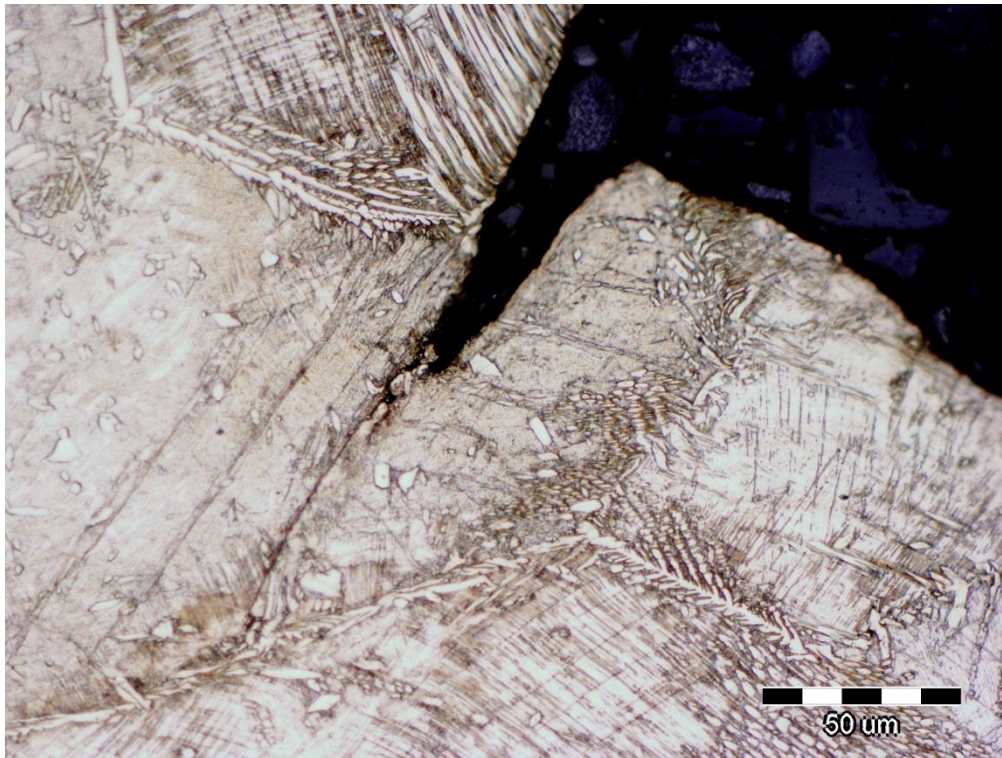
4. REZULTATI I RASPRAVA

4.1. Utjecaj toplinske obrade na mikrostrukturu CuAlMn legure

Na slikama 28 – 37 prikazane su optičke mikrofotografije CuAlMn legure u lijevanom, kaljenom i popuštenom stanju. Može se uočiti da su granice zrna jasno vidljive optičkom mikroskopijom (slika 29). Veličina zrna CuAlMn legure nakon kaljenja (slika 31a) je puno veća naspram veličine zrna lijevanog uzorka (slika 29a). Nakon kontinuiranog lijevanja primjećena je mjestimična prisutnost martenzitne faze (slike 28 i 29). Na temperaturi betatizacije (900 °C) CuAlMn legura u mikrostrukturi ima prisutnu β fazu sa bcc kristalnom strukturom. Nakon žarenja na 900 °C i kaljenja u vodi na sobnoj temperaturi postoji β' martenzit i β faza (slike 31a i 41). Može se pretpostaviti da s brzim hlađenjem u vodi CuAlMn legura prolazi slijedeće mehanizme prijelaza $\beta(A2) \rightarrow \beta_2(B2) \rightarrow \beta_1(L2_1)$ te zatim slijedi martenzitna transformacija $\beta_1(L2) \rightarrow \beta'$. Iz područja stabilne β faze nastaje martenzitna faza ispod M_s temperature tijekom brzog hlađenja. Snimljene mikrofotografije pokazuju oblik zrna i pločice martenzita (slike 28 – 37). Zrna su uglavnom jasno vidljiva te pločice martenzita imaju različite orijentacije u različita zrna. Igličasti oblik martenzita je najčešće uočen optičkom i SEM mikrofotografijom (slike 28 – 49). Također je mjestimično primjećen martenzit u obliku slova V na pojedinim uzorcima. Riječ je o tipičnoj “zig – zag“ morfologiji martenzita, koja je karakteristična za β' martenzit kod legura s prisjetljivosti oblika.

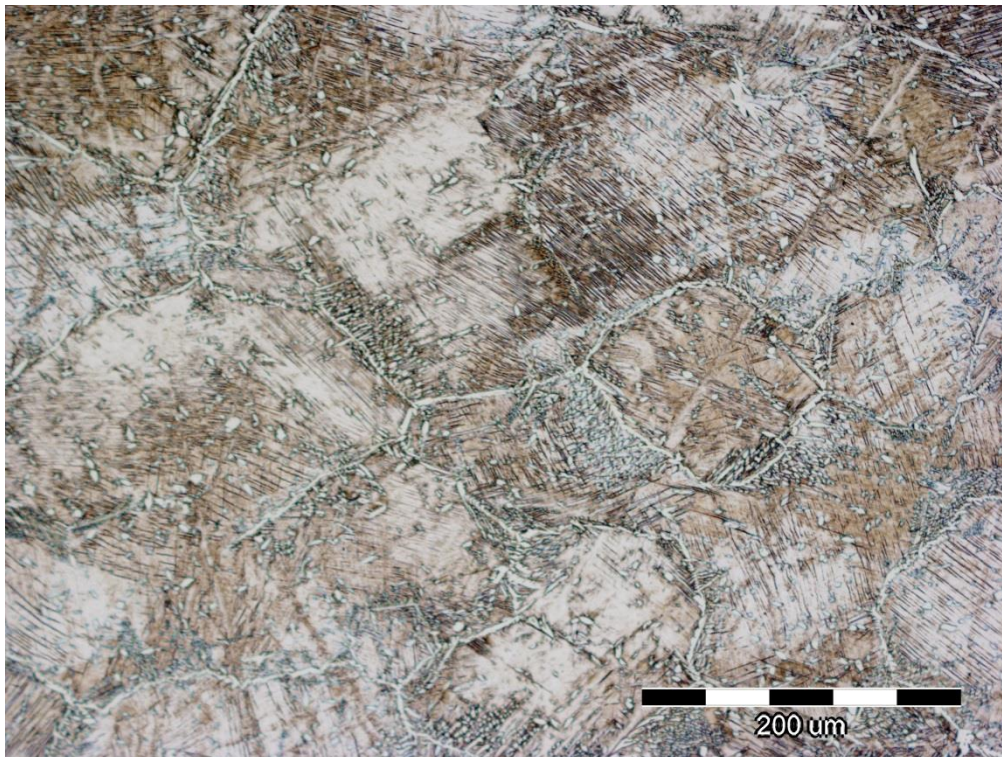


a)

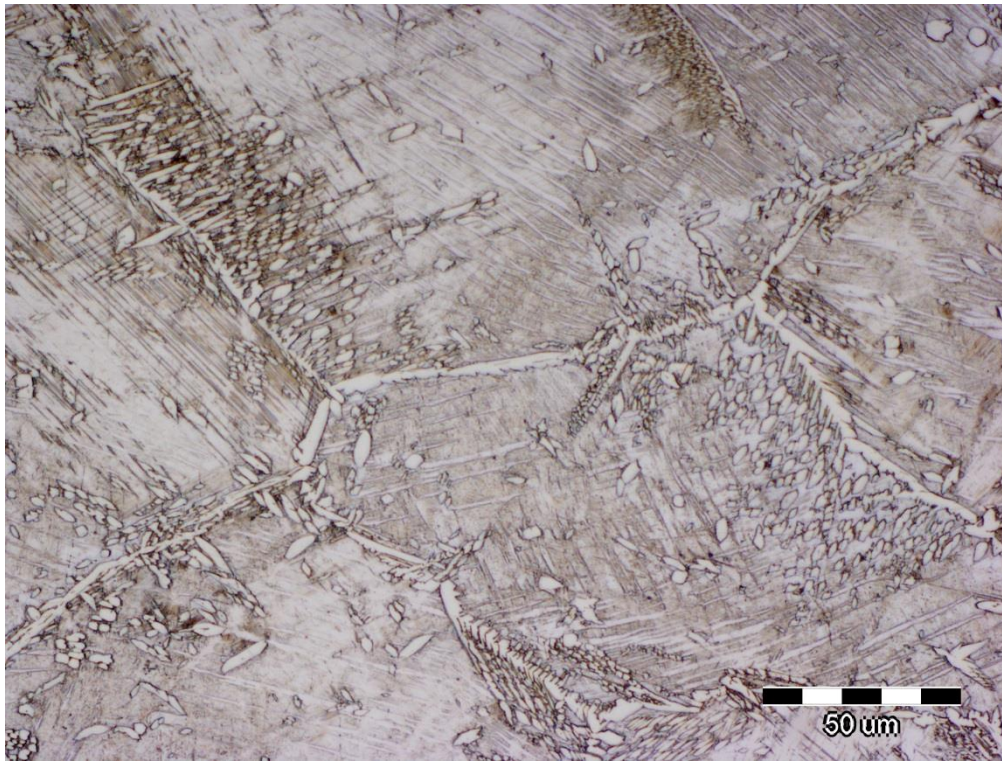


b)

Slika 28. Optičke mikrofotografije CuAlMn legure u lijevanom stanju pri povećanjima 200x (a) i 500x (b), pozicija 1 (uz rub uzorka)

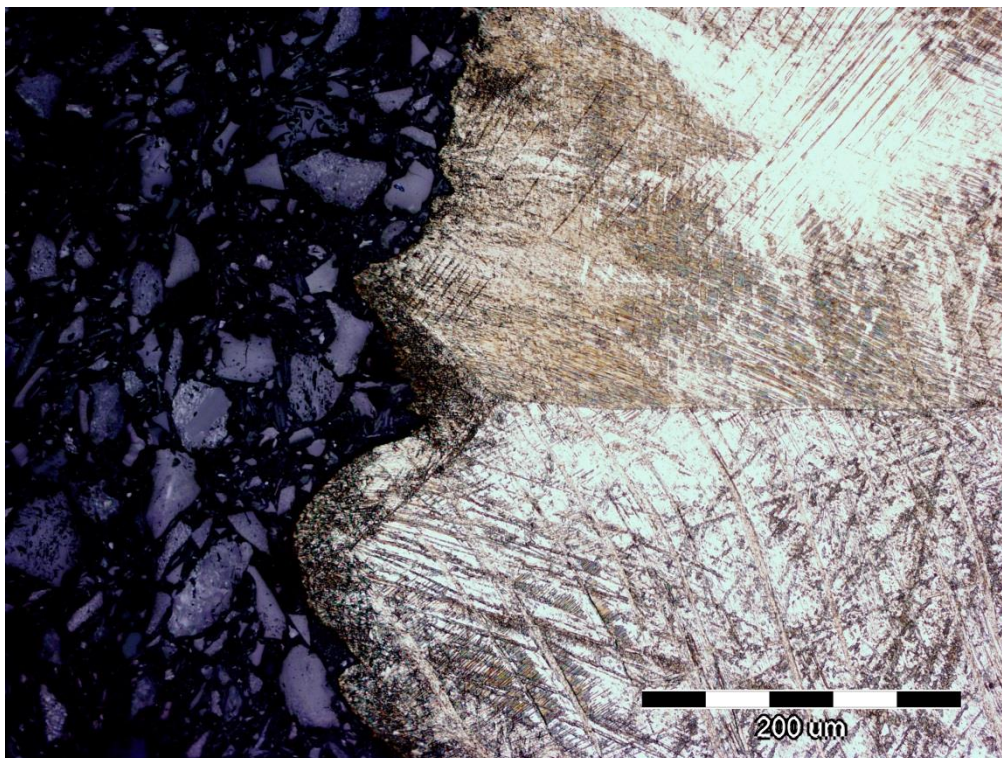


a)

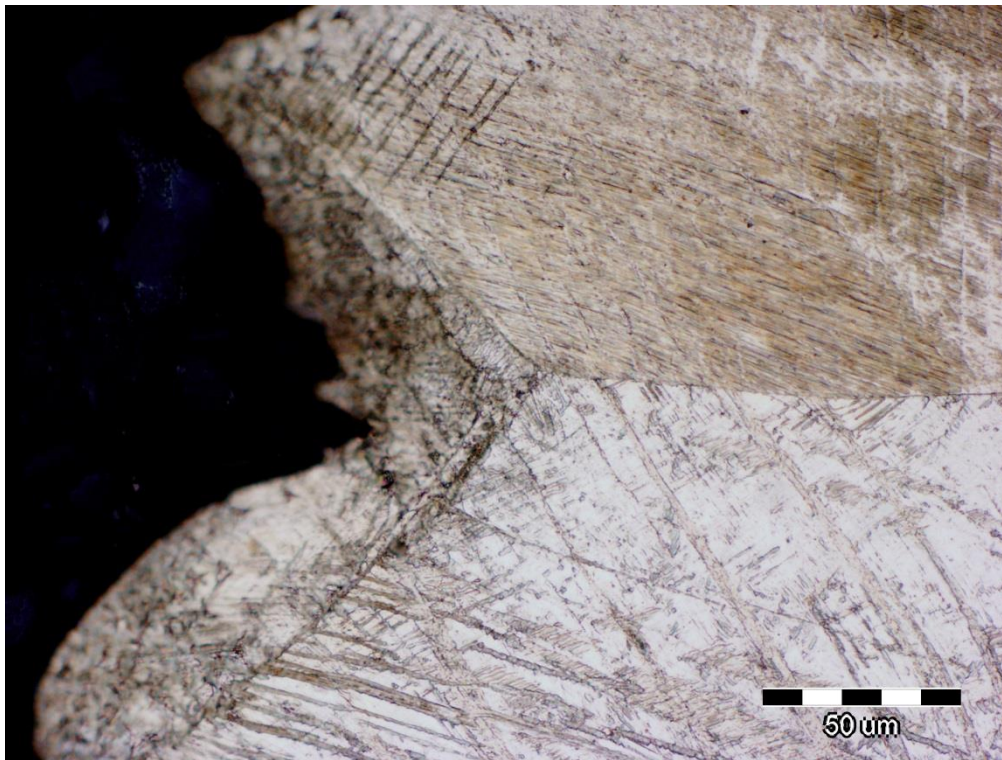


b)

Slika 29. Optičke mikrofotografije CuAlMn legure u lijevanom stanju pri povećanjima 200x (a) i 500x (b), pozicija 2 (sredina uzorka)

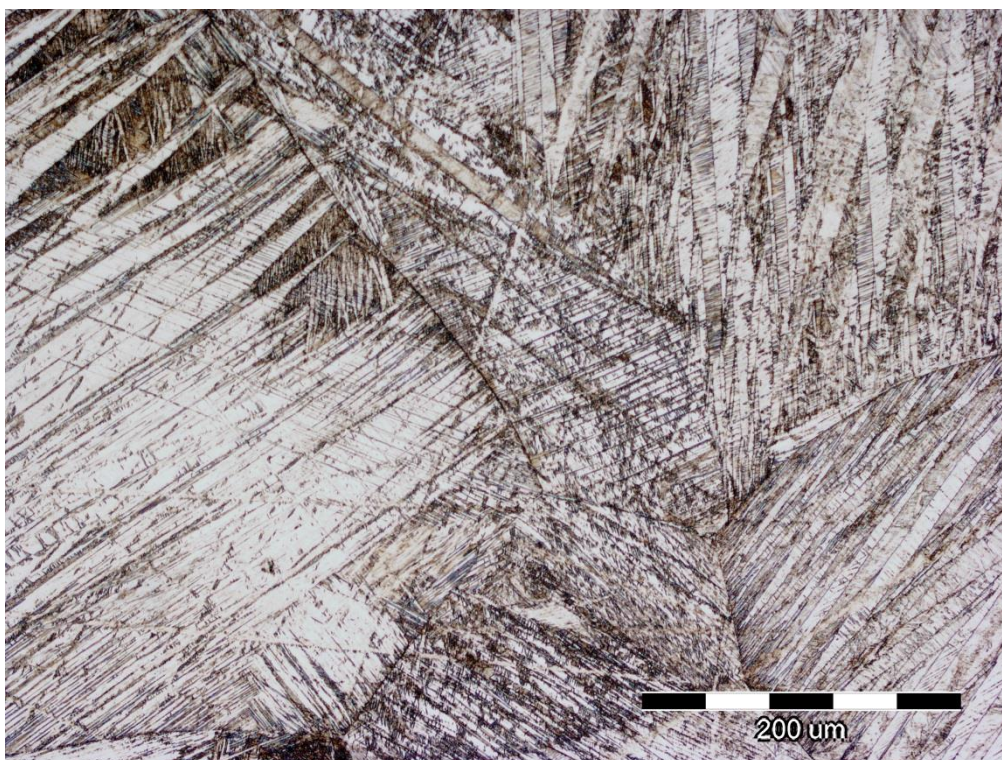


a)

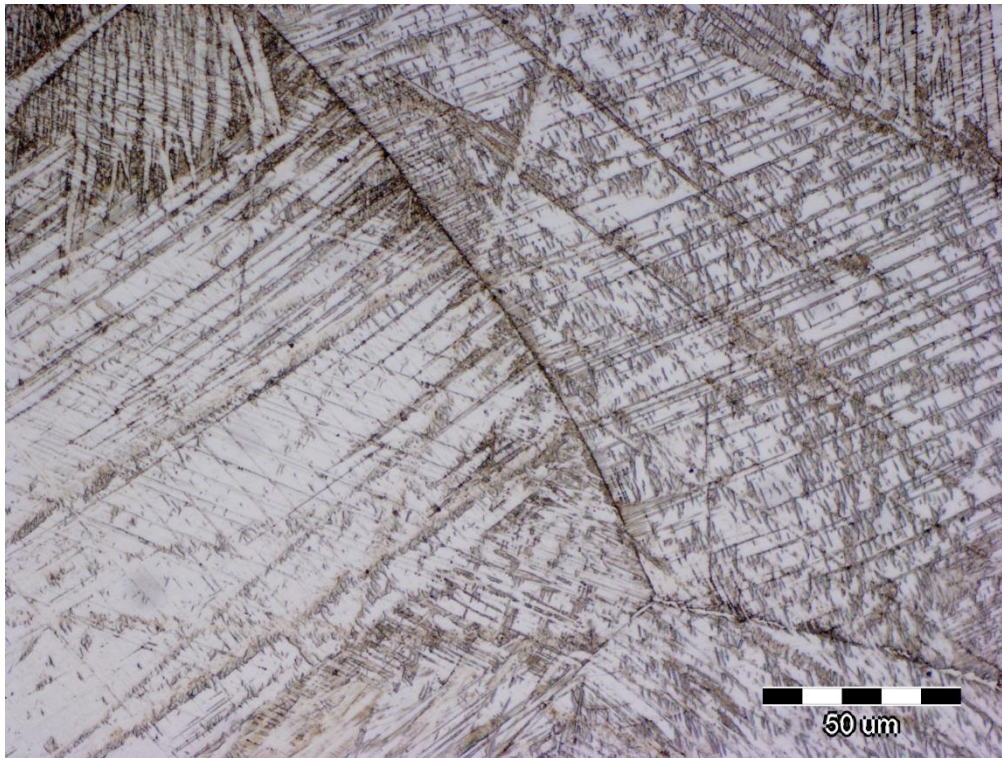


b)

Slika 30. Optičke mikrofotografije CuAlMn legure u kaljenom stanju pri povećanjima 200x (a) i 500x (b), pozicija 1 (uz rub uzorka)

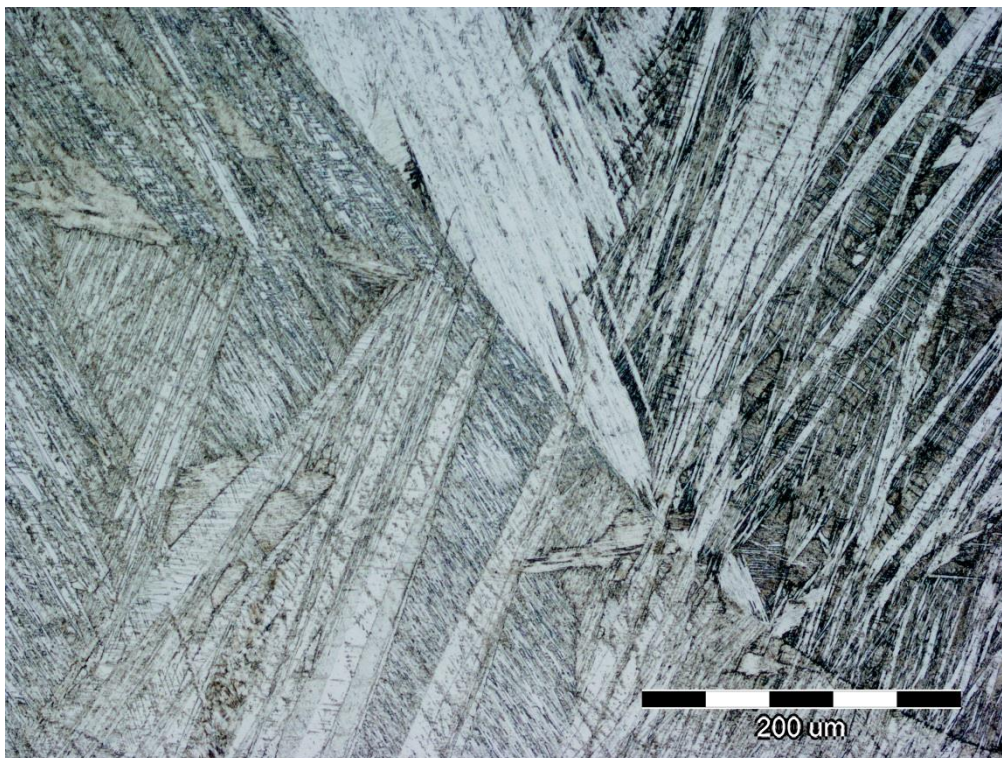


a)

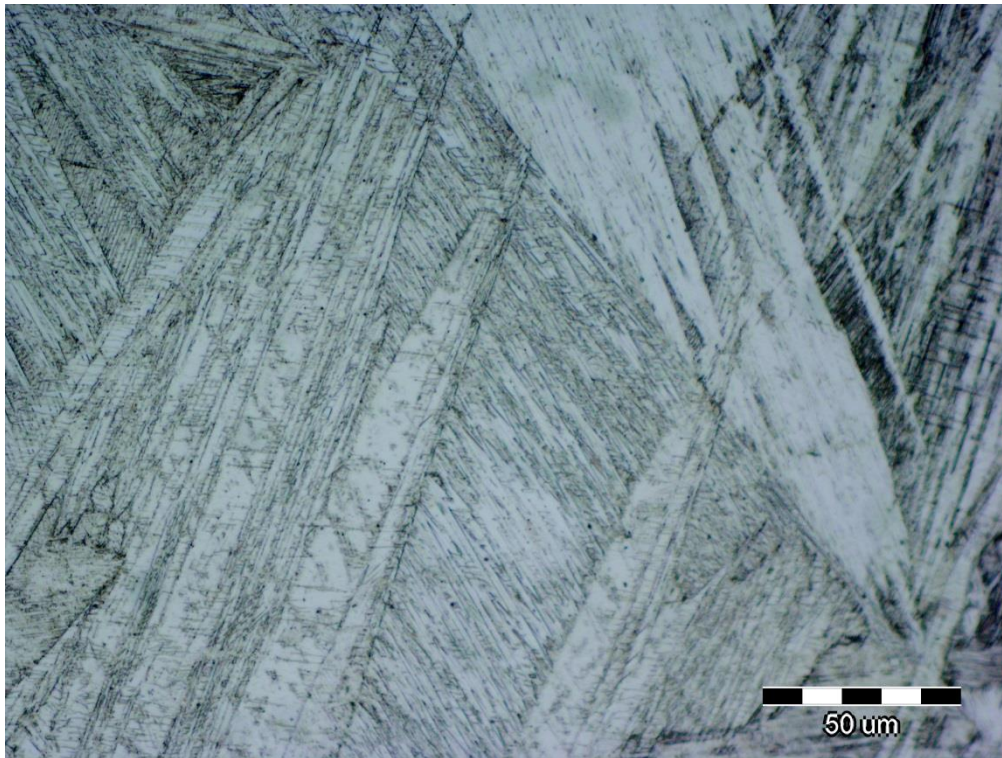


b)

Slika 31. Optičke mikrofotografije CuAlMn legure u kaljenom stanju pri povećanjima 200x (a) i 500x (b), pozicija 2 (sredina uzorka)

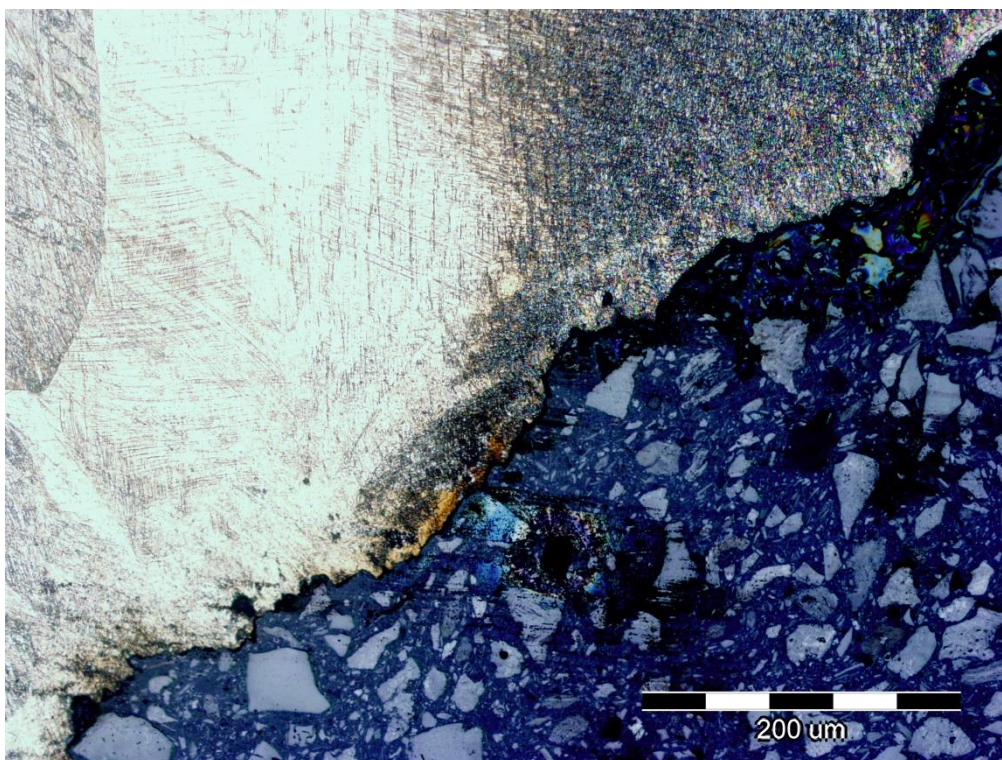


a)

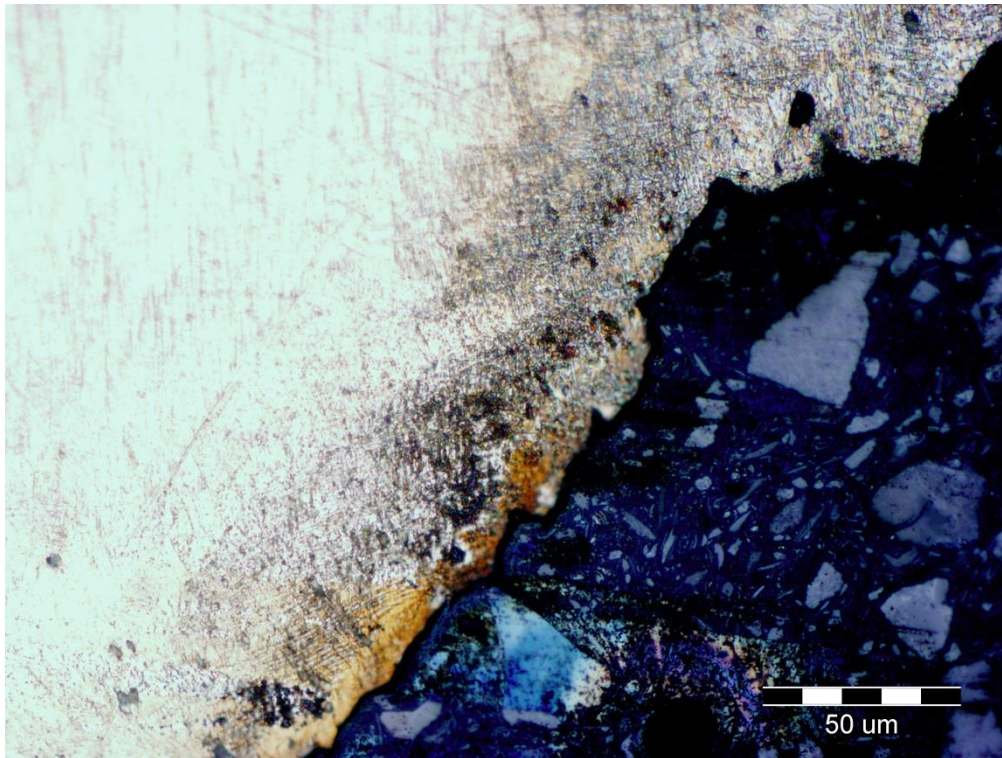


b)

Slika 32. Optičke mikrofotografije CuAlMn legure popuštene 100 °C/60'/H₂O; pri povećanjima 200x (a) i 500x (b), pozicija 1 (sredina uzorka)

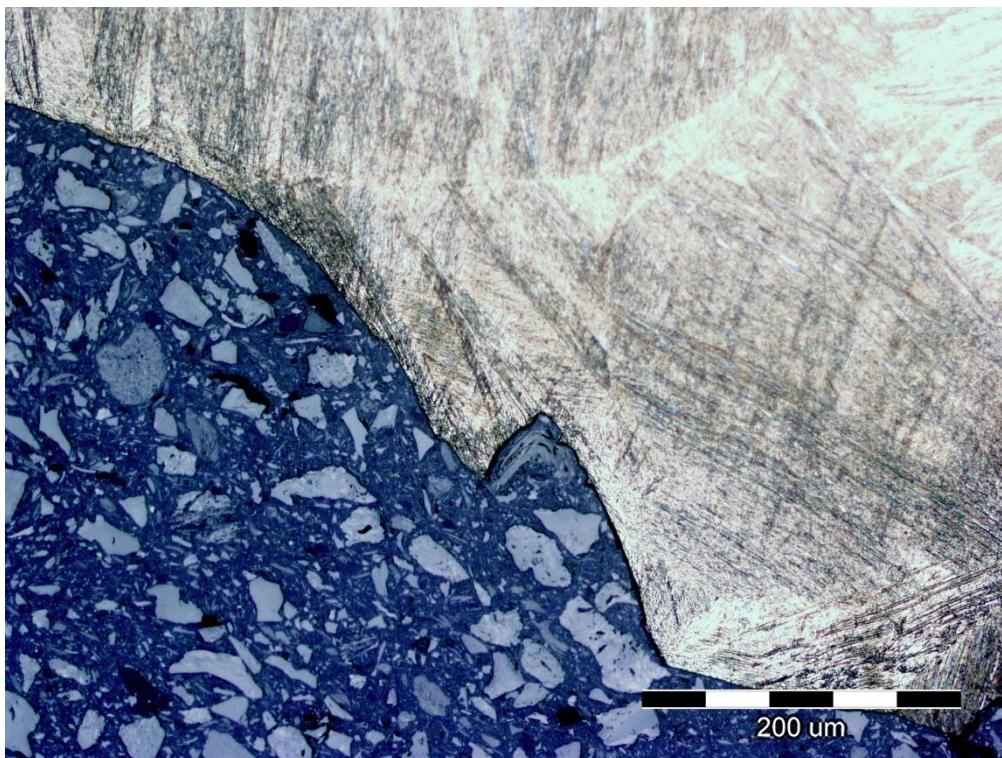


a)

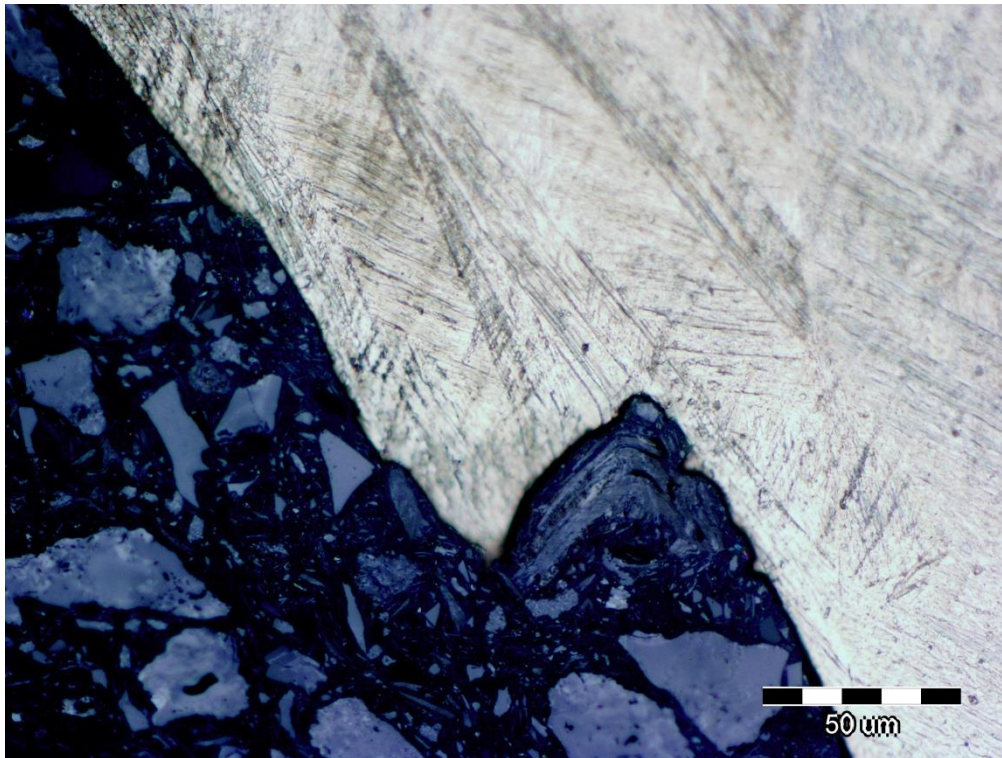


b)

Slika 33. Optičke mikrofotografije CuAlMn legure popuštene 100 °C/60'/H₂O; pri povećanjima 200x (a) i 500x (b), pozicija 2 (uz rub uzorka)

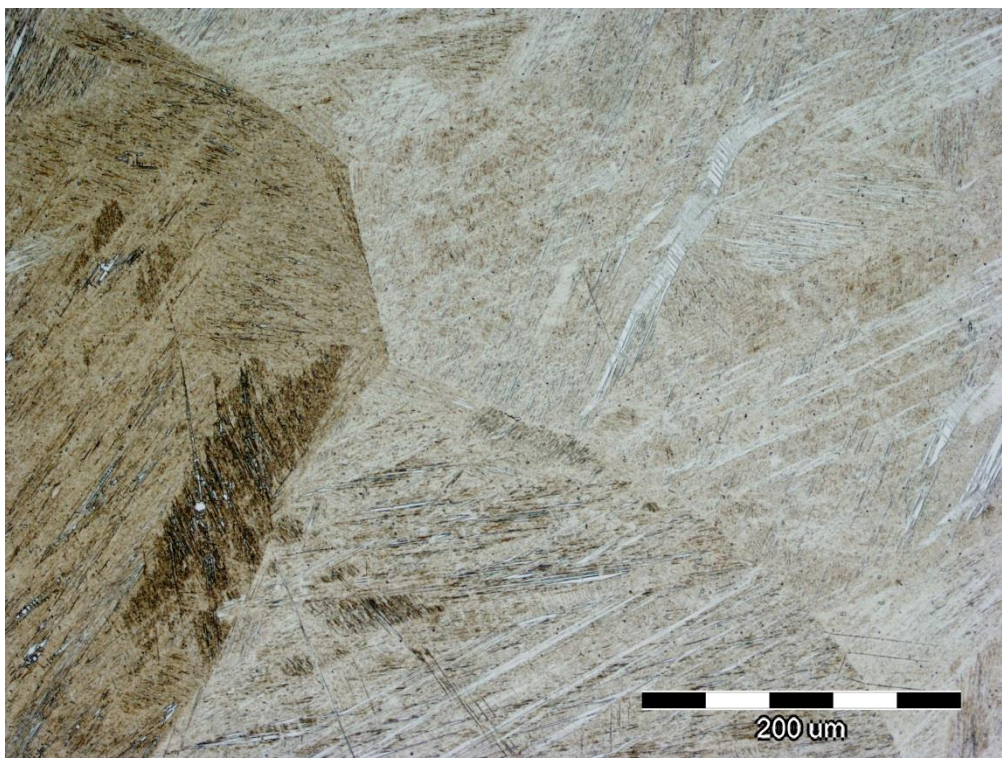


a)

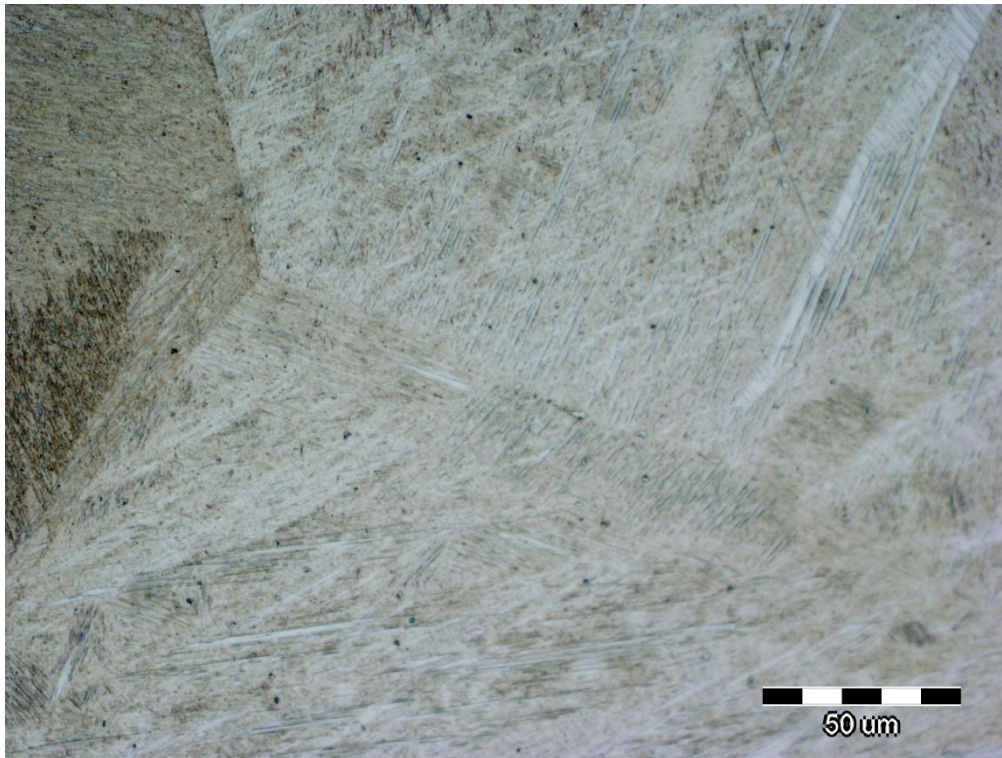


b)

Slika 34. Optičke mikrofotografije CuAlMn legure popuštene 200 °C/60'/H₂O; pri povećanjima 200x (a) i 500x (b), pozicija 1 (uz rub uzorka)

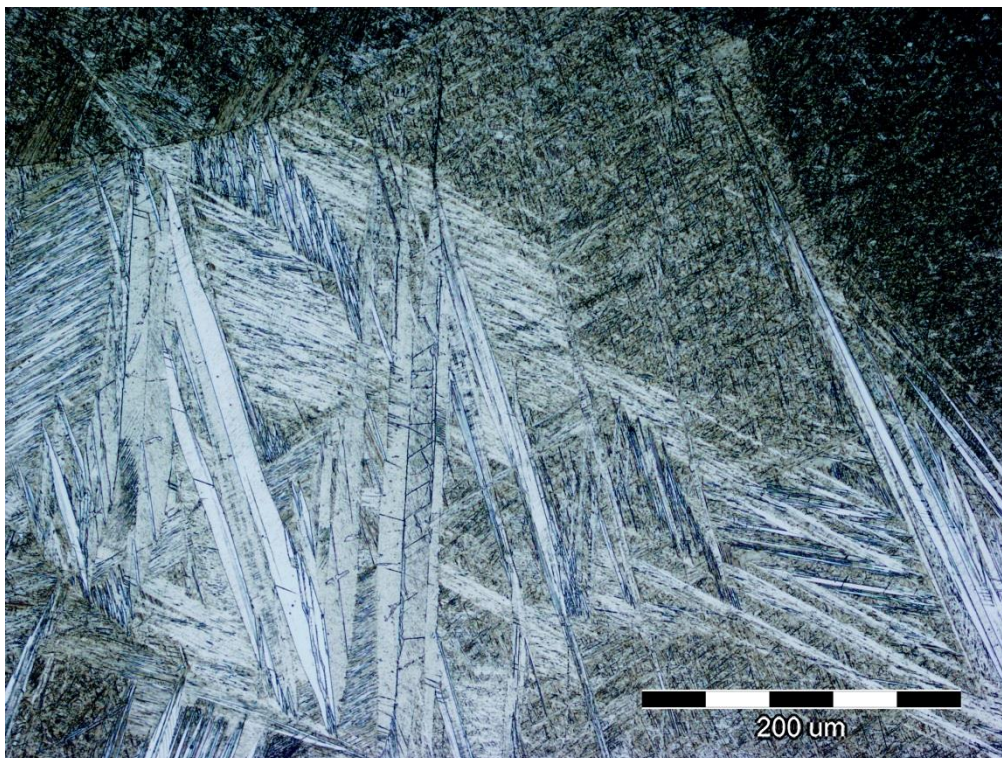


a)

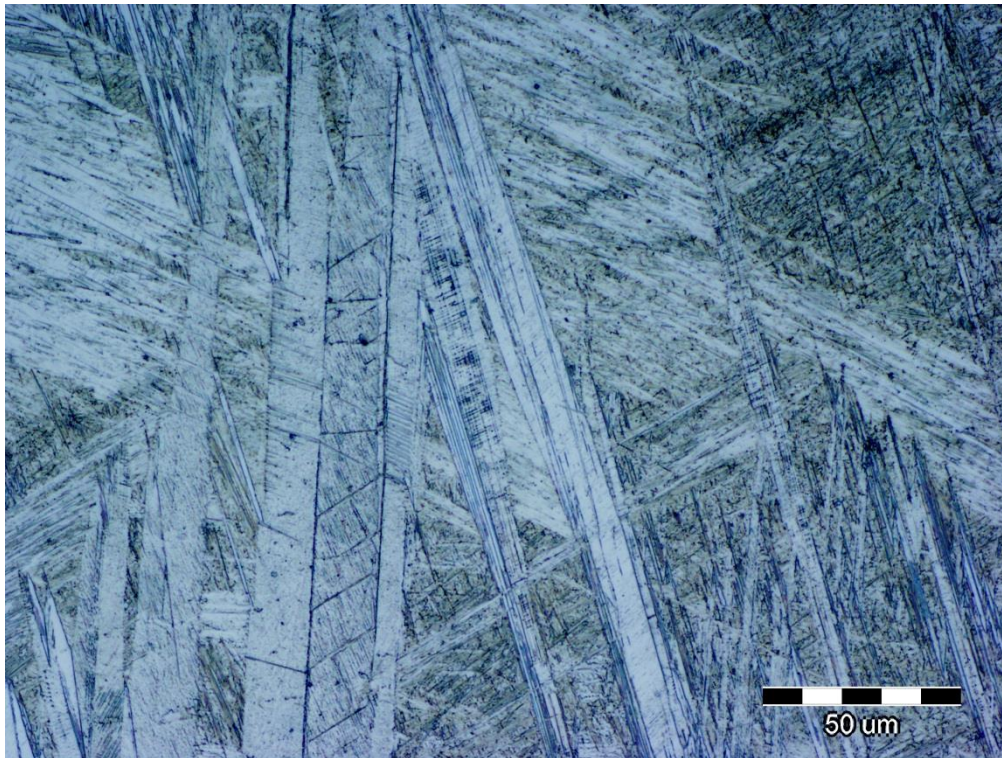


b)

Slika 35. Optičke mikrofotografije CuAlMn legure popuštene 200 °C/60'/H₂O; pri povećanjima 200x (a) i 500x (b), pozicija 2 (sredina uzorka)

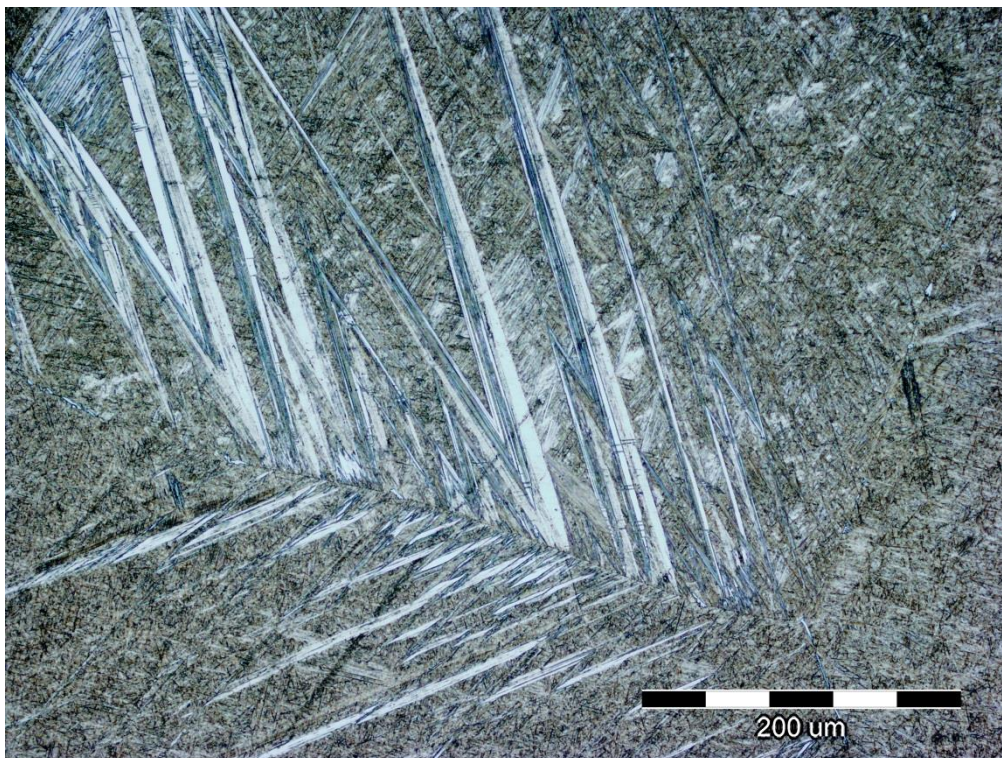


a)

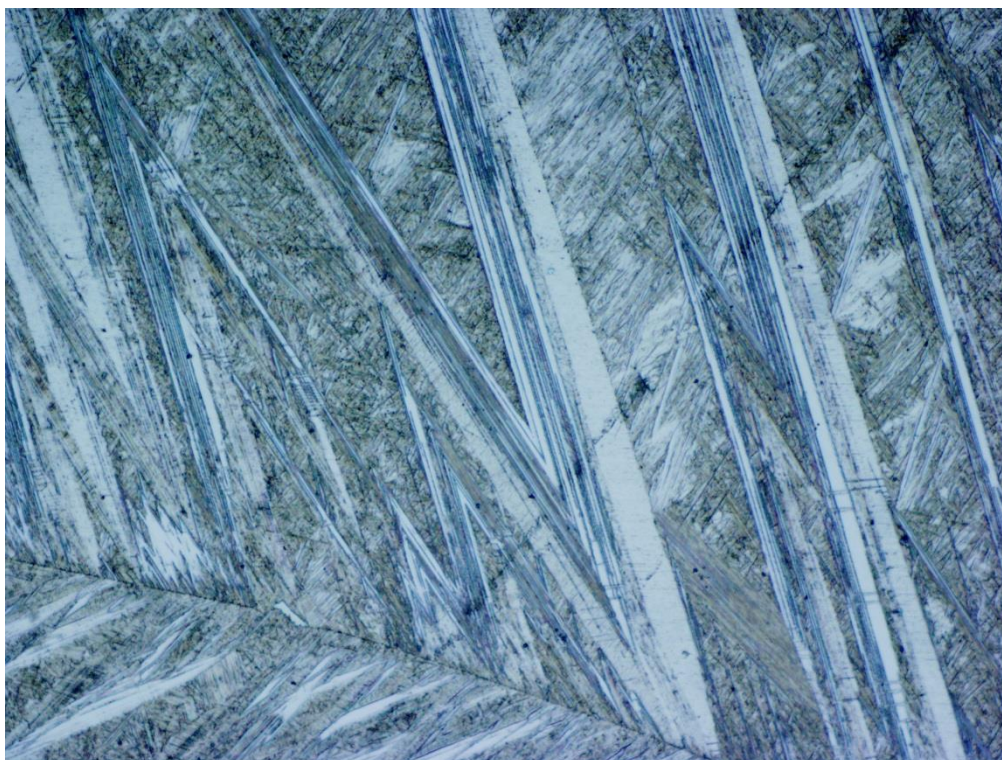


b)

Slika 36. Optičke mikrofotografije CuAlMn legure popuštene 300 °C/60'/H₂O; pri povećanjima 200x (a) i 500x (b), pozicija 1 (sredina uzorka)



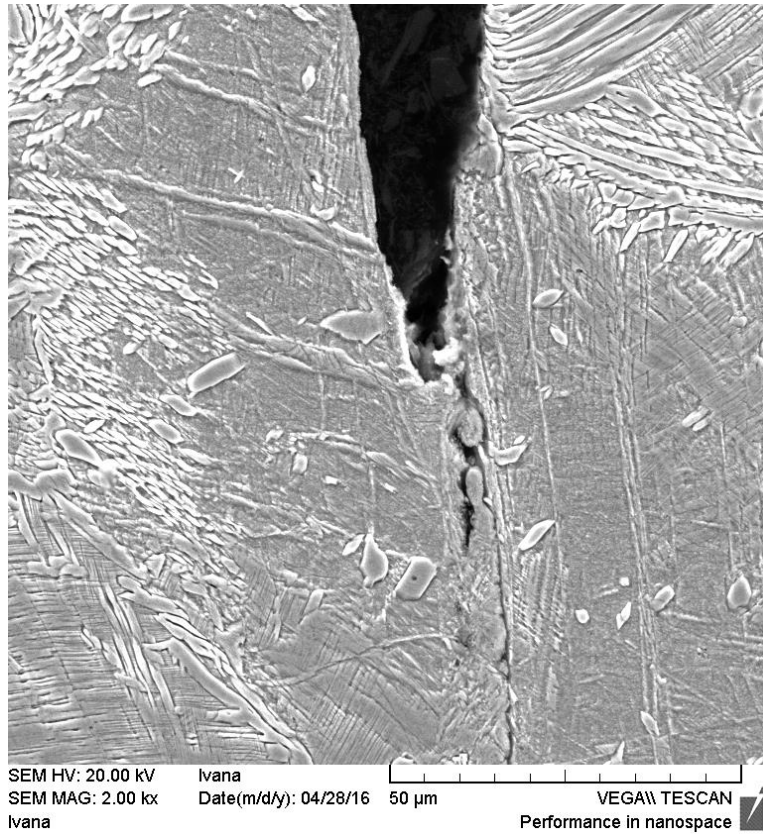
a)



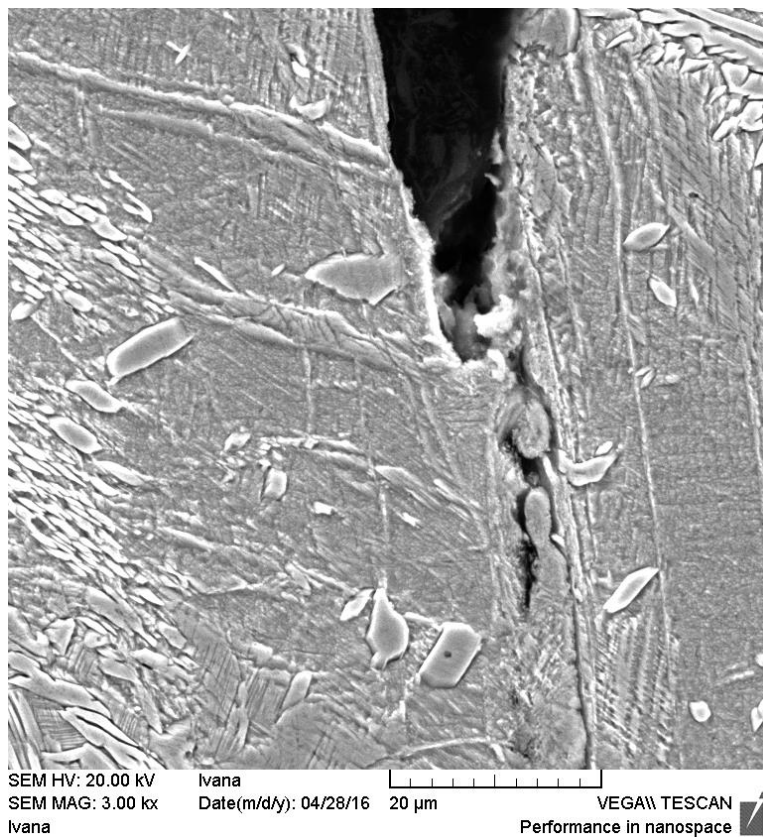
b)

Slika 37. Optičke mikrofotografije CuAlMn legure popuštene 300 °C/60'/H₂O; pri povećanjima 200x (a) i 500x (b), pozicija 2 (sredina uzorka)

Detaljnije pojašnjenje mikrostrukturnih promjena nastalih uslijed toplinske obrade može se izvesti analizom SEM mikrofotografija i EDS rezultata. Na slikama 38 – 49 su prikazani rezultati SEM i EDS analize CuAlMn legure u lijevanom, kaljenom i popuštenom stanju. Kemijski sastav dobiven EDS analizom odabranih mjesta na uzorcima CuAlMn legure prije i nakon toplinske obrade naveden je u tablicama 5 – 9. SEM mikrofotografija s EDS spektrom lijevane CuAlMn legure prikazana je na slici 40. Navedena SEM mikrofotografija prikazuje prisutnost martenzita u mikrostrukтури te njegovu morfologiju (pozicija 1) i netransformirane čestice α – faze (pozicija 2 i 3). U tablici 5 su navedeni rezultati EDS analize CuAlMn legure u lijevanom stanju. Dakle, može se zaključiti da je SEM i EDS analiza utvrdila pojavu mikrostrukturnih promjena nakon popuštanja, koje optičkom mikroskopijom nisu uočene. Također, zamijećena je pojava precipitacije čestica vrlo sitne sekundarne faze (slike 48 i 49). EDS analiza navedenih čestica je pokazala viši sadržaj Cu i niži Al u odnosu na metalnu osnovu (tablice 5 i 9). Kainuma i sur. [23] u svom radu sugeriraju da u niskotemperaturnom području (< 400 °C) u CuAlMn legurama može nastati stabilna Cu₃Mn₂Al faza. Nasuprot tome, Stanciu i sur. [24] navode da u CuAlMn legurama s visokim sadržajem aluminija (>20 %) nastaje Cu₃Al faza.

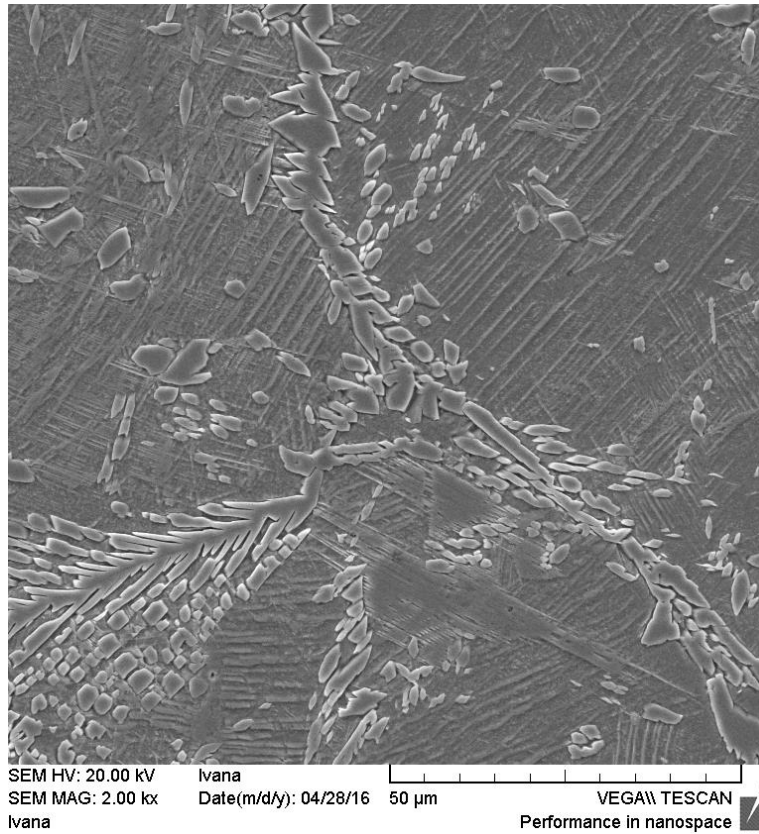


a)

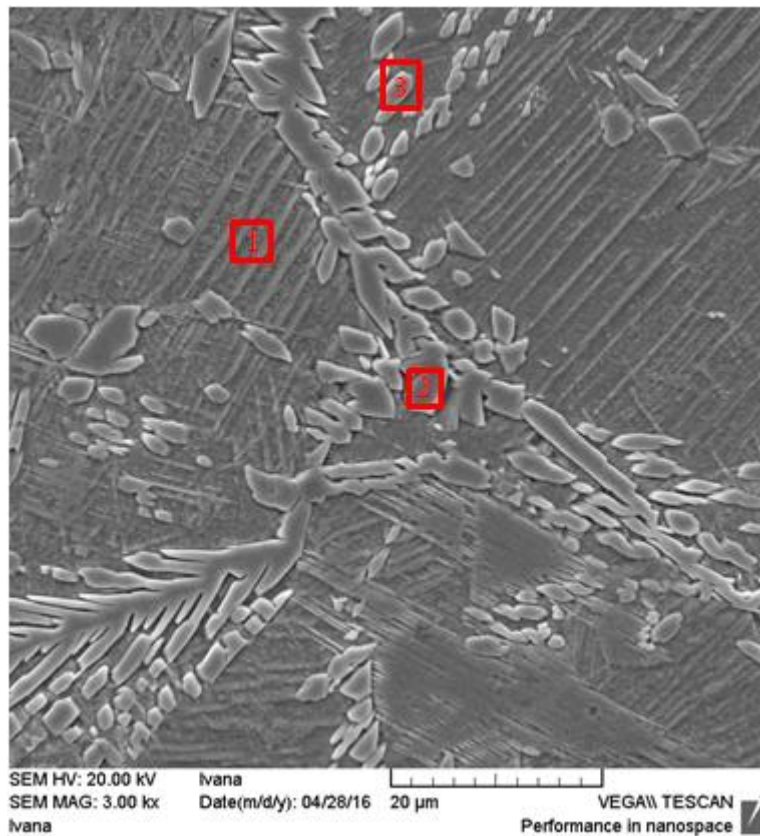


b)

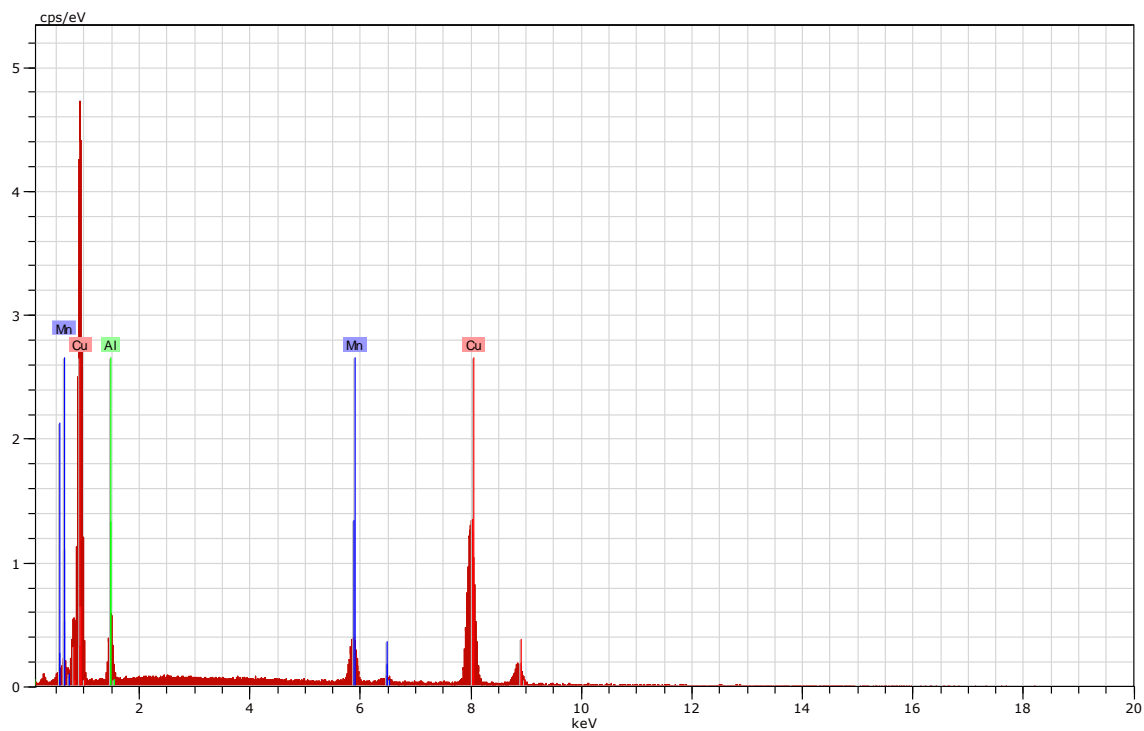
Slika 38. SEM mikrofotografije CuAlMn legure u lijevanom stanju, pozicija 1



Slika 39. SEM mikrofotografija CuAlMn legure u lijevanom stanju, pozicija 2



a)

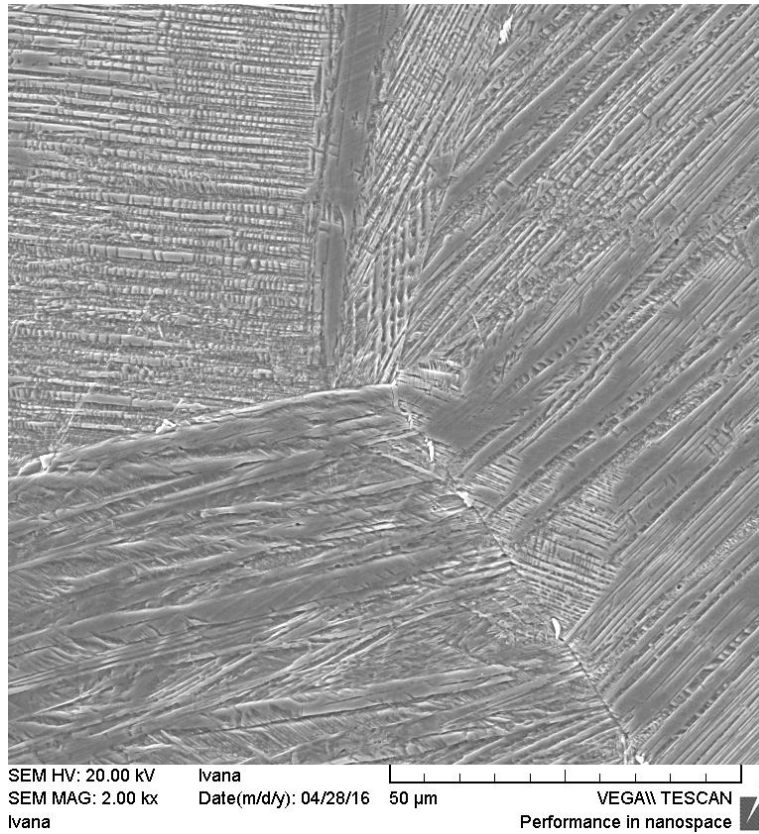


c)

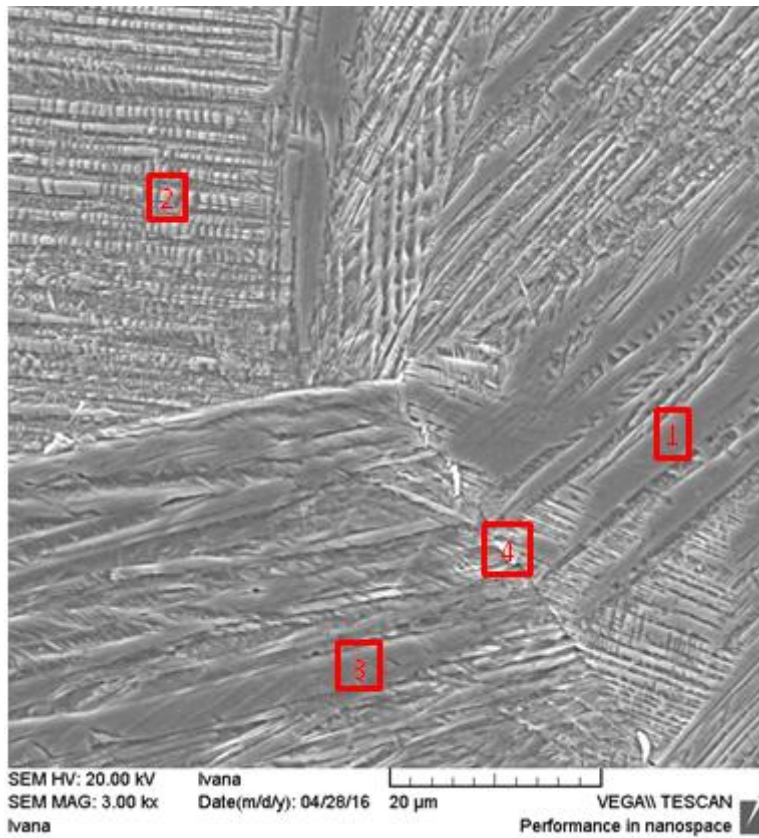
Slika 40. SEM mikrofotografija (a) i energetska disperzijski spektar (b) CuAlMn legure u lijevanom stanju

Tablica 5. Kemijski sastav CuAlMn legure u lijevanom stanju, mas. %

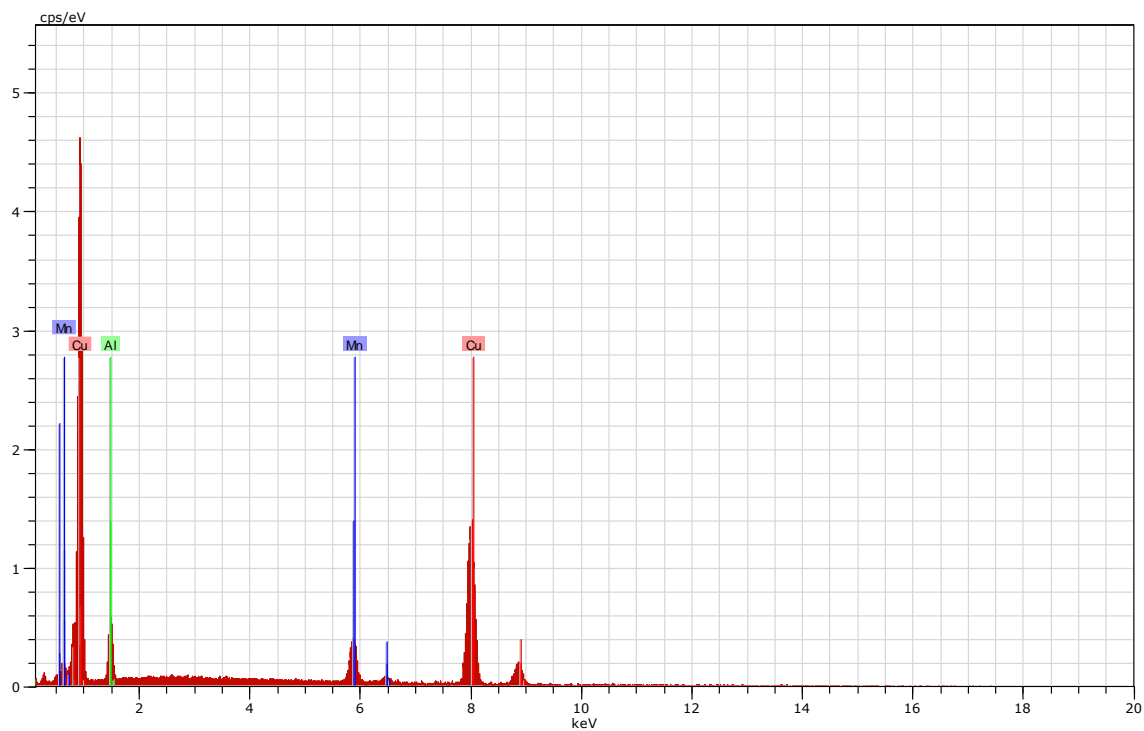
Pozicija označena na slici 40	Kemijski sastav, mas. %		
	Cu	Al	Mn
1	83,77	6,92	9,31
2	83,98	6,33	9,69
3	83,33	6,70	9,96



Slika 41. SEM mikrofotografija CuAlMn legure u kaljenom stanju, pozicija 1



a)

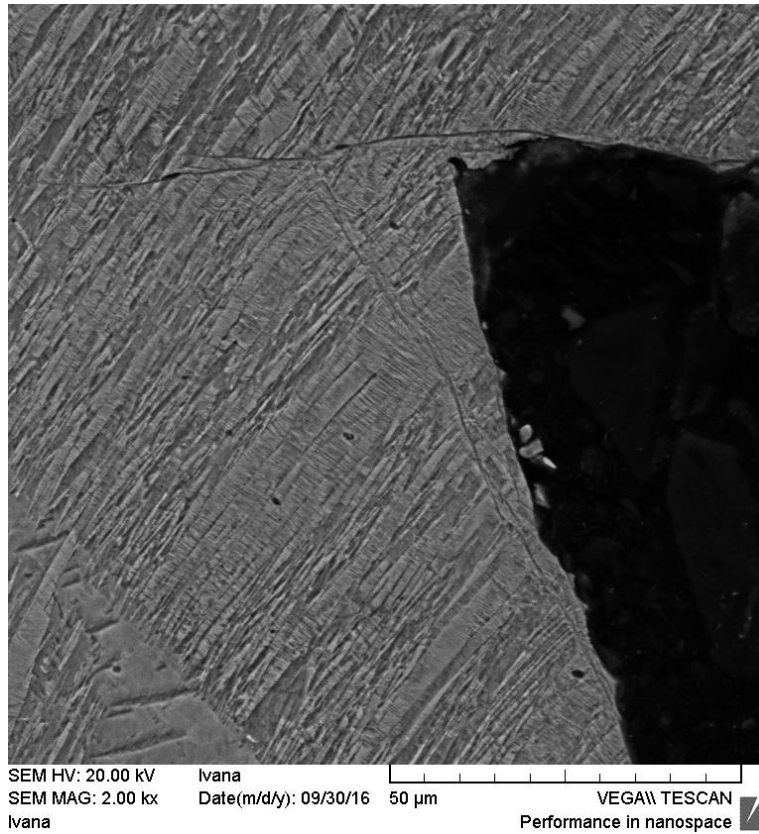


b)

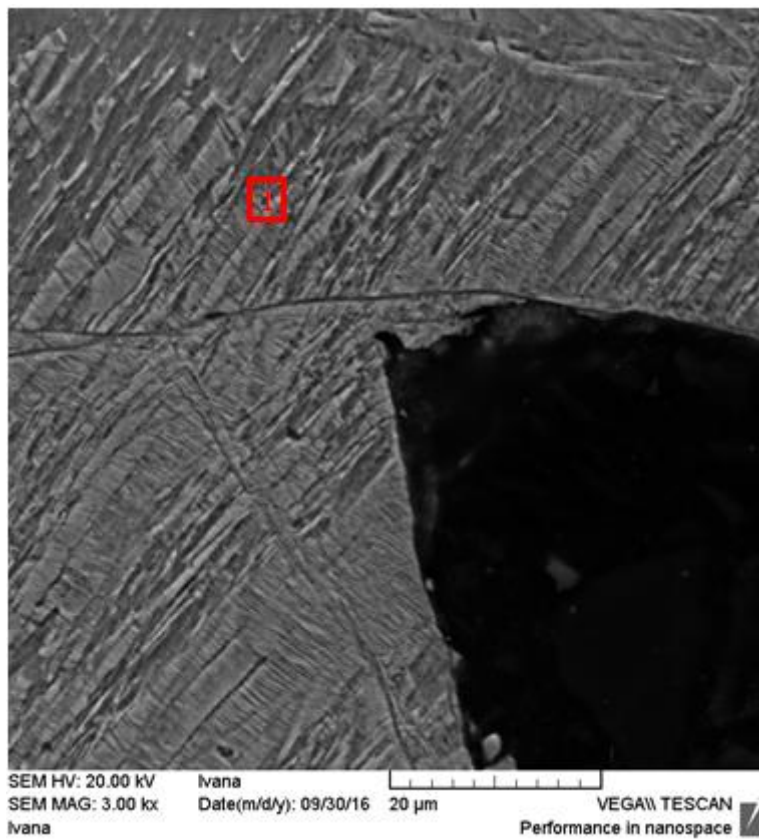
Slika 42. SEM mikrofotografija (a) i energetska disperzijski spektar (b) CuAlMn legure u kaljenom stanju

Tablica 6. Kemijski sastav CuAlMn legure u kaljenom stanju, mas. %

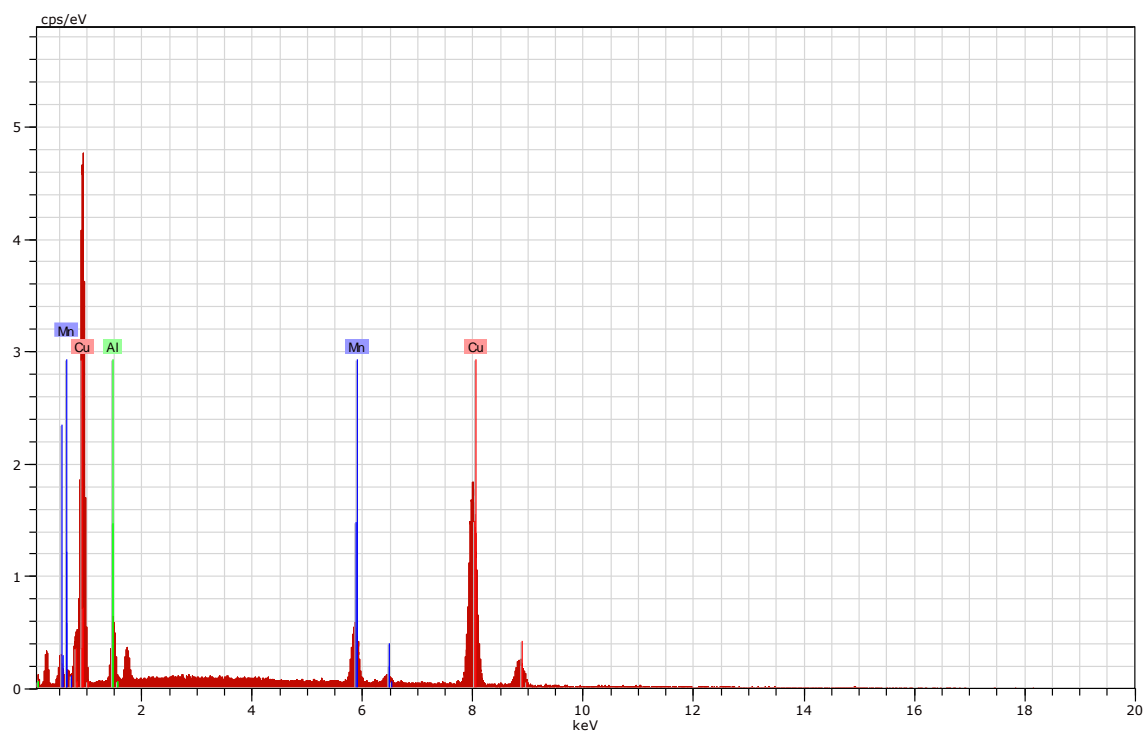
Pozicija označena na slici 42	Kemijski sastav, mas. %		
	Cu	Al	Mn
1	83,92	6,66	9,42
2	82,41	8,48	9,11
3	83,73	6,90	9,37
4	83,80	6,56	9,64



Slika 43. SEM mikrofotografija CuAlMn legure popuštene 100 °C/60'/H₂O; pozicija 1



a)



b)

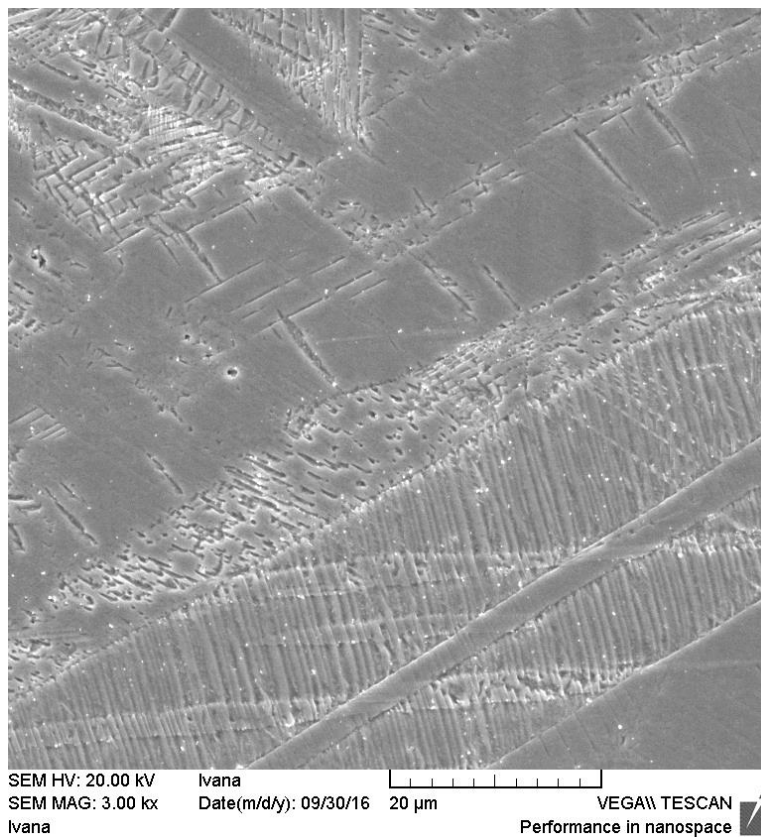
Slika 44. SEM mikrofotografija (a) i energetsko disperzijski spektar (b) CuAlMn legure popuštene 100 °C/60'/H₂O

Tablica 7. Kemijski sastav CuAlMn legure popuštene 100 °C/60'/H₂O, mas. %

Pozicija označena na slici 44	Kemijski sastav, mas. %		
	Cu	Al	Mn
1	84,08	6,19	9,73

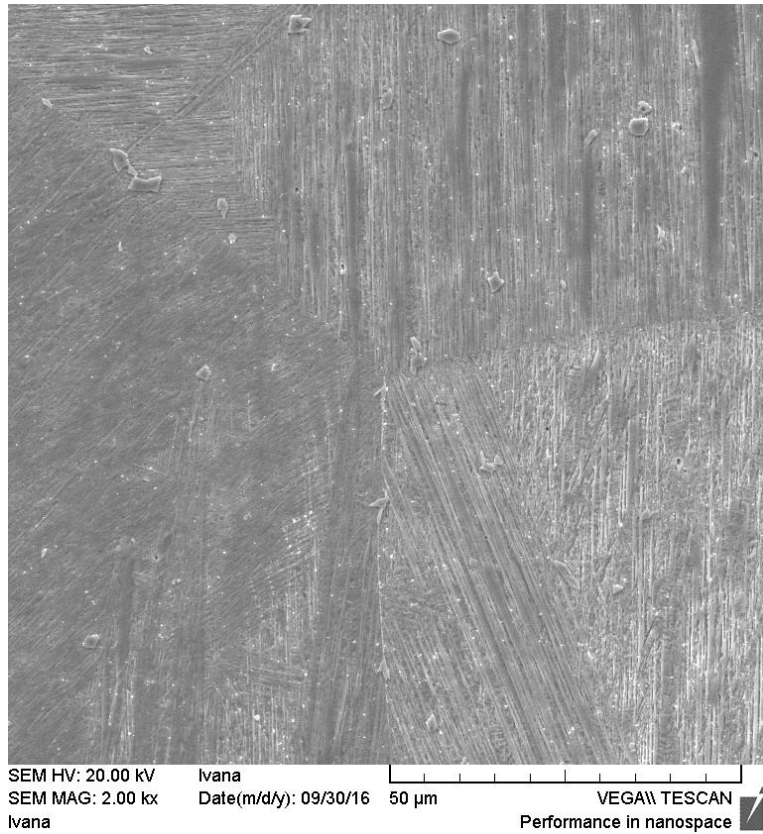


a)

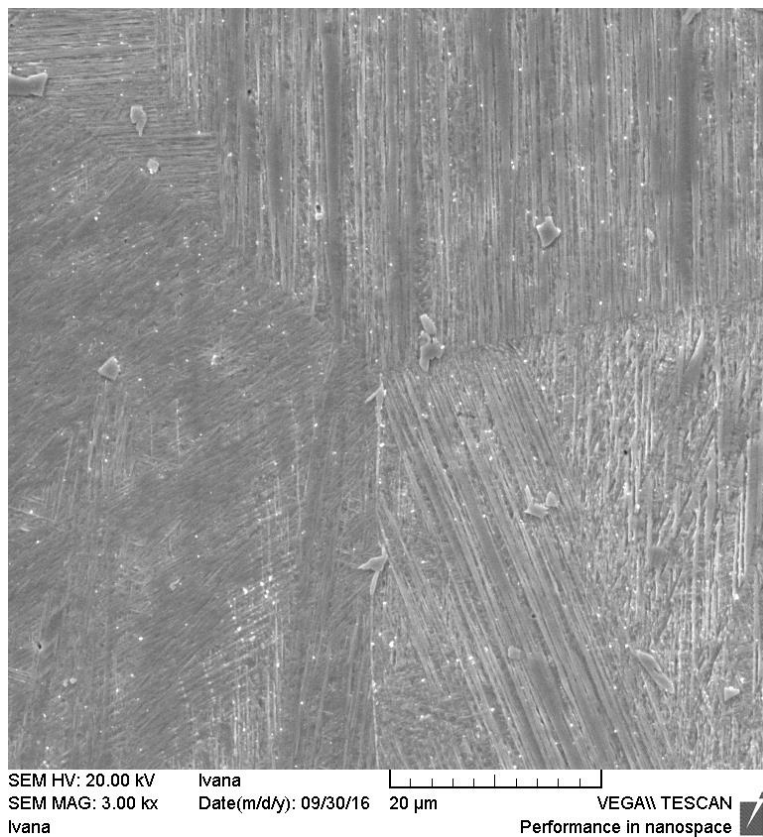


b)

Slika 45. SEM mikrofotografije CuAlMn legure popuštene 100 °C/60'/H₂O; pozicija 2

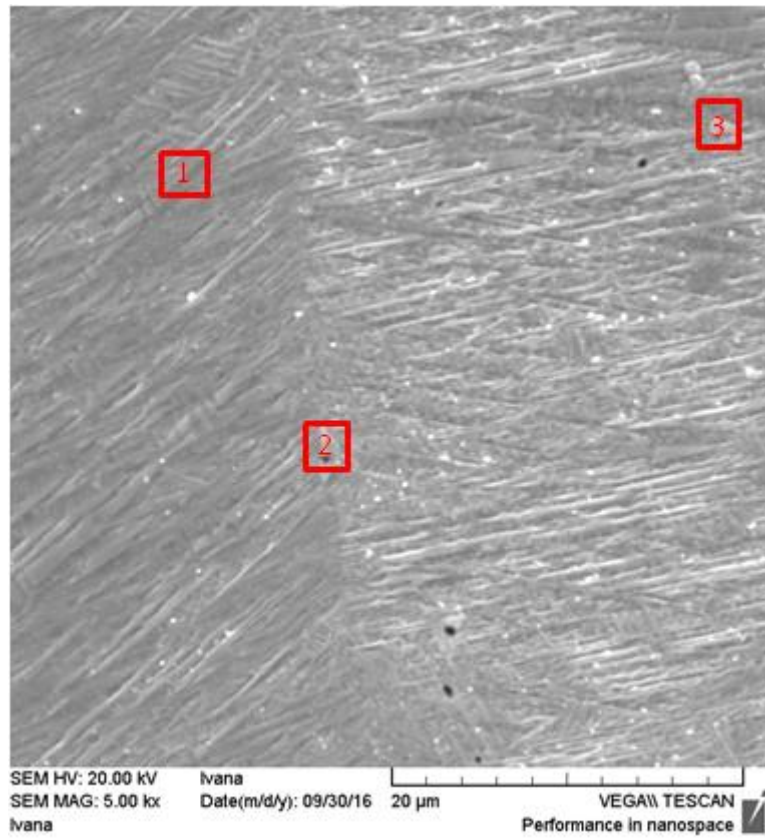


a)

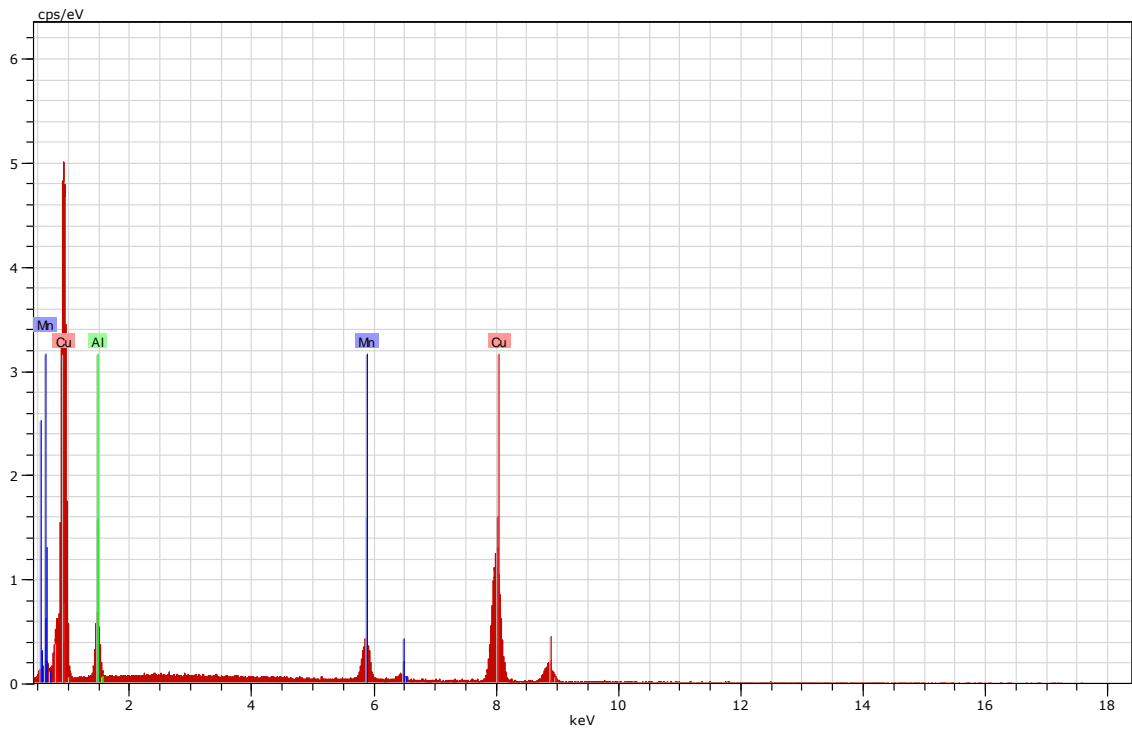


b)

Slika 46. SEM mikrofotografije CuAlMn legure popuštene 200 °C/60'/H₂O; pozicija 1



a)

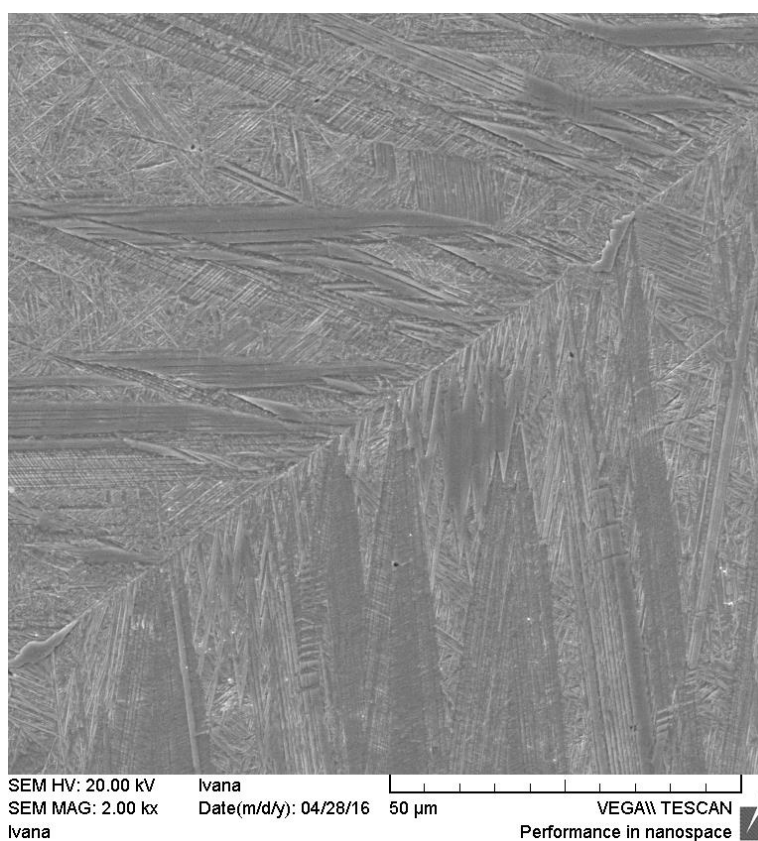


b)

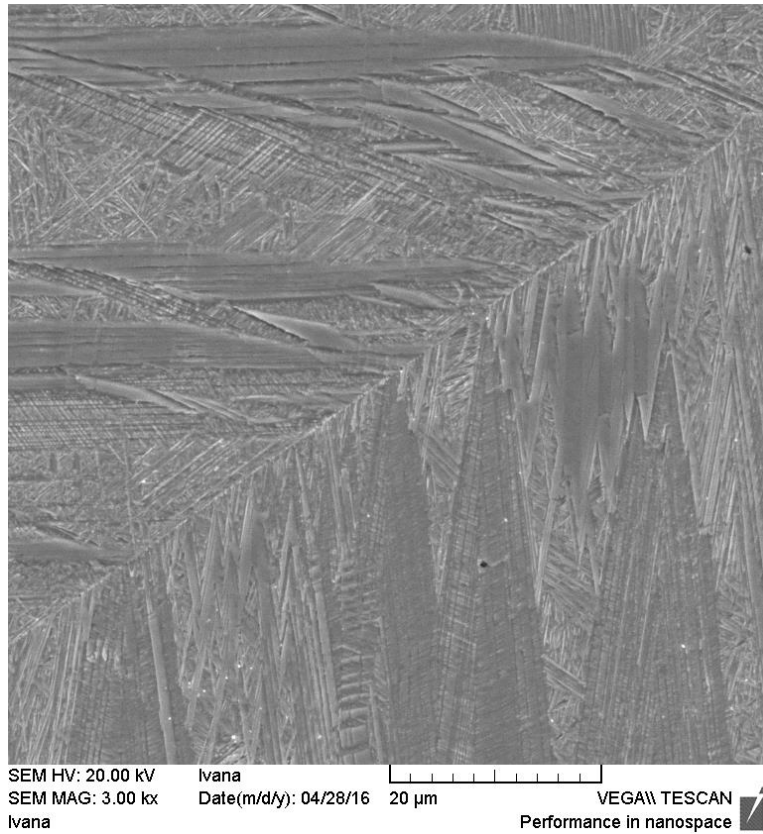
Slika 47. SEM mikrofotografija (a) i energetska disperzijski spektar (b) CuAlMn legure popuštene 200 °C/60'/H₂O

Tablica 8. Kemijski sastav CuAlMn legure popuštene 200 °C/60'/H₂O, mas. %

Pozicija označena na slici 47	Kemijski sastav, mas. %		
	Cu	Al	Mn
1	82,67	7,96	9,36
2	83,82	6,93	9,25
3	84,53	5,74	9,73

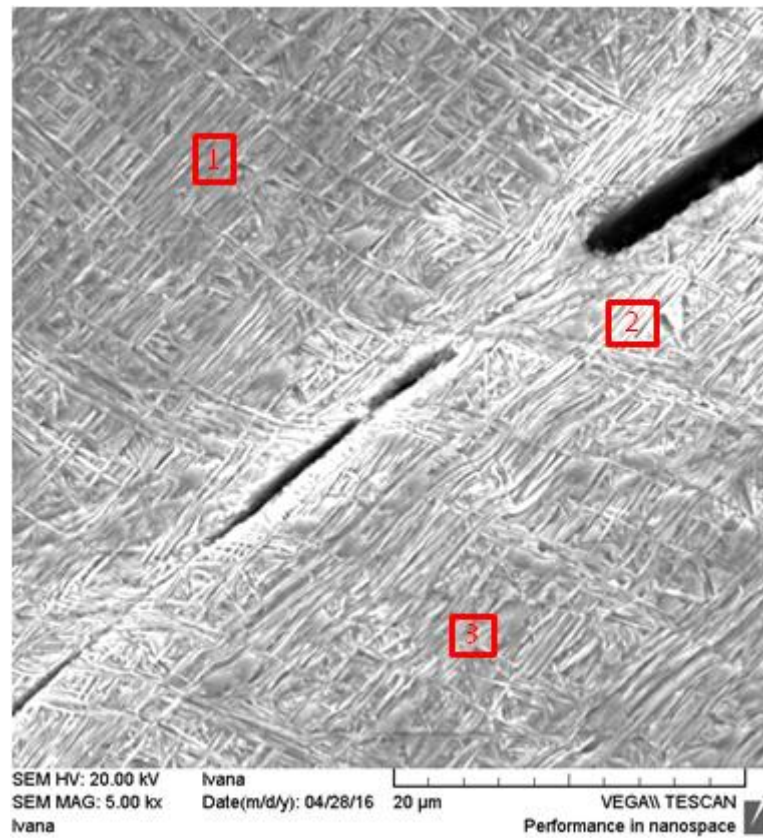


a)

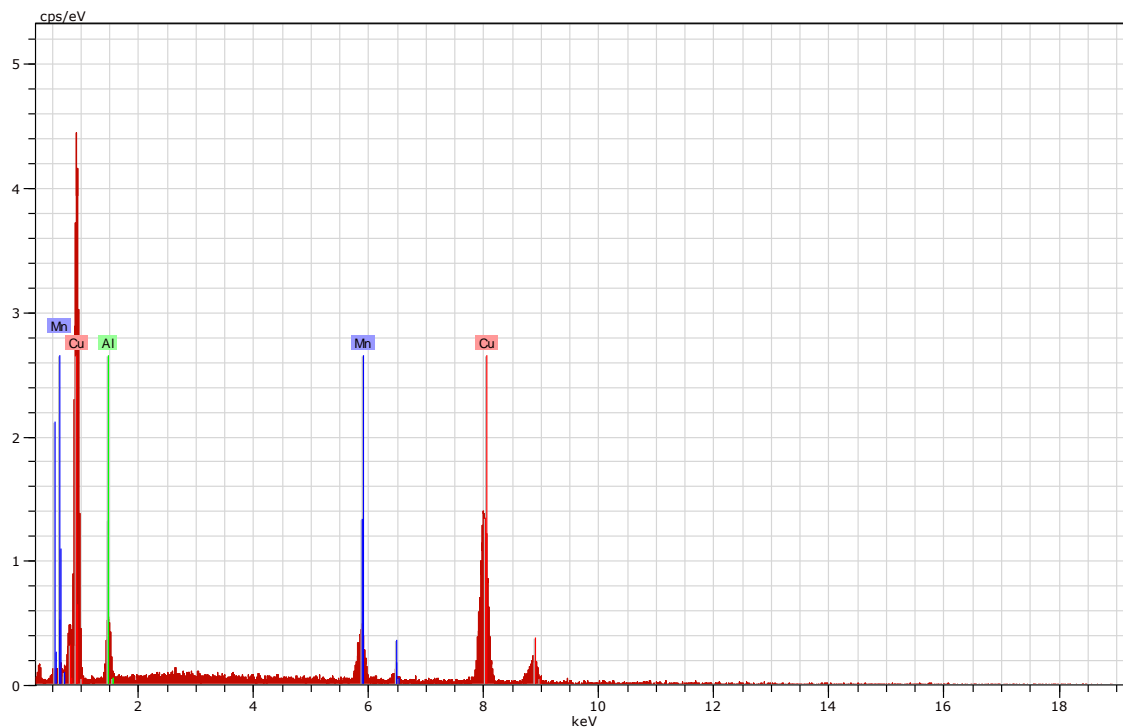


b)

Slika 48. SEM mikrofotografije CuAlMn legure popuštene 300 °C/60'/H₂O; pozicija 1



a)



b)

Slika 49. SEM mikrofotografija (a) i energetska disperzijski spektar (b) CuAlMn legure popuštene 300 °C/60'/H₂O

Tablica 9. Kemijski sastav CuAlMn legure popuštene 300 °C/60'/H₂O, mas. %

Pozicija označena na slici 49	Kemijski sastav, mas. %		
	Cu	Al	Mn
1	84,51	5,90	9,60
2	84,69	5,82	9,49
3	82,48	8,57	8,95

4.2. Utjecaj toplinske obrade na mehanička svojstva CuAlMn legure

Utjecaj toplinske obrade na mehanička svojstva CuAlMn legure je određen statičko vlačnim pokusom. Mehanička ispitivanja kontinuirano lijevane CuAlMn legure su provedena u lijevanom, kaljenom i popuštenom stanju (tablice 10 – 14). Pratio se utjecaj toplinske obrade na vlačnu čvrstoću (R_m), granicu razvlačenja (R_p), istežanje (A) i kontrakciju (Z). Uzete su u obzir srednje vrijednosti nakon 4 mjerenja. Toplinska obrada je značajno utjecala na rezultate mehaničkih svojstava CuAlMn legure, posebice na vlačnu čvrstoću i istežanje (tablica 11 i 12). Nakon kontinuiranog lijevanja CuAlMn legura pokazuje vlačnu čvrstoću 627 MPa, istežanje 8,5% i kontrakciju 17,88 % (tablica 10). Iz tablice 11 može se uočiti da se vlačna čvrstoća, istežanje i kontrakcija smanjuju nakon kaljenja CuAlMn legure. Najveća vrijednost vlačne čvrstoće je uočena nakon popuštanja na 300 °C te iznosi 1002 MPa (tablica 12).

Tablica 10. Rezultati mehaničkih ispitivanja CuAlMn legure u lijevanom stanju

Uzorak	\varnothing_0	\varnothing_k	l_0	l_k	S_0	F_m	F_p	R_m	R_p	A	Z
	mm	mm	mm	mm	mm ²	N	N	MPa	MPa	%	%
L-E1	5,94	5,65	27,01	28,65	27,11	16873,2	7512,20	608,92	271,10	6,07	10,53
L-E2	5,95	5,33	27,75	30,70	27,81	18128,88	6667,46	652,12	239,84	10,63	24,61
L-E3	5,94	5,53	28,10	30,59	27,11	17314,65	9158,52	624,85	330,51	8,86	15,36
L-E4	5,94	5,40	28,06	30,43	27,11	17265,60	4936,78	623,08	178,16	8,45	21,00
srednja vrijednost	5,94	5,48	27,73	30,10	27,74	17395,58	7068,74	627,24	254,90	8,50	17,88

Tablica 11. Rezultati mehaničkih ispitivanja CuAlMn legure nakon kaljenja 900 °C/30'/H₂O

Uzorak	\varnothing_0	\varnothing_k	l_0	l_k	S_0	F_m	F_p	R_m	R_p	A	Z
	mm	mm	mm	mm	mm ²	N	N	MPa	MPa	%	%
K-E1	5,94	5,61	27,83	29,50	27,70	14175,45	8040,32	511,79	290,29	6,00	5,88
K-E2	5,95	5,37	26,58	29,02	27,79	16088,40	4659,21	578,91	167,65	9,18	10,80
K-E3	5,94	5,54	27,60	29,62	27,70	15107,40	7489,25	545,44	270,39	7,32	7,22
K-E4	5,94	5,6	26,91	29,08	27,70	16137,45	10385,69	582,63	374,97	8,06	6,07
srednja vrijednost	5,94	5,53	27,23	29,31	27,72	15377,18	7643,62	554,69	275,83	7,64	7,49

Tablica 12. Rezultati mehaničkih ispitivanja CuAlMn legure nakon popuštanja 300 °C/60'/H₂O

Uzorak	\varnothing_0	\varnothing_k	l_0	l_k	S_0	F_m	F_p	R_m	R_p	A	Z
	mm	mm	mm	mm	mm ²	N	N	MPa	MPa	%	%
300P-E1	5,95	5,80	26,67	27,27	27,79	28449,00	25256,91	1023,68	908,82	2,25	2,59
300P-E2	5,93	5,91	27,04	27,54	27,60	27762,30	16765,82	1005,72	607,36	1,85	0,34
300P-E3	5,93	5,83	26,68	27,29	27,60	28252,80	22813,77	1023,49	826,45	2,29	1,72
300P-E4	5,95	5,81	26,97	27,14	27,79	26585,10	21469,04	956,61	772,52	0,63	2,41
srednja vrijednost	5,94	5,84	26,84	27,31	27,70	27762,30	21576,38	1002,37	778,79	1,75	1,76

Vlačna čvrstoća popuštene legure na 300 °C je otprilike 300 MPa veća nego vlačna čvrstoća lijevane legure prije toplinske obrade. Vlačna čvrstoća se značajno poveća nakon popuštanja na 200 °C i 300 °C dok su istezanje i kontrakcija legure ispod 2% što znači da je plastičnost istraživane legure jako niska (tablice 12 i 13).

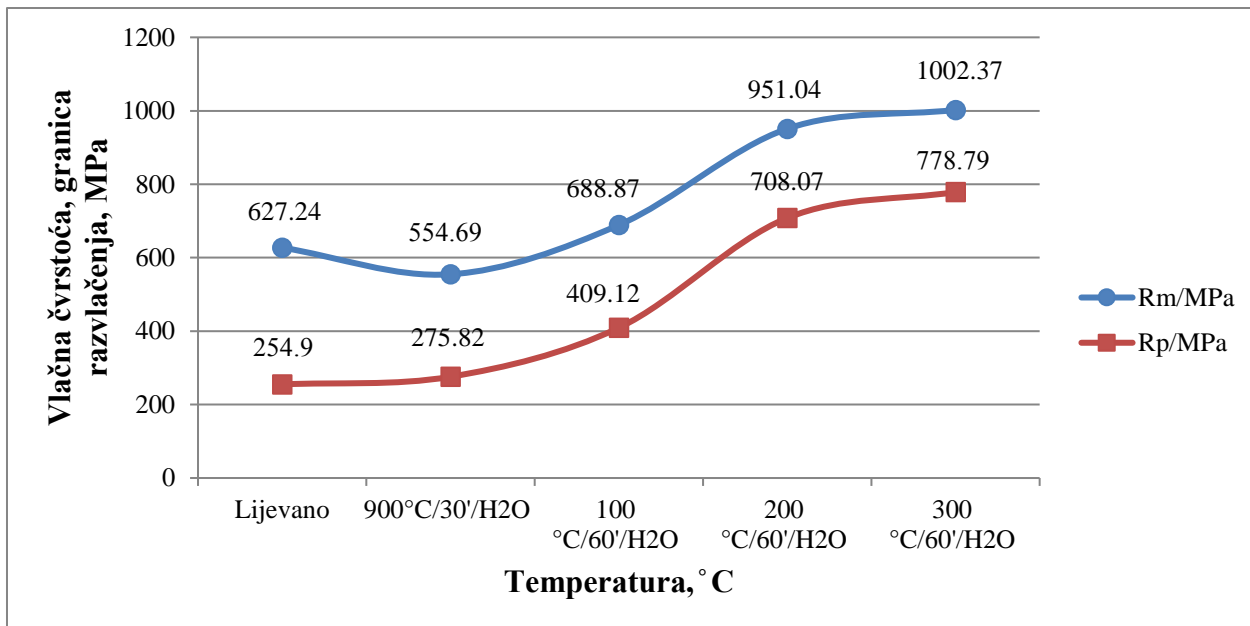
Tablica 13. Rezultati mehaničkih ispitivanja CuAlMn legure nakon popuštanja 200 °C/60'/H₂O

Uzorak	Ø ₀	Ø _k	l ₀	l _k	S ₀	F _m	F _p	R _m	R _p	A	Z
	mm	mm	mm	mm	mm ²	N	N	MPa	MPa	%	%
100P-E1	5,68	5,10	27,64	30,45	25,33	17559,90	10487,35	693,36	414,09	10,17	11,37
100P-E2	5,79	5,09	27,66	30,86	26,32	17854,20	10999,41	678,44	417,97	11,57	13,75
100P-E3	5,81	5,19	28,05	30,38	26,50	19301,40	11568,12	718,21	436,56	8,31	11,94
100P-E4	5,91	5,29	27,32	30,31	27,42	18246,60	10086,63	665,48	367,88	10,94	11,72
srednja vrijednost	5,80	5,17	27,67	30,50	26,39	18173,03	10785,38	688,87	409,12	10,25	12,20

Tablica 14. Rezultati mehaničkih ispitivanja CuAlMn legure nakon popuštanja 100 °C/60'/H₂O

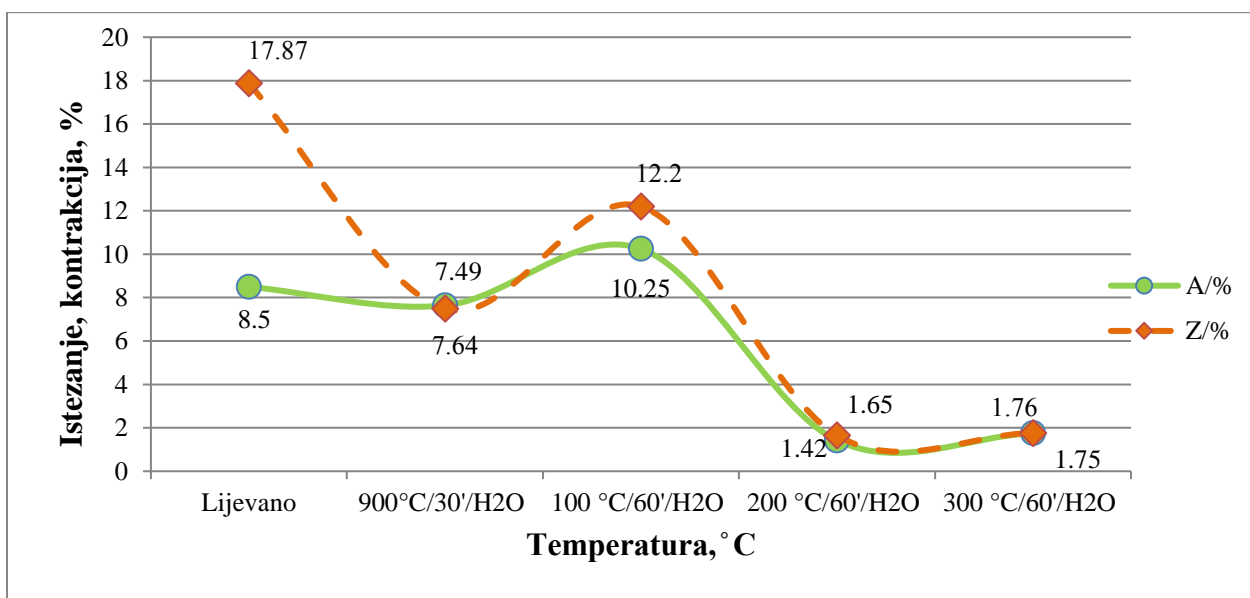
Uzorak	Ø ₀	Ø _k	l ₀	l _k	S ₀	F _m	F _p	R _m	R _p	A	Z
	mm	mm	mm	mm	mm ²	N	N	MPa	MPa	%	%
200P-E1	5,68	5,60	27,78	27,98	25,33	24426,90	22991,45	964,50	907,82	0,72	1,43
200P-E3	5,76	5,65	27,33	27,80	26,04	26781,30	15183,34	1028,29	582,98	1,72	1,95
200P-E4	5,78	5,69	27,61	28,11	26,23	22563,00	16611,80	860,34	633,42	1,81	1,58
srednja vrijednost	5,74	5,65	27,57	27,96	25,87	24590,40	18262,20	951,05	708,07	1,42	1,65

Na slici 50 je prikazana ovisnost vlačne čvrstoće (R_m) i granice razvlačenja (R_p) o toplinskoj obradi CuAlMn legure. Analizom svih rezultata mehaničkih ispitivanja uočeno je da vlačna čvrstoća i granica razvlačenja imaju najveće vrijednosti nakon popuštanja na 300 °C. Najniža vrijednost vlačne čvrstoće je nakon kaljenja (555 MPa), a granice razvlačenja u lijevanom stanju (255 MPa). Može se također uočiti da porastom temperature popuštanja dolazi do porasta vlačne čvrstoće i granice razvlačenja.



Slika 50. Ovisnost vlačne čvrstoće (Rm) i granice razvlačenja (Rp) o toplinskoj obradi CuAlMn legure

Istezanje i kontrakcija imaju najveće vrijednosti kod CuAlMn legure u lijevanom stanju te nakon popuštanja 100 °C/60'/H₂O (slika 51). Nakon kaljenja istezanje i kontrakcija se smanjuju, dok su najniže vrijednosti (ispod 2%) izmjerene nakon popuštanja na 200 °C i 300 °C, što znači da tada legura ima i najmanju plastičnost.



Slika 51. Ovisnost istezanja (A) i kontrakcije (Z) o toplinskoj obradi CuAlMn legure

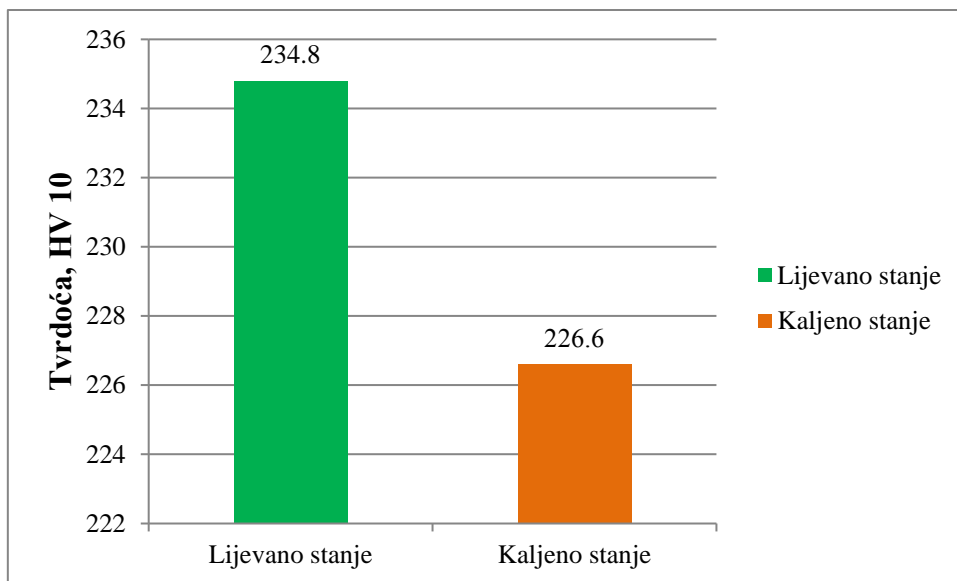
4.3. Utjecaj toplinske obrade na tvrdoću CuAlMn legure

U tablici 15 su prikazani rezultati mjerenja tvrdoće na CuAlMn leguri u lijevanom, kaljenom i popuštenom stanju. Vrijednosti tvrdoće CuAlMn legure su povećane nakon popuštanja što može biti rezultat disperzijskog očvršćavanja. Tijekom popuštanja u martenzitnoj fazi se odvija proces difuzije i proces precipitacije. S povećanjem temperature popuštanja dolazi do povećanja tvrdoće što odgovara nastanku precipitiranih čestica. Tvrdoća CuAlMn legure u lijevanom i kaljenom stanju ima približno slične vrijednosti. Prisutnost čestica sekundarne faze uočene SEM analizom može utjecati na povećanje tvrdoće.

Tablica 15. Tvrdoća CuAlMn legure prije i nakon toplinske obrade, HV

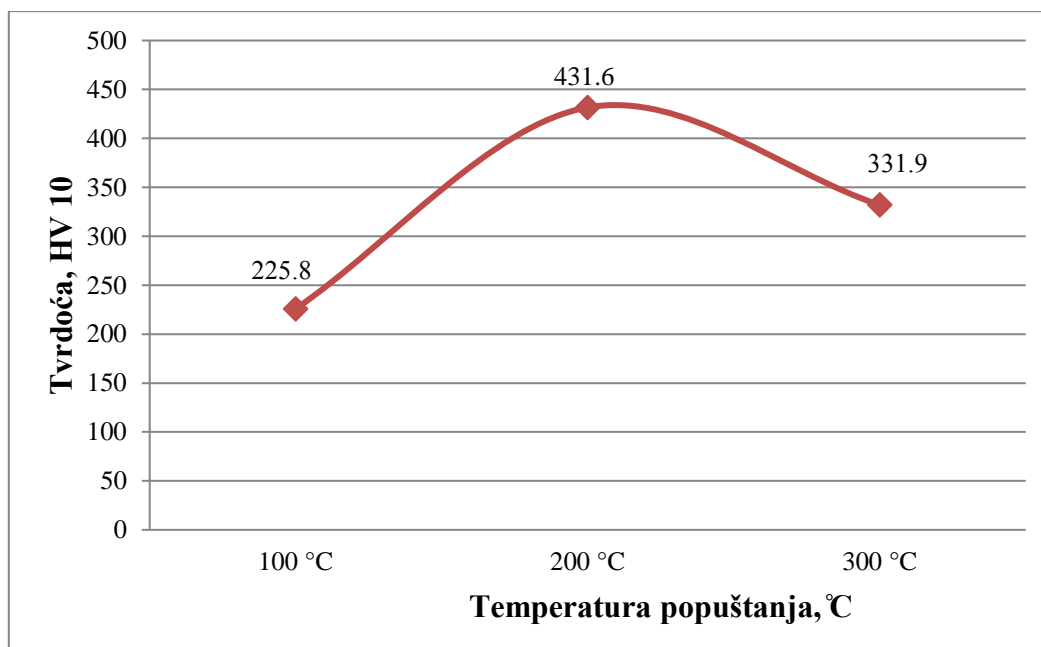
Uzorak	Izmjerene vrijednosti, HV 10	Srednja vrijednost, HV 10
Lijeivano	234,4 233,8 236,3	234,8
Kaljeno 900 °C/30'/H ₂ O	222,1 223,1 223,5	222,6
Popušteno 300 °C/30'/H ₂ O	320,2 337,8 337,7	331,9
Popušteno 200 °C/30'/H ₂ O	440,7 427,9 426,2	431,6
Popušteno 100 °C/30'/H ₂ O	229,1 222,8 225,6	225,8

Slika 52 pokazuje da postupkom kaljenja dolazi do smanjenja tvrdoće CuAlMn legure. To se podudara s rezultatima dobivenim mjerenjem ostalih mehaničkih svojstava.



Slika 52. Utjecaj kaljenja na tvrdoću CuAlMn legure

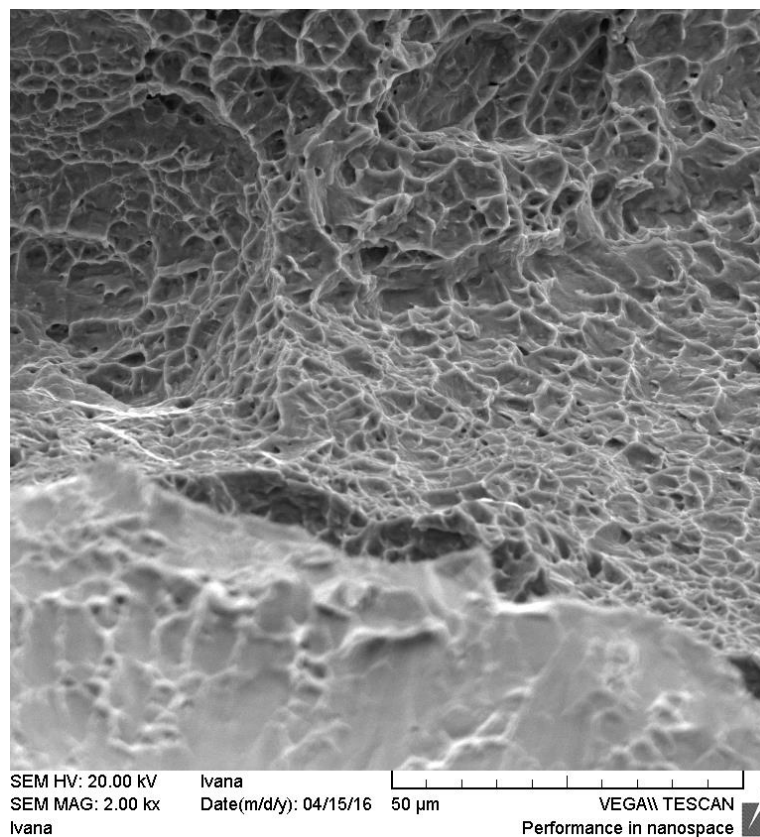
Utjecaj temperature popuštanja na tvrdoću prikazan je slikom 53. Može se zamjetiti značajan porast tvrdoće nakon popuštanja na 200 °C i 300 °C, dok je nakon popuštanja na 100 °C vrijednost tvrdoće slična kao nakon kaljenja.



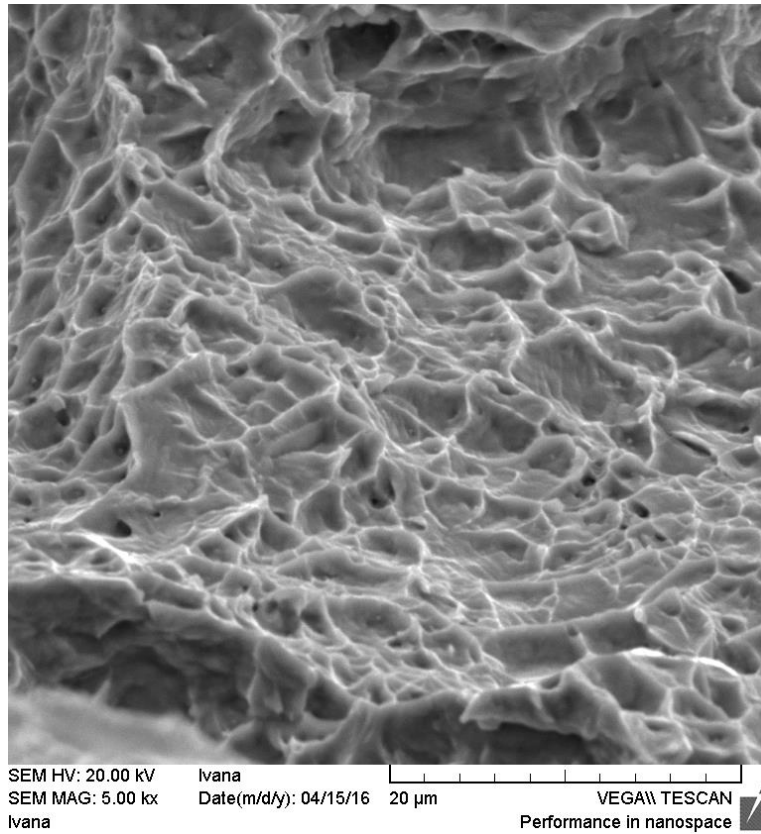
Slika 53. Utjecaj popuštanja na tvrdoću CuAlMn legure

4.4. Fraktografska analiza

Na slikama 54 – 58 prikazane su fraktografske snimke CuAlMn legure dobivene pomoću SEM analize (lijevano, kaljeno i popušteno stanje). Nakon toplinske obrade prijelomna površina CuAlMn legure se značajno mijenja. Prijelomne površine su u lijevanom stanju duktilne (slika 54), a nakon kaljenja i popuštanja prijelomne površine pokazuju kombinaciju interkristalnog i duktilnog prijeloma (slike 57 – 58).

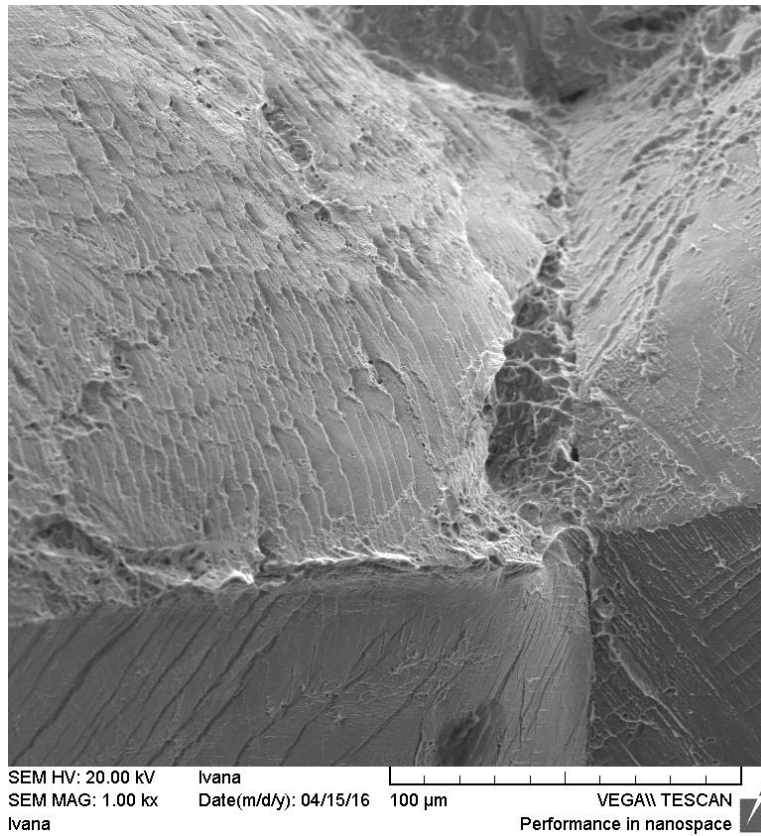


a)

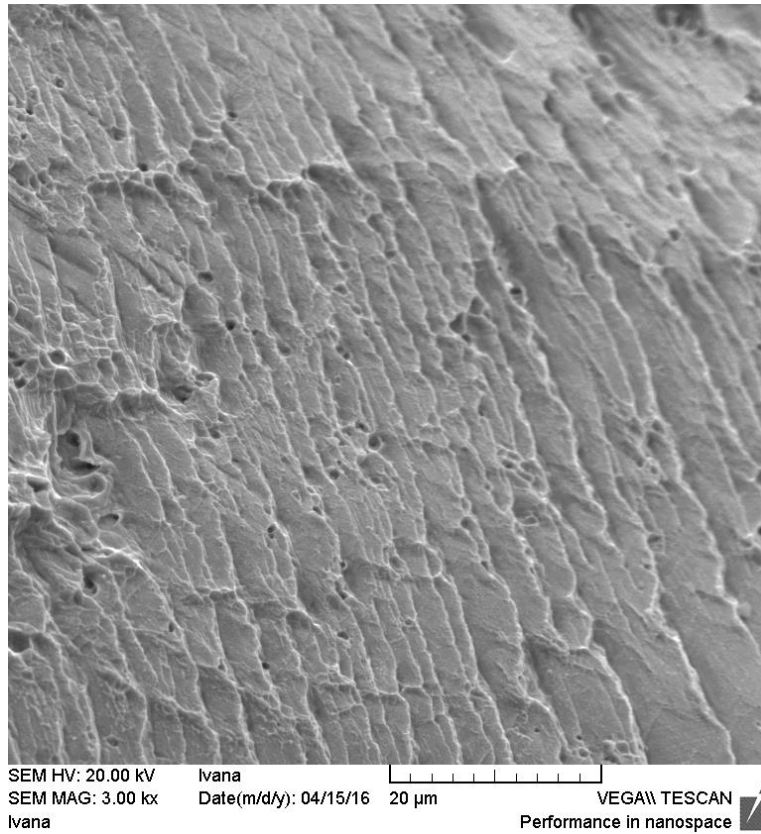


b)

Slika 54. Mikrofraktografije CuAlMn legure u lijevanom stanju

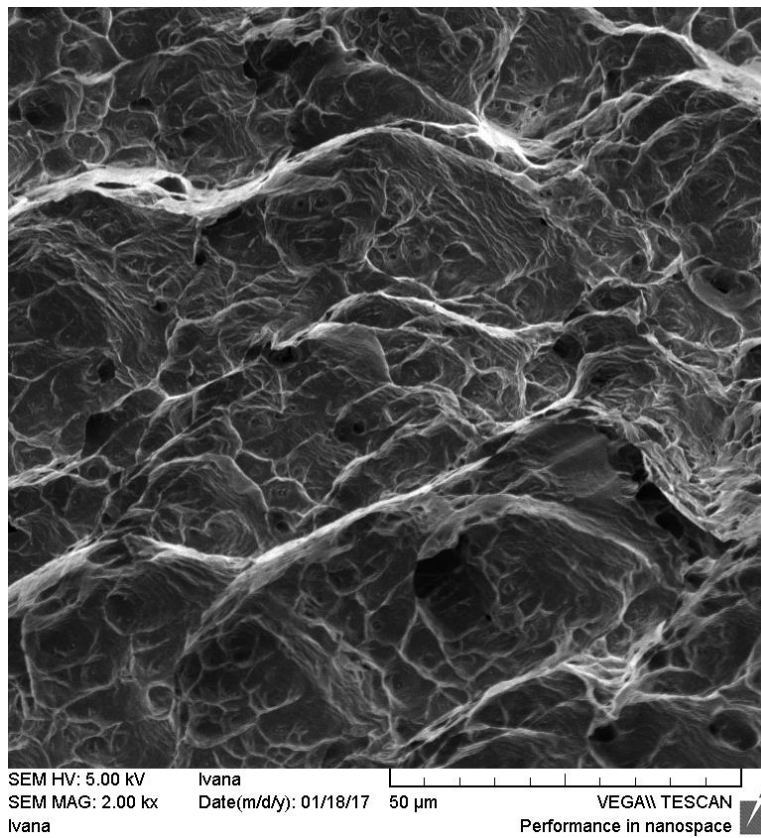


a)

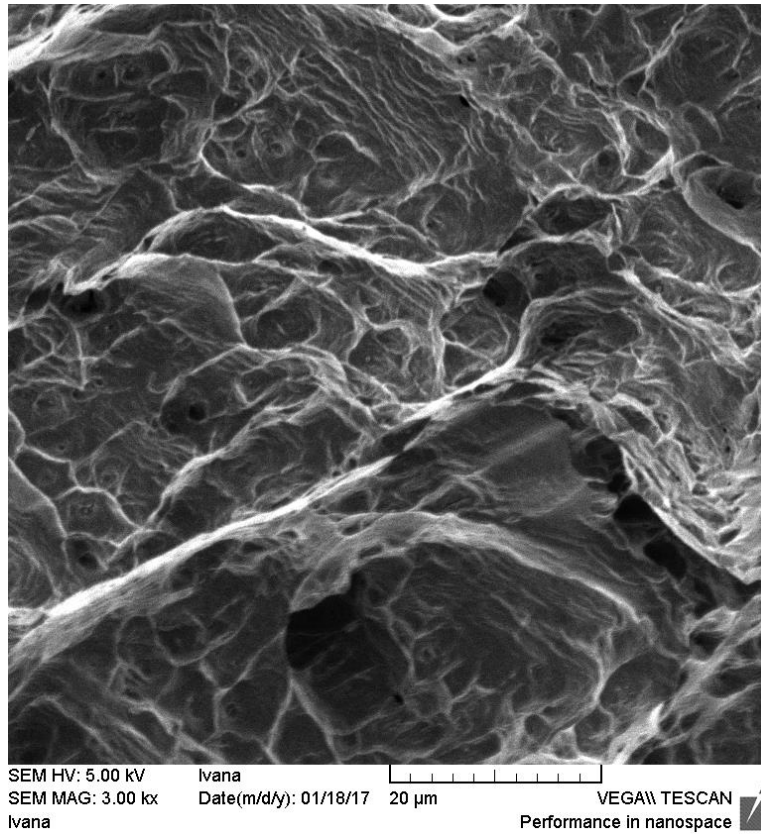


b)

Slika 55. Mikrofraktografije CuAlMn legure u kaljenom stanju

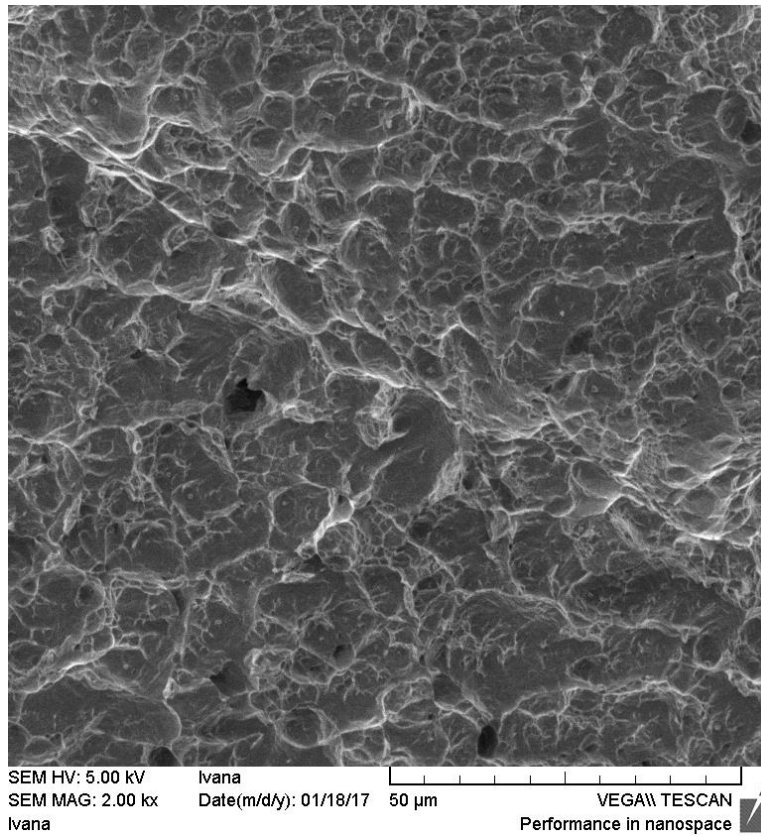


a)

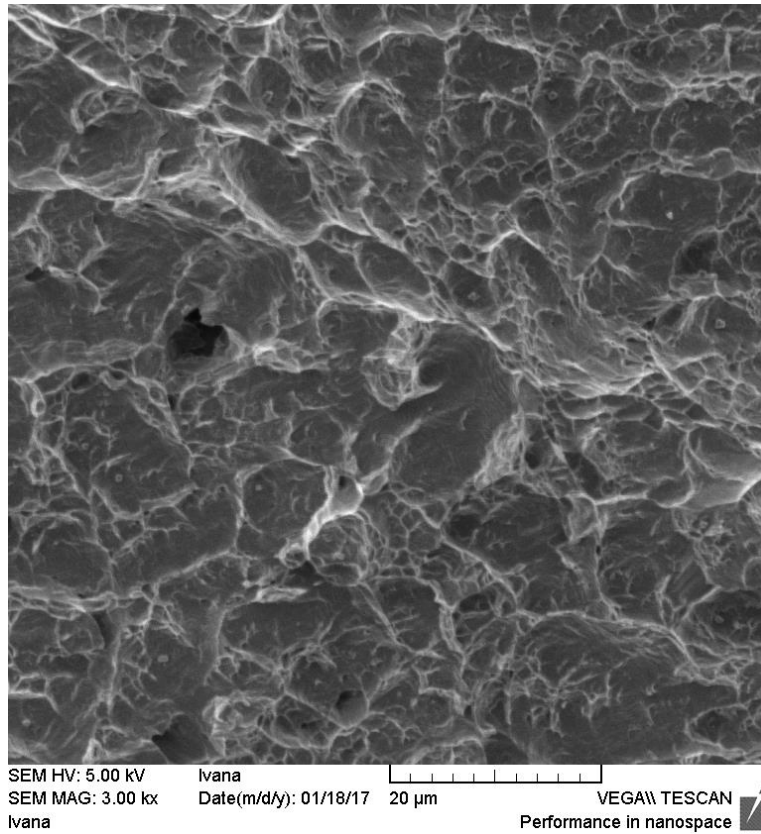


b)

Slika 56. Mikrofraktografije CuAlMn legure popuštene 100 °C/60'/H₂O

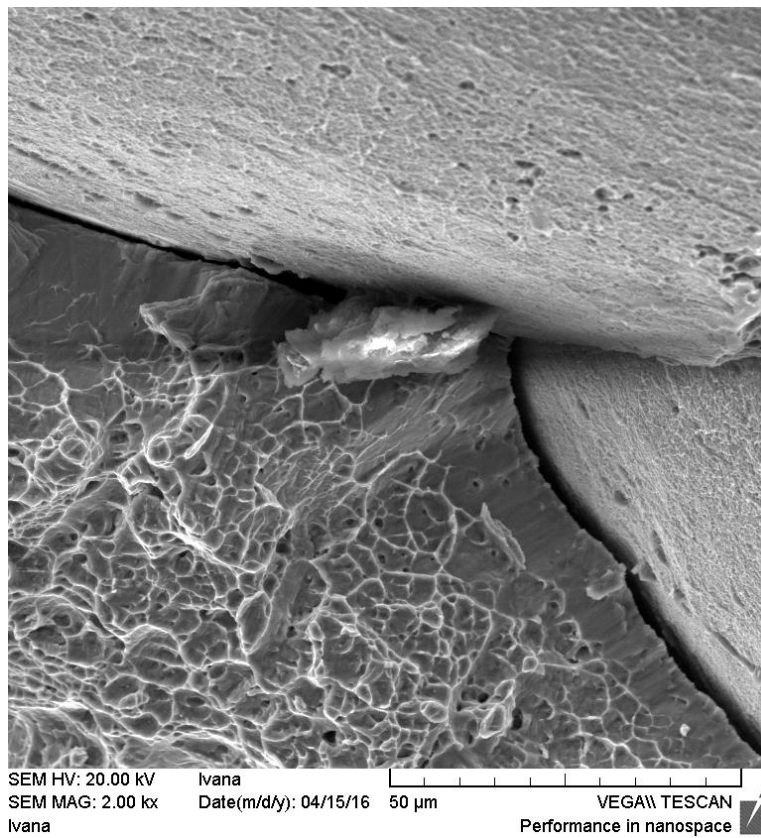


a)

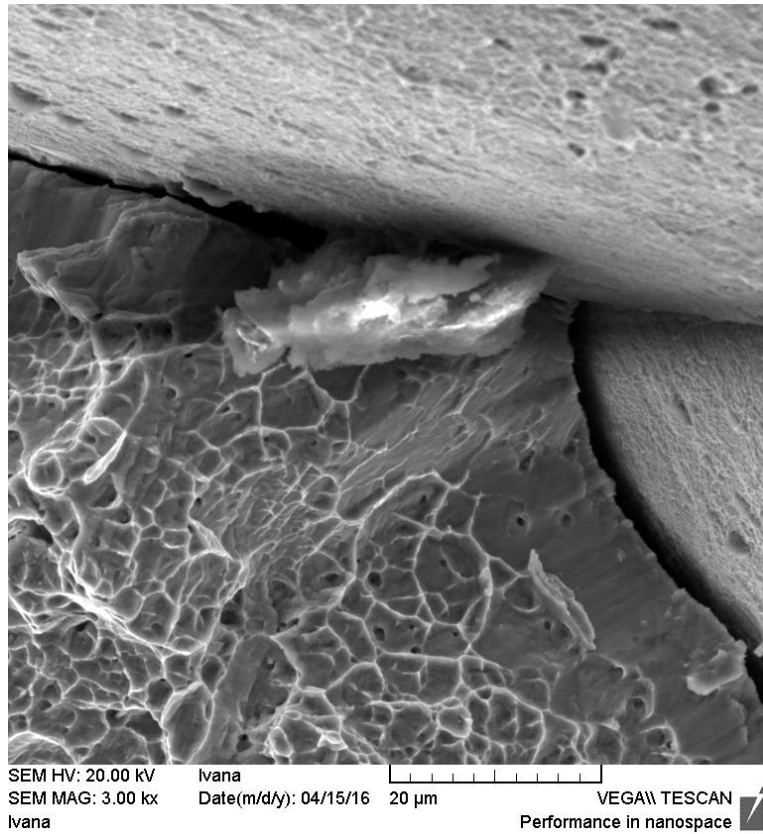


b)

Slika 57. Mikrofraktografije CuAlMn legure popuštene 200 °C/60'/H₂O



a)



b)

Slika 58. Mikrofraktografije CuAlMn legure popuštene 300 °C/60'/H₂O

5. ZAKLJUČAK

Nakon provedenih ispitivanja utjecaja toplinske obrade (kaljenje 900 °C/30'/H₂O i popuštanje 100 – 300 °C/60'/H₂O) na mikrostrukturu i mehanička svojstva CuAlMn legure s prisjetljivosti oblika dobivene postupkom kontinuiranog vertikalnog lijevanja, može se zaključiti slijedeće:

- Optičkom i pretražnom elektronskom mikroskopijom utvrđeno je da se nakon lijevanja mikrostruktura sastoji uglavnom od β faze te mjestimično prisutnog β' martenzita.
- Nakon žarenja 900 °C tijekom 30 minuta i hlađenja u vodi sobne temperature nastaje u potpunosti martenzitna mikrostruktura (β'_1).
- Nakon brzog hlađenja u vodi legura prolazi slijedeće mehanizme transformacije $\beta(A2) \rightarrow \beta_2(B2) \rightarrow \beta_1(L2_1)$ te zatim slijedi martenzitna transformacija $\beta_1(L2) \rightarrow \beta'_1$.
- Martenzitna faza nastaje ispod M_s temperature tijekom brzog hlađenja iz područja stabilne β faze.
- Nakon kontinuiranog lijevanja CuAlMn legura je imala vlačnu čvrstoću 627 MPa, istežanje 8,5% i kontrakciju 17,88%.
- Nakon kaljenja 900 °C/30'/H₂O vrijednosti mehaničkih svojstava (vlačna čvrstoća, istežanje i kontrakcija) se snižavaju.
- Popuštanjem 100 °C/60'/H₂O vrijednosti mehaničkih svojstava legure se povećaju u usporedbi s kaljenim stanjem.
- Nakon popuštanja 200 °C/60'/H₂O i 300 °C/60'/H₂O vlačna čvrstoća se značajno povećava.
- Najveća vrijednost vlačne čvrstoće je postignuta nakon popuštanja 300 °C/60'/H₂O (1002,37 MPa), što je za skoro 300 MPa više nego u lijevanom stanju.
- Kontrakcija i istežanje se značajno smanjuju (ispod 2%) nakon popuštanja 200 °C/60'/H₂O i 300 °C/60'/H₂O (niska plastičnost legure).
- Tvrdća CuAlMn legure u lijevanom i kaljenom stanju ima približno slične vrijednosti (222,6 i 234,8 HV).
- Vrijednosti tvrdoće su povećane kod svih uzoraka nakon popuštanja na svim temperaturama. Pri popuštanju 200 °C/60'/H₂O i 300 °C/60'/H₂O vrijednosti tvrdoće se značajno povećaju te je najveća tvrdoća (431,6 HV) zabilježena nakon popuštanja 300 °C/60'/H₂O.
- U lijevanom stanju prijelomne površine su duktilne, a u kaljenom i popuštenom stanju je prisutna kombinacija interkristalnog i duktilnog prijeloma.

6. LITERATURA

- [1] O. Kastner, First Principles Modelling of Shape Memory Alloys Molecular Dynamics Simulations, Springer, Bochum, Germany, 2012.
- [2] S. Miyazaki, Y. Qing Fu, W. Min Huang, Thin Film Shape Memory Alloys Fundamentals and Device Applications, Cambridge University Press, UK, 2009.
- [3] J. Mohd Jani, M. Leary, A. Subic, Mark A. Gibson, A review of shape memory alloy research, applications and opportunities, *Materials and Design* **56** (2014), 1078 – 1113.
- [4] C. Lexcellent, Shape–memory Alloys Handbook, John Wiley&Sons Inc., Hobogen, 2013, 11 – 47.
- [5] K. K. Alaneme, E. A. Okotete, Reconciling viability and cost–effective shape memory alloy options – A review of copper and iron based shape memory metallic systems, *Engineering Science and Technology, an International Journal* **19** (2016), 3; 1582 – 1592.
- [6] D. C. Lagoudas, Shape Memory Alloys Modeling and Engineering Applications, Springer, Texas, USA, 2008.
- [7] K. Yamauchi, I. Ohkata, K. Tsuchiya, S. Miyazaki, Shape Memory and Superelastic Alloys Technologies and Applications, Woodhead Publishing, Cambridge, UK, 2011.
- [8] I. Ivanić, M. Gojić, S. Kožuh, Legure s prisjetljivosti oblika (I. dio): najznačajnija svojstva, *Kemija u industriji* **63** (2014), 9 – 10; 323 – 329.
- [9] C. Cismasiu, Shape Memory Alloys, Sciyo, Rijeka, Croatia, 2010.
- [10] M. Gojić, Legure s efektom memorije oblika, *Metalurgija* **31** (1992) 2/3; 77 – 82.
- [11] Y.Q. Jiao, Y.H. Wen, N. Li, J.Q. He, J. Teng, Effect of solution treatment on damping capacity and shape memory effect of a CuAlMn alloy, *Journal of Alloys and Compounds* **491** (2010), 627 – 630.
- [12] T. Tanaka, S. Kise, T. Omori, R. Kainuma, K. Ishida, Development of a Cu – Al – Mn Shape–Memory Alloy and its Application to an Ingrown Toenail Correcting Clip, *Materia Japan* **51** (2012), 3; 108 – 110.
- [13] Y. Sutou, N. Koeda, T. Omori, R. Kainuma, K. Ishida, Effects of aging on stress–induced martensitic transformation in ductile CuAlMn – based shape memory alloys, *Acta Materialia* **57** (2009), 19; 5759 – 5770.
- [14] U.S. Mallik, V. Sampath, Effect of composition and ageing on damping characteristics of Cu – Al – Mn shape memory alloys, *Materials Science and Engineering* **478** (2008), 1 – 2; 48 – 55.
- [15] 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.

- [16] Y. Sutou, R. Kainuma, K. Ishida, Effect of alloying elements on the shape memory properties of ductile Cu – Al – Mn alloys, *Materials Science Engineering* **A237 – 275** (1999), 375 – 379.
- [17] R. Kainuma, S. Takahashi, K. Ishida, Thermoelastic martensite and shape memory effect in ductile Cu – Al – Mn alloys, *Metallurgical and Materials Transactions A: Physical Metallurgy and Materials Science* **27** (1996), 8; 2187 – 2195.
- [18] U.S. Mallik, V. Sampath, Effect of alloying on microstructure and shape memory characteristics of CuAlMn shape memory alloys, *Materials Science and Engineering* **481 – 482** (2008), 680 – 683.
- [19] I. Ivanić, M. Gojić, S. Kožuh, Legure s prisjetljivosti oblika (II. dio): podjela, proizvodnja i primjena, *Kemija u industriji* **63** (2014), 9 – 10; 331 – 344.
- [20] *Metals HandBook Vol 4 – Heat Treating*, ASM International, 1991, <http://allaboutmetallurgy.com/wp/wp-content/uploads/2016/10/ASM-Handbook-Volume-4-Heat-Treating.pdf>
- [21] L. Šimeg, Primjena elektronske mikroskopije u karakterizaciji prirodnih materijala, Završni rad, Sveučilište u Zagrebu, Fakultet strojarstva i brodogradnje, Zagreb, 2014.
- [22] http://www.vorax.hr/dokumenti/hr/mjer_tvr_hr.htm (16.01.2017.)
- [23] R. Kainuma, N. Satoh, X. J. Liu, I. Ohnuma, K. Ishida, Phase equilibria and Heusler phase stability in the Cu-rich portion of the Cu – Al – Mn system, *Journal of Alloys and Compounds* **266** (1998), 191 – 200.
- [24] S. Stanciu, L. G. Bujoreanu, I. Ionita, A. V. Sandu, A. Enacke, A structural–morphological study of a Cu₆₃Al₂₆Mn₁₁ shape memory alloy, *Proc. Spie* 7297, *Advanced Topics in Optoelectronics, Microelectronics and Nanotechnologies IV*, 72970C, January 06, 2009. doi: 10.1117/12.823621, [http:// dx.doi.org/10.1117/12.823621](http://dx.doi.org/10.1117/12.823621), (2009)

ŽIVOTOPIS

Osobni podaci

Ime i prezime: Irbas Škrinjaric
Adresa: Radnička 95, Sisak
Datum i mjesto rođenja: 06. 07. 1987., Sisak
Telefon: +385 91 560 9417
E-mail: irbas.skrinjaric@gmail.com

Obrazovanje

1994. – 2002. Osnovna škola Galdovo
2002. – 2006. Tehnička škola Sisak, smjer tehničar za elektrostrojarstvo
2006. Tehnička škola Sisak, operater za robotiku
2011. – 2014. Sveučilište u Zagrebu Metalurški fakultet, preddiplomski sveučilišni studij Metalurgija
2014. – 2017. Sveučilište u Zagrebu Metalurški fakultet, diplomski sveučilišni studij Metalurgija, smjer Metalurško inženjerstvo

Osobne vještine

Materinski jezik: hrvatski
Ostali jezici: engleski, njemački
Računalne vještine: MS Office, Solidworks, Procast

Radno iskustvo

2007. – 2008. Prima Commerce Sisak, monter namještaja; trgovac
2008. – 2009. Tigar Cikatić Zagreb, recepcioner
2010. – 2014. Algoja d.o.o. Sisak, operater na strojevima
2014. – 2016. Vipnet d.o.o., prodajni savjetnik
2016. – 2017. Euroherc osiguranje d.d., agent u call centru

Projekti

- prezentacija znanstvenog rada održana u sklopu Tehnologijade 2013.
- Tehnologijada 2014./2015.
- Organizator Tehnologijade 2016.

Članstva

2013. – 2016. Član Studentskog zbora Metalurškog fakulteta
2013. – 2016. Član Upravnog vijeća Studentskog centra Sisak
2013. – 2016. Član Fakultetskog vijeća Metalurškog fakulteta
2013. – 2016. Član Skupštine Studentskog zbora Sveučilišta u Zagrebu
2013. – 2016. Tajnik Udruge Studentske organizacije Sisak
2015. – 2016. Predsjednik Glavnog odbora Tehnologijade 2016
2013. – 2016. Predsjednik studentskog zbora Metalurškog fakulteta