

Mikroskopska analiza Cu-Al-Mn legure mikrolegirane s titanom

Kolić, Matko

Undergraduate thesis / Završni 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:115:608366>

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

Download date / Datum preuzimanja: **2024-11-01**



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

Matko Kolić

ZAVRŠNI RAD

Sisak, rujan 2017.

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
METALURŠKI FAKULTET

Matko Kolić

MIKROSKOPSKA ANALIZA Cu-Al-Mn LEGURE
MIKROLEGIRANE S TITANOM

ZAVRŠNI RAD

Voditelj: izv. prof. dr. sc. Stjepan Kožuh

Članovi Povjerenstva za ocjenu i obranu završnog rada:

Prof. dr. sc. Mirko Gojić - predsjednik

Izv. prof. dr. sc. Stjepan Kožuh - član

Izv. prof. dr. sc. Tamara Holjevac Grgurić - član

Izv. prof. dr. sc. Zoran Glavaš - zamjenski član

Sisak, rujan 2017.

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

Zahvaljujem se roditeljima i bratu koji su mi bili potpora tokom studiranja.

Zahvaljujem se izv. prof. dr. sc. Stjepanu Kožuhu na strpljenju, uloženom vremenu, trudu i savjetima prilikom izrade završnog rada.

Također, zahvaljujem se Ivani Ivanić, mag. ing. met. na pomoći i savjetima prilikom provođenja eksperimentalnog dijela završnog rada.

SAŽETAK

MIKROSKOPSKA ANALIZA Cu-Al-Mn LEGURE MIKROLEGIRANE S TITANOM

U ovom radu provedena je mikroskopska analiza (optička mikroskopija, pretražna elektronska mikroskopija i energetska disperzijska spektrometrija) i ispitivanje tvrdoće Cu-9Al-7Mn legure mikrolegirane s titanom (0,4 mas.%). Analiza je provedena za leguru u lijevanom stanju (ingot) i nakon toplinske obrade (900 °C/30 min/ H₂O). Legura je pripravljena iz čistih elemenata istaljenih u elektrolučnoj vakumskoj peći pod zaštitnom atmosferom argona. Nakon lijevanja u kalup provedena je toplinska obrada (kaljenje) i metalografska priprema. Mikrostrukturna karakterizacija provedena je optičkom mikroskopijom i pretražnom elektronskom mikroskopijom (SEM) s energetska disperzijskom spektrometrijom (EDS). Temperatura faznih prijelaza ispitivana je diferencijalno pretražnom kalorimetrijom (DSC). Tvrdoća uzoraka u lijevnom i kaljenom stanju mjerena je Vickersovom metodom. U lijevanom uzorku nije utvrđena prisutnost martenzitne faze, dok je nakon toplinske obrade utvrđena prisutnost martenzitne faze. Temperature faznih prijelaza nisu vidljive na krivulji prilikom ispitivanja DSC analizom od sobne temperature do 300 °C. Nakon toplinske obrade došlo je do značajnog povećanja tvrdoće legure.

Ključne riječi: Cu-Al-Mn, mikrolegiranje, legure s prisjetljivosti oblika, mikrostruktura, toplinska obrada

ABSTRACT

MICROSCOPY ANALYSIS OF Cu-Al-Mn ALLOY MICROALLOYED WITH TITANIUM

In this paper microscopy analysis (optical microscopy, scanning electron microscopy and energy dispersion spectrometry) and hardness testing was carried out of Cu-9Al-7Mn alloy microalloyed with titanium (0.4 wt.%). Analysis was performed in as-cast state and after heat treatment (900 °C/30 min/ H₂O). Alloy was prepared from pure metals in vacuum electroarc furnace under the protective argon atmosphere. The heat treatment and metallographic preparation was performed after casting. Optical and scanning electron microscopy (SEM) with energy dispersion spectrometry (EDS) was used for microstructural analysis. Differential scanning calorimetry was used for measuring temperatures of phase transformations. For hardness of samples in as-cast and as-quenched state Vickers method was used. In as-casted sample martensite phase was not detected, while after heat treatment martensite phase was detected. Phase transformation temperatures were not visible on the DSC curve measured from room temperature to 300 °C. After heat treatment significant increase in hardness of analyzed alloy was observed.

Key words: Cu-Al-Mn, microalloying, shape memory alloys, microstructure, heat treatment

SADRŽAJ

1. UVOD.....	1
2. TEORIJSKI DIO.....	2
2.1. Podjela legura s prisjetljivosti oblika.....	2
2.2. Martenzitna transformacija i efekt prisjetljivosti oblika.....	5
2.3. Pseudoelastičnost.....	8
2.4. Mikrolegiranje legura s prisjetljivosti oblika.....	10
2.5. Osnovna svojstva i primjena legura s prisjetljivosti oblika na bazi bakra.....	11
2.6. Optička i pretražna elektronska mikroskopija.....	13
2.7. Metode ispitivanja tvrdoće.....	14
3. EKSPERIMENTALNI DIO.....	17
3.1. Taljenje i lijevanje Cu-Al-Mn legure mikrolegirane s titanom.....	17
3.2. Kaljenje Cu-Al-Mn legure mikrolegirane s titanom.....	17
3.3. Metalografska priprema.....	18
3.4. Mikroskopska analiza.....	20
3.5. Diferencijalno pretražna kalorimetrija.....	21
3.6. Ispitivanje tvrdoće Vickersovom metodom.....	22
4. REZULTATI I RASPRAVA.....	23
4.1. Rezultati mikroskopske analize i diferencijalno pretražne kalorimetrije.....	23
4.2. Rezultati ispitivanja tvrdoće.....	28
5. ZAKLJUČAK.....	29
6. LITERATURA.....	30

1. UVOD

Stoljećima su metali igrali glavnu ulogu kao strukturni materijali. Tehnike legiranja, taljenja i kovanja su razvijane još od brončanog i željeznog doba. Napredak u znanosti i tehnologiji zajedno s boljim razumijevanjem utjecaja mikrostrukture i procesnih tehnika na ponašanje materijala omogućavaju zadovoljavanje potrebe za lakšim, snažnijim materijalima s odgovarajućim funkcionalnim svojstvima [1].

Legure s prisjetljivosti oblika (engl. *Shape Memory Alloy - SMA*) pripadaju grupi metalnih materijala koje imaju karakteristično svojstvo. One se vrte u prvotni oblik kada se na njih primjeni proces koji je ovisan o temperaturi ili magnetskom polju. Ova pojava je poznata kao efekt prisjetljivosti oblika. Jednostavan primjer tog procesa je ako leguru s prisjetljivosti oblika deformiramo primjenom vanjske sile i potom zagrijemo iznad određene temperature ona će se vratiti u prvotni oblik koji je imala prije deformacije. Legure s prisjetljivosti oblika mogu postojati u dvije različite faze s tri različite kristalne strukture, što daje šest mogućih transformacija [2].

Leguru s prisjetljivosti oblika (SMA) ili "pametnu leguru" kako ih se još naziva otkrio je švedski znanstvenik Arne Ölander 1932. godine. On je eksperimentirajući na leguri zlata i kadmija pokazao da martenzitna faza te legure može poprimiti oblik koji se s promjenom temperature mijenja. Pojam "prisjetljivost oblika" prvi je primjenio Vernon 1941. godine opisujući svoj polimerni dentalni materijal [2, 3].

Važnost materijala s efektom prisjetljivosti oblika postaje sve veća nakon što su William Buehler i Frederick Wang otkrili efekt prisjetljivosti oblika u leguri nikla i titana (Ni-Ti) 1962. godine. Ta legura je poznata kao nitinol. Ime je dobila po elementima koji ju tvore i mjestu gdje je otkrivena (Naval Ordnance Laboratory). Od tada raste potražnja za legurama s prisjetljivosti oblika u područjima poput: potrošačke tehnike, za konstrukcije, u automobilskoj i svemirskoj industriji, medicini te robotici [2].

Mnogi znanstvenici primjenjuju eksperimentalni pristup poboljšanju svojstava legura s prisjetljivosti oblika, poboljšavajući sastav legura. Legure s prisjetljivosti oblika mogu se svrstati u više kategorija prema: glavnom legirajućem elementu, vrsti djelovanja (magnetsko, temperaturno), temperaturi rada ili željenom ponašanju [4].

Velik broj legura pokazuje svojstvo prisjetljivosti oblika npr. Au-Cd, In-Tl, Au-Cu, Fe-Pd, Fe-Pt, ali samo mali broj je primjenjiv u industriji uglavnom zbog cijene ili nepovoljnih svojstava [5].

2. TEORIJSKI DIO

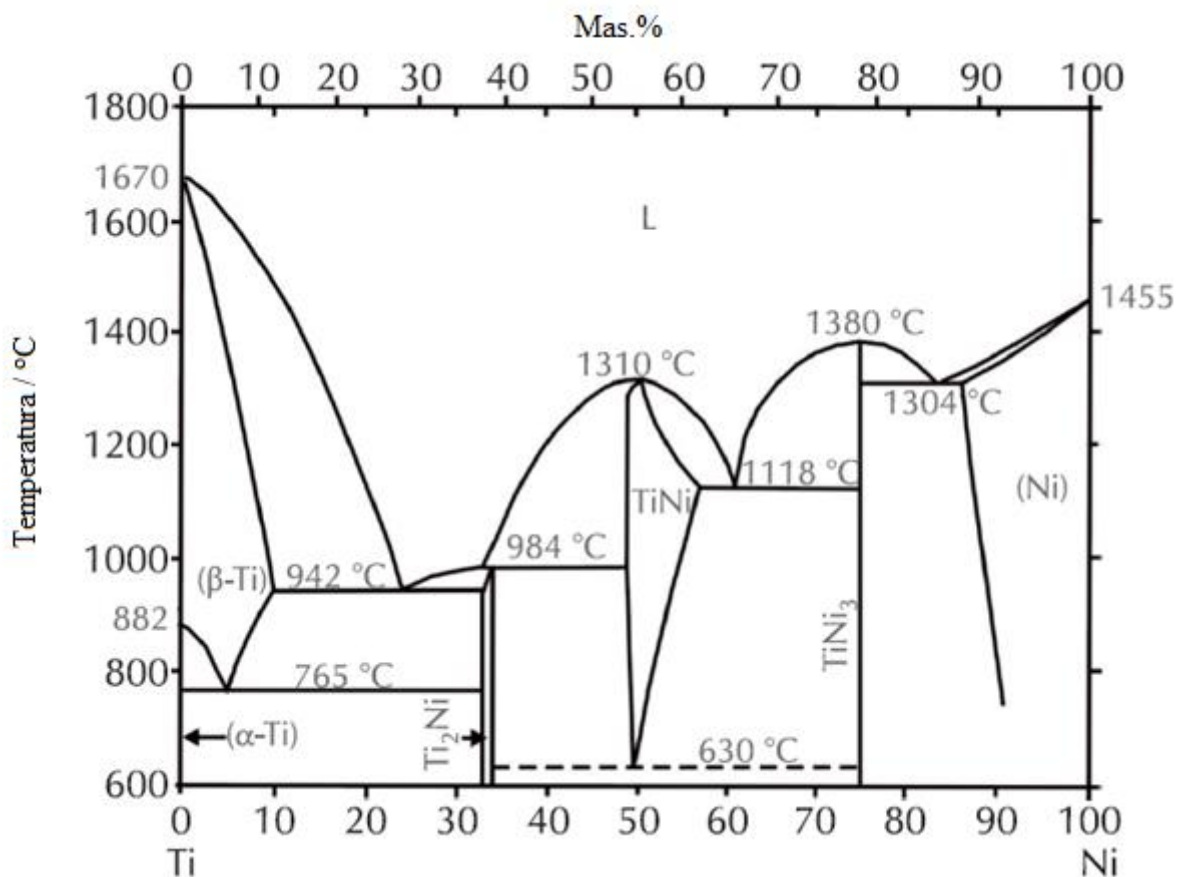
2.1. Podjela legura s prisjetljivosti oblika

Postoji velik broj legura s prisjetljivosti oblika, a najčešća podjela je na:

- legure na bazi nikla,
- legure na bazi bakra,
- legure na bazi željeza,
- ostale legure s prisjetljivosti oblika.

a) Legure na bazi nikla

Legura s prisjetljivosti oblika Ni-Ti je najintenzivnije proučavana i korištena u najvećem broju komercijalnih primjena upravo zahvaljujući svojim iznimnim svojstvima. Pod odgovarajućim uvjetima pokazuje dobra svojstva jednosmjernog i dvosmjernog efekta prisjetljivosti oblika kao i pseudoplastičnost. Korozijska otpornost je također jedno od svojstava koje joj omogućava dobru biokompatibilnost (primjenu u medicini). U usporedbi s manje korištenim legurama s prisjetljivosti oblika, legura Ni-Ti ima dobro poznat fazni dijagram prikazan na slici 1. Svojstva termomehaničkog odziva, posljedice toplinske obrade i promjene transformacijskih temperatura u ovisnosti o sastavu su također dobro poznate [1].



Slika 1. Fazni dijagram Ni-Ti legure s prisjetljivosti oblika [4]

Problem pri proizvodnji Ni-Ti legure su ponajprije skupe sirovine, zbog sklonosti titana oksidaciji potrebna je zaštitna atmosfera, te izraženo loša obradljivost legure. Nikal pogoršava svojstva biokompatibilnosti zbog svoje sklonosti otpuštanja iona u dodiru s ljudskim tkivom. Iako legura stvara zaštitni oksidni sloj TiO_2 , ljudsko tkivo sadrži vodu, otopljeni kisik, proteine, razne ione, kloride i hidrokside koji nepovoljno utječu na implantate [6].

U Ni-Ti-Cu legurama bakar dijelom zamjenjuje nikel. Dodatak bakra smanjuje područje histereze Ni-Ti-Cu legure. Manja histereza čini leguru idealnom za primjenu kao aktuatora te je za tu primjenu idealan dodatak bakra od 5,0 at.% do 10,0 at.%. Dodatak bakra iznad 10 at.% povećava krhkost materijala [1].

Iako je u posljednja četiri desetljeća razvoj legura s prisjetljivosti oblika u komercijalne svrhe bio koncentriran na primjenu u području primjene ispod 100 °C, postoje područja gdje bi se mogle primjeniti legure s prisjetljivosti oblika s visokim transformacijskim temperaturama. Potreba za takvim legurama je dovela do razvoja nove grupe legura s prisjetljivosti oblika nazvane visoko temperaturne legure s prisjetljivosti oblika (engl. *High Temperature Shape Memory Alloys – HTSMA*). Te legure se dobiju dodatkom odgovarajućeg elementa Ni-Ti leguri s prisjetljivosti oblika. Dodatni element može biti: paladij, platina, hafnij, zlato ili cirkon koji ovisno o udjelu pomiče transformacijsku temperaturu između 100 i 800 °C [1].

b) Legure na bazi bakra

Iako legure s prisjetljivosti oblika na bazi Ni-Ti nude izvrsna svojstva pseudoelastičnosti, prisjetljivosti oblika i biokompatibilnosti, relativno su skupe u odnosu na legure s prisjetljivosti oblika na bazi bakra. Prednosti legura s prisjetljivosti oblika na bazi bakra u usporedbi s legurama s prisjetljivosti oblika na bazi Ni-Ti su dobra električna i toplinska vodljivost kao i dobra oblikovljivost. Legure s prisjetljivosti oblika na bazi bakra pokazuju manju histerezu od legura s prisjetljivosti oblika na bazi Ni-Ti. Temperatura transformacije uvelike ovisi o sastavu, a najčešće korištene legure s prisjetljivosti oblika na bazi bakra su Cu-Al i Cu-Zn legure [1].

Binarne Cu-Zn legure su veoma duktilne i imaju otpornost na pukotine između zrna. Martenzitna faza ovih legura je ispod sobne temperature, zbog čega im se dodaje aluminij koji znatno utječe na temperaturu transformacije. Promjena sadržaja aluminija između 5 mas.% i 10 mas.% pomiče temperaturu nastanka martenzita (M_s) od -180 do 100 °C. Proces proizvodnje ovih legura treba pomno nadzirati jer temperatura transformacije ovisi o sastavu, a cink može oksidirati tijekom procesa taljenja. Cu-Zn-Al legure su osjetljive na toplinsku obradu do te mjere da ovisno o brzini gašenja može doći do disocijacije faza ili promjene u temperaturi transformacije. Ove legure su ograničene na deformacijsko naprezanje od 200 MPa unutar kojeg pokazuju savršen efekt prisjetljivosti oblika i pseudoelastičnost, ali im je transformacijsko naprezanje ograničeno na 3-4 %. Budući da su vrlo istezljive u usporedbi s ostalim legurama s prisjetljivosti oblika na bazi bakra, najčešće se koriste [6].

Cu-Al-Ni legure su manje osjetljive na efekte stabilizacije i starenja. Transformacijska temperatura ovisi o sadržaju aluminijske ili nikla. Mijenjanjem sadržaja aluminijske između 14 at.% i 14,5 at.% mijenja se M_s temperatura od -140 do 100 °C. Iako je promjena transformacijske temperature velika, oblik histereze ostaje isti za sve transformacijske temperature. Kako je ovu leguru teže proizvesti legira se s manganom kako bi joj se povećala istežljivost i titanom kako bi se utjecalo na veličinu zrna. Najveće ograničenje u upotrebi je ograničenje naprezanja ovih legura na 280 MPa, zbog slabe istežljivosti uzrokovane pukotinama između zrna, pa im je i transformacijska deformacija ograničena na 3 % [1].

c) Legure na bazi željeza

U odnosu na ostale legure s efektom prisjetljivosti oblika legure na bazi željeza imaju najmanje istaknut efekt prisjetljivosti oblika. Glavne legure s prisjetljivosti oblika na bazi željeza su Fe-Ni-Co-Ti (koja nakon termomehaničke obrade pokazuje efekt prisjetljivosti oblika i ima termalnu histerezu od približno 150 °C) i Fe-Mn-Si (kojoj se silicij dodaje radi poboljšanja efekta prisjetljivosti oblika i kritičnog naprezanja prijelaza u austenit). Transformacijska deformacija kod obje legure iznosi između 2,5 i 4,5 %. Efekt prisjetljivosti oblika legure Fe-Mn-Si može se poboljšati mikrolegiranjem s dušikom i ugljikom [1].

d) Ostale legure s prisjetljivosti oblika

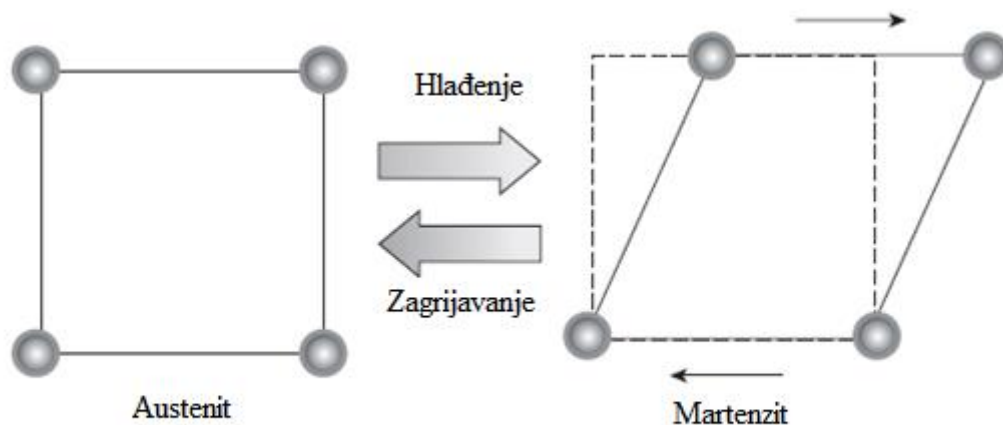
Posljednjih godina se intenzivno provode ispitivanja Co-Al-Mn legura koje imaju dobru istežljivost i Co-Al-Nb legura koje su pogodne za upotrebu na visokim temperaturama. Co-Al-Ni legure nastaju dodavanjem Co u Ni-Al ili Ni u Co-Al binarni sustav legura, od kojih oba sustava pokazuju dobru korozivnu i oksidacijsku otpornost pri visokim temperaturama. Iako je martenzitna transformacija ovih legura otkrivena čak 1971. godine, ove legure nisu intenzivnije razvijane zbog svoje krhkosti [1]. Co-Ni-Al legure se proučavaju i zbog svojih magnetskih svojstava koja im omogućuju primjenu na puno višim aktuacijskim frekvencijama (do 1 kHz). Od legura s magnetskim efektom prisjetljivosti oblika najviše su proučavane Ni-Mn-Ga legure. Detaljnija ispitivanja tih legura su započeta 1996. godine, jer se tek tada došlo na ideju promjene prisjetljivosti oblika magnetskim poljem, iako je martenzitna transformacija u njima potvrđena još 1984. godine [1].

2.2. Martenzitna transformacija i efekt prisjetljivosti oblika

a) Martenzitna transformacija

Mikrostruktura naziva martenzit je ime dobila po njemačkom metalurgu Adolfu Martensu koji je prvi primjetio ovu mikrostrukturu na gašenom čeliku [5]. Fazne transformacije nastaju kao posljedica utjecaja vanjskih čimbenika poput temperature, tlaka, ili naprežanja na strukturu materijala. Te transformacije mogu biti difuzijske i bezdifuzijske. Difuzijske transformacije karakterizira promjena kristalne strukture kao posljedice difuzijskog izlaska atoma iz jedne kristalne strukture kako bi nastala druga kristalna struktura. Za taj oblik transformacije je potrebno osigurati visoku temperaturu kako se proces difuzije ne bi odvijao sporo. Bezdifuzijsku transformaciju karakterizira smično premještanje atoma, bez napuštanja izvorne kristalne strukture. Ovakva transformacija je vrlo brza i toj skupini pripada martenzitna transformacija [4].

Martenzitnu transformaciju karakterizira smično premještanje atoma kao što je prikazano na slici 2. Iz slike 2 je vidljivo da iako je pomak atoma manji od njihove međuatomske udaljenosti taj proces pomicanja kao posljedicu ima veliku smičnu deformaciju. Martenzitna transformacija može uzrokovati malu promjenu volumena [5].



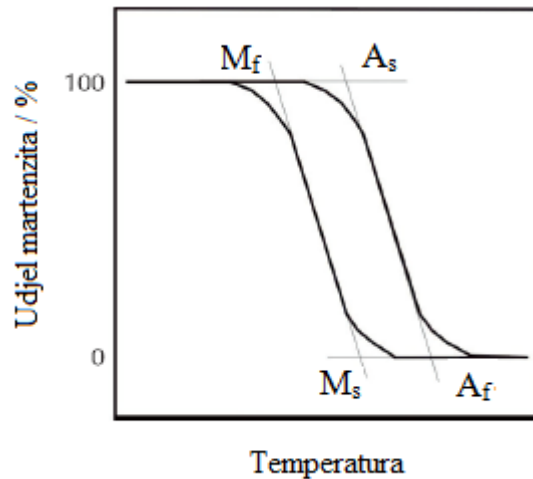
Slika 2. Shematski prikaz promjene oblika jedinične ćelije kod martenzitne transformacije [5]

Martenzitna se struktura može dobiti na dva načina:

- naglim hlađenjem s visoke temperature, mehanizmom smicanja ili procesom nukleacije i rasta kristala (tzv. bezdifuzijska transformacija) martenzit nastaje spontano
- podvrgavanjem legure naprežanju na određenoj temperaturi iznad tzv. kritičnog naprežanja inducira se nastajanje pločica martenzita [7].

Dvije najznačajnije faze kod legura s prisjetljivosti oblika koje se razlikuju u kristalnim strukturama su: austenit - A (stabilan na višim temperaturama) i martenzit - M (stabilan na nižim temperaturama). Tijekom procesa martenzitne transformacije dolazi do pojave temperaturne histereze, poput one prikazane na slici 3, jer se procesi zagrijavanja i hlađenja ne odvijaju na istim temperaturama. Karakteristične temperature martenzitne transformacije su:

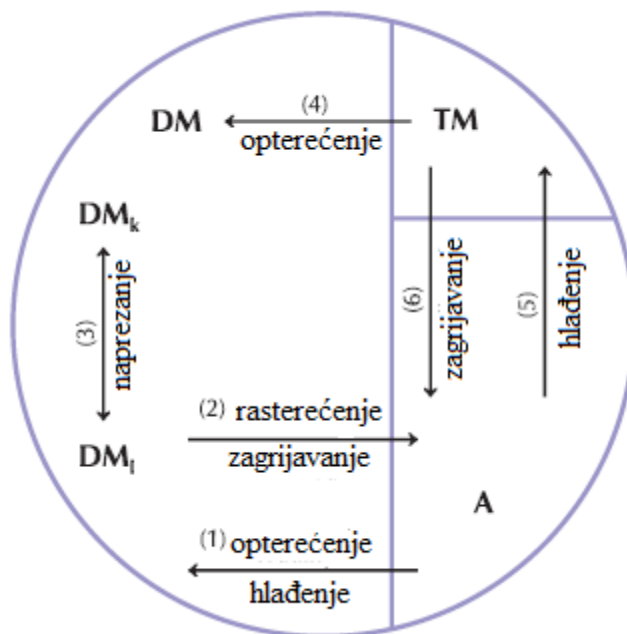
A_s - temperatura početka austenitne transformacije, °C
 A_f - temperatura završetka austenitne transformacije, °C
 M_s - temperatura početka martenzitne transformacije, °C
 M_f - temperatura završetka martenzitne transformacije, °C [3].



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

b) Efekt prisjetljivosti oblika

Legure s efektom prisjetljivosti oblika pokazuju svojstvo prisjetljivosti oblika kada se deformiraju u fazi samoprilagođavajućeg martenzita i nakon toga rasterećuju ispod temperature A_s . Ako se nakon toga zagriju na temperaturu iznad A_f , legure će se vratiti u početni oblik koji je imala austenitna faza [1]. Na slici 4 je prikazana veza između austenita, samoprilagođavajućeg martenzita i martenzita induciranog naprežanjem i šest mogućih transformacija između njih [3].

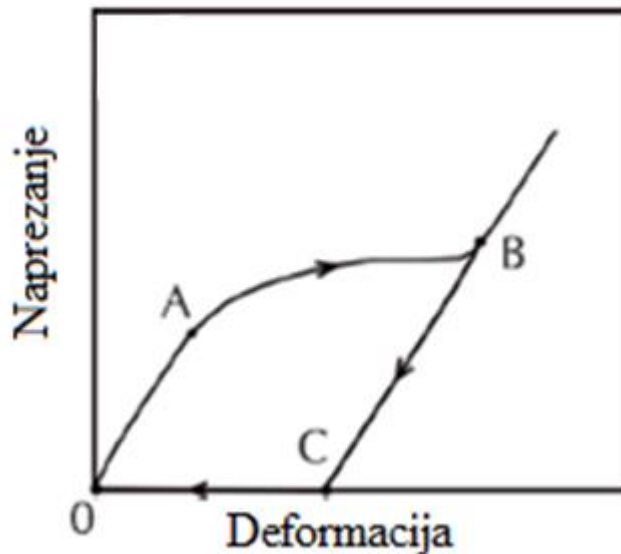


Slika 4. Shematski prikaz šest faznih transformacija legura s prisjetljivosti oblika gdje su: A - austenit, TM - samoprilagođavajući martenzit, DM - naprezanjem inducirani martenzit, DM_k - naprezanjem inducirani martenzit (varijanta k) i DM_l - naprezanjem inducirani martenzit (varijanta l) [3]

Veze prikazane na slici 4 su:

1. austenit se transformira u naprezanjem inducirani martenzit pod djelovanjem naprezanja ($A \rightarrow DM$),
2. naprezanjem inducirani martenzit transformira se povratno u austenit nakon rasterećenja na visokim temperaturama ($DM \rightarrow A$),
3. naprezanjem inducirani martenzit (varijanta k) transformira se u drugi naprezanjem inducirani martenzit (varijanta l) pri određenom naprezanju ($TM \rightarrow DM$),
4. samoprilagođavajući martenzit transformira se u naprezanjem inducirani martenzit pri određenom naprezanju ($TM \rightarrow DM$),
5. austenit se transformira u naprezanjem inducirani martenzit pri naprezanju ($A \rightarrow DM$),
6. samoprilagođavajući martenzit se transformira u austenit pri zagrijavanju ($TM \rightarrow A$) [3].

Legura s prisjetljivosti oblika koja ima jednosmjerni efekt prisjetljivosti oblika zadržava deformirano stanje nakon deformacije, a vraća se u prvotno stanje pri zagrijavanju. Na slici 5 prikazan je dijagram naprezanje – deformacija za leguru s jednosmjernim efektom prisjetljivosti oblika. Mehanički opterećenom uzorku u točki A započinje transformacija samoprilagođavajućeg martenzita u deformacijski inducirani martenzit koja završava u točki B. Nakon prestanka djelovanja opterećenja legura zadržava novi oblik prikazan točkom C. Da bi se uzorak vratio u početni oblik mora se zagrijavati čime se inducira povratna fazna transformacija. Ovakav proces se naziva jednosmjerni efekt prisjetljivosti oblika [3].



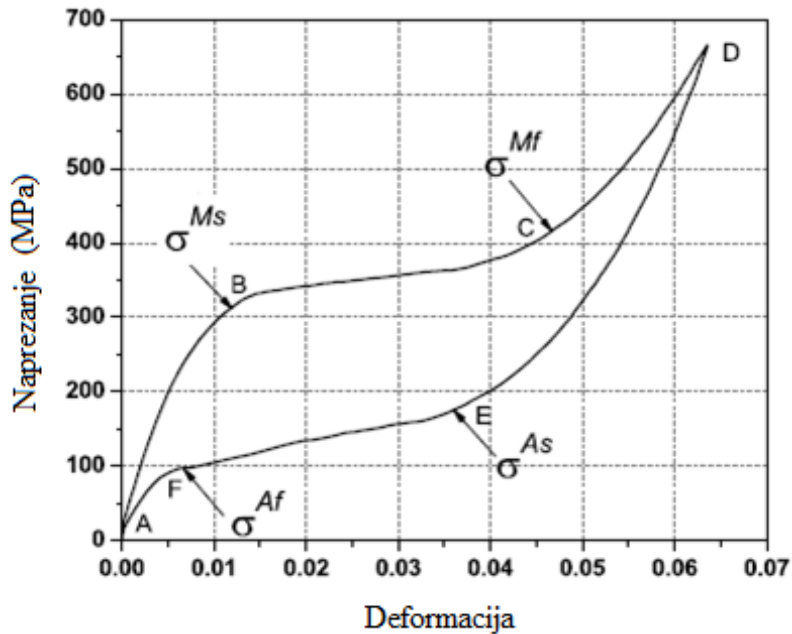
Slika 5. Dijagram naprezanje – deformacija za leguru s prisjetljivosti oblika [3]

Legure s prisjetljivosti oblika mogu imati i dvosmjerni efekt prisjetljivosti oblika. On nastaje ako legura mijenja svoj oblik tijekom toplinskih ciklusa između oblika koji ima pri višoj temperaturi i oblika koji poprima pri nižoj temperaturi. Dvosmjerni efekt prisjetljivosti oblika je posljedica defekata izazvanih treniranjem legure. Treniranje ovakvih legura s prisjetljivosti oblika se provodi ponovnim termomehaničkim opterećenjem legure dok se histereza materijala ne stabilizira i neelastična deformacija ne zasiti. Ponavljanje istog opterećenja na isti način tijekom treninga može dovesti do promjena u mikrostrukтури, koje mogu proizvesti trajne makroskopske promjene u ponašanju legura. Novija metoda treniranja legura s prisjetljivosti oblika s dvosmjernim efektom zasniva se na starenju legura opterećenih u martenzitnoj fazi [1].

2.3. Pseudoelastičnost

Pseudoelastičnost je povezana s naprežanjem pokrenutom transformacijom, koja uzrokuje povećanje naprežanja tijekom opterećenja i smanjenje tijekom rasterećenja na temperaturama iznad temperature A_f . Na slici 6 prikazana je krivulja pseudoelastičnog ponašanja legura s prisjetljivosti oblika. Od točaka A do B događa se elastična deformacija. U točki B naprežanje dosegne vrijednost σ_{Ms} koja označava početak transformacije u martenzit. Iz dijagrama je vidljivo da transformacija iz austenita u martenzit uzrokuje veliku neelastičnu deformaciju. Martenzitna transformacija traje dok naprežanje ne dosegne vrijednost σ_{Mf} u točki C koja označava kraj martenzitne transformacije [1].

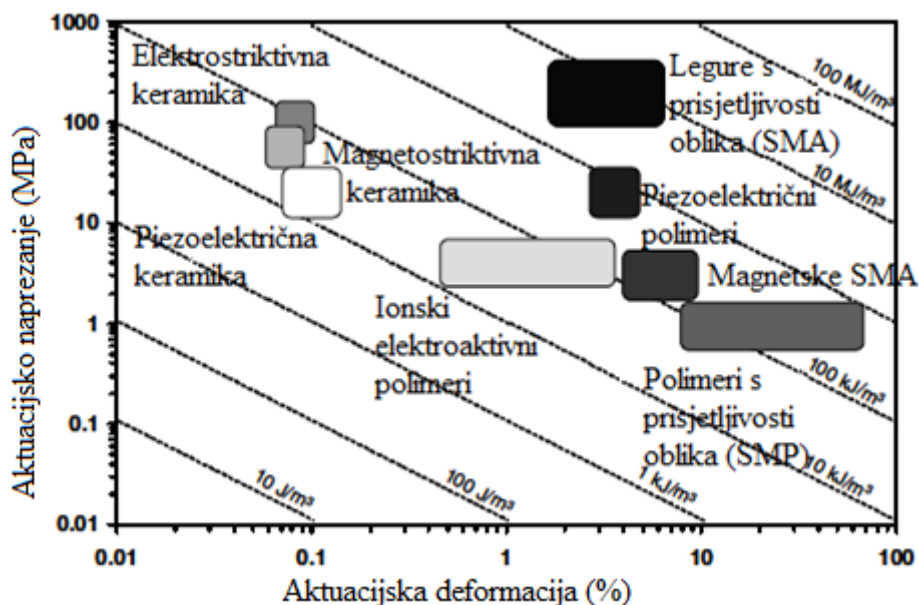
Kraj martenzitne transformacije karakterizira izrazita promjena nagiba krivulje koja je povezana s elastičnim opterećenjem martenzitne faze. Daljnje povećanje naprežanja ne uzrokuje transformacije već samo elastičnu deformaciju prikazanu između točaka C i D. Rasterećenjem materijala naprežanje se smanjuje i martenzit se elastično oporavlja između točaka D i E. U točki E naprežanje dosegne vrijednost σ_{As} koje označava početak austenitne transformacije. Kraj austenitne transformacije se događa na rubu elastičnog područja austenita u točki F, kad naprežanje dosegne vrijednost σ_{Af} . Nakon toga materijal se elastično oporavlja do točke A [1,8].



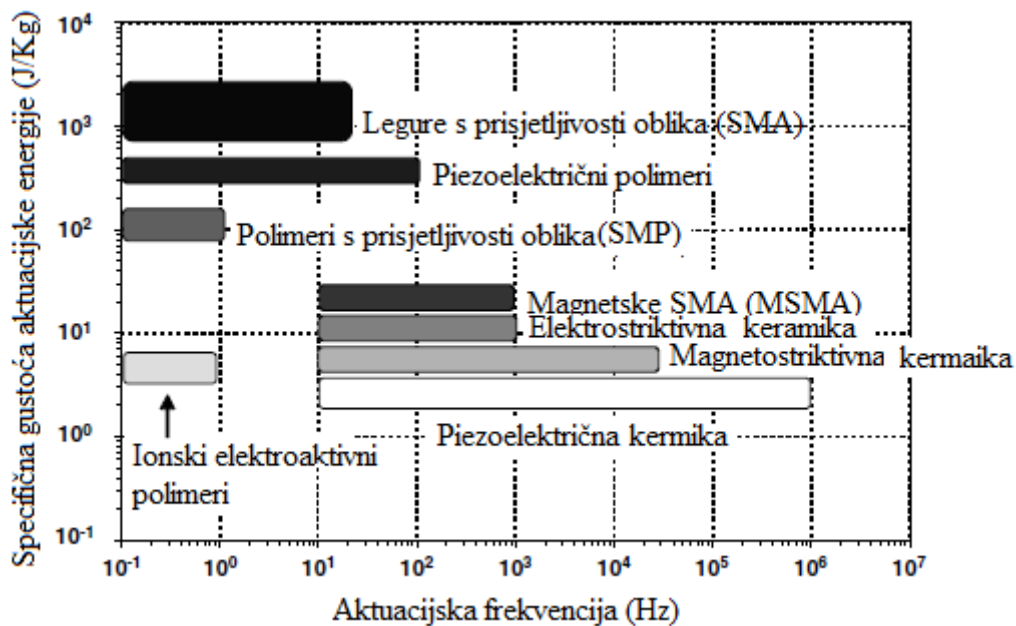
Slika 6. Dijagram prikaza pseudoelastičnosti tipične legure s prisjetljivosti oblika [1]

Pod pojmom psuedoelastičnost podrazumijeva se superelastičnost i tzv. "rubber-like" ponašanje materijala. "Rubber-like" ponašanje legure je deformacija martenzita koja je veća od stvarne elastične deformacije, a manja od pseudoelastične deformacije.

Iako pogodnost aktivnih materijala ovisi o mnogo faktora, dva glavna faktora kad se odlučuje o primjeni ovih materijala su: gustoća aktucijske energije (dostupni rad po volumenu jedinice) i aktucijska frekvencija materijala. Zahtjevani materijali imaju obje vrijednosti visoke. Na slikama 7 i 8 prikazane su gustoće aktucijskih energija i frekvencija. Gustoća aktucijske energije prikazana je na slici 7 isprekidanom crtom i definira se kao umnožak aktucijske deformacije i aktucijskog naprezanja [1].



Slika 7 . Dijagram raspona gustoće aktucijskih energija različitih aktivnih materijala [1]



Slika 8. Dijagram usporedbe aktuacijskih frekvencija različitih aktivnih materijala [1]

Kao primjer se može izdvojiti Ni-Ti legura s prisjetljivosti oblika koja pokazuje jednu od najvećih gustoća aktuacijske energije od 10 J/cm^3 što je 25 puta veća vrijednost od gustoće aktuacijske energije električnih motora. Takve legure mogu podići teret 100 puta veći od vlastite težine [2].

2.4. Mikrolegiranje legura s prisjetljivosti oblika

Legiranje je naziv za stvaranje legure, tj. čvrste otopine, smjese ili intermetalnoga spoja dvaju ili više metala (rjeđe metala i nemetala), i to miješanjem u rastaljenom stanju ili sinteriranjem praha [9]. Legiranje se provodi kada želimo dobiti neka istaknuta svojstva koja ne posjeduju ni jedan od elemenata pojedinačno. Zbog međudjelovanja osnovnog elementa s legiranim elementima i legiranih elemenata međusobno nije moguće točno predviđanje svojstava jer se djelovanje pojedinih elemenata ne može zbrajati. Neizbježna moguća posljedica legiranja je i pogoršanje nekih svojstava [10].

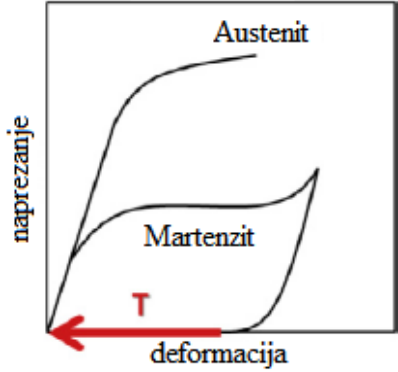
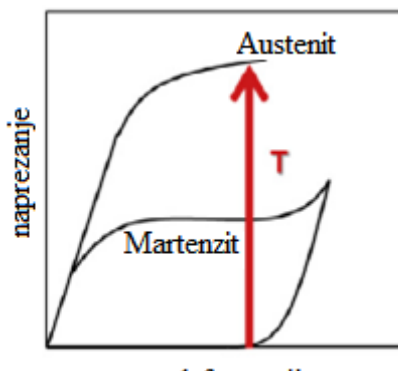
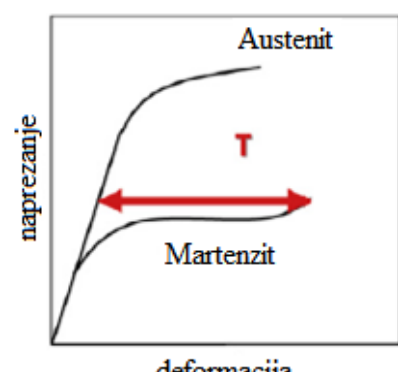
Uobičajena podjela procesa legiranja je na nisko-, srednje-, visoko- i mikro-legirajuće procese. Upravo zbog toga što se pri mikrolegiranju dodaju vrlo male količine elemenata koji često zahtijevaju posebne uvjete taljenja i lijevanja, ti postupci su često komplicirani i skupi. Mikrolegirajući i ostali legirajući elementi razlikuju se jedino u njihovom sadržaju u leguri jer se gornja koncentracija mikrolegirajućih elemenata izražava u desetom dijelu postotka [9, 11].

Legure s efektom prisjetljivosti oblika mikrolegiraju se s V, B, Zr ili Ti kako bi se usitnilo zrno, jer usitnjenost zrna utječe na kritične temperature faznih transformacija [7,12,13].

2.5. Osnovna svojstva i primjena legura s prisjetljivosti oblika na bazi bakra

Kod legura s prisjetljivosti oblika čak i vrlo male promjene sastava uvelike utječu na svojstva [7]. Primjena "memorijskog efekta" se može podijeliti u 4 grupe ovisno o primarnoj funkciji "memorijskog elementa", gdje se efekt prisjetljivosti oblika može koristiti za stvaranje pokreta i/ili sile i za pohranu deformacijske energije kao što je prikazano u tablici 1.

Tablica 1. Kategorije primjene "memorijskog" oblika [2]

Kategorija	Opis	Primjer
Slobodan oporavak	Funkcija "memorijskog elementa" je proizvodnja kretanja ili naprezanja u primjeni. Princip rada: "Memorijski element" se rasteže i rasterećuje. Ostaje u rastegnutom stanju dok se ne zagrije iznad transformacijske temperature i vrati u početni oblik, a naknadno hlađenje ispod transformacijske temperature ne uzrokuje makroskopske promjene oblika.	Ni-Ti okviri za naočale 
Ograničeni oporavak	"Memorijskom elementu" je ograničena promjena oblika pa stvara naprezanje ili silu na predmet. Princip rada se zasniva na sprječavanju vraćanja "memorijskog elementa" u početni oblik nakon razvlačenja, i stvaranju znatne sile ako ga se zagrije iznad prijelazne temperature.	Hidrauličke spojke, spojnice i konektori 
Aktuator ili proizvodnja rada	Većina primjena spada u ovu kategoriju. Postoji tri tipa aktuatora : a) Aktuator silom: "Memorijski element" prenosi silu preko znatnog raspona svog povratka oblika, i često u više ciklusa. b) Proporcionalna kontrola: "Memorijski element" koristi samo dio raspona svog povratka oblika kako bi točno pozicionirao mehanizam, jer se transformacija odvija kroz područje temperatura, a ne na točno određenoj temperaturi. c) Dvosmjerni efekt s vanjskom	Električni i termalni aktuatori (otvarači prozora, ventili) i toplinski motori 

	povratnom silom: "Memorijski element" stvara kretanje da bi svladao silu i obavio rad. "Memorijski element" se zagrijavanjem steže kako bi podigao teret, a teret će razvući "memorijski element" kad se ohladi i tako ga vratiti u početno stanje.	
Superelastičnost	Primjene su izotermičke prirode i uključuju pohranjivanje potencijalne energije.	Okviri naočala, žice aparatića za zube

Jedinstveno ponašanje Ni-Ti legura s prisjetljivosti oblika dovelo je do novih i inovativnih primjena tih legura u automobilskoj, svemirskoj, energetske, kemijsko-procesnoj, sigurnosnoj i zaštitarskoj industriji.

U modernim vozilima, broj senzora i aktuatora se izrazito povećava zbog zahjeva za sigurnijim, udobnijim vozilima s boljim voznim svojstvima. Rastuća "drive-by-wire" tehnologija nudi niz prilika za aktuatore izrađene od legura s prisjetljivosti oblika kao alternativu elektromagnetskim aktuatorima primjenjenim u automobilskoj industriji. Mehanička jednostavnost i male dimenzije aktuatora izrađenih od legura s prisjetljivosti oblika znatno smanjuju oblik, težinu i cijenu automobilske komponente i pružaju značajne prednosti u odnosu na konvencionalne aktuatore.

Teoretska toplinska iskoristivost legura s prisjetljivosti oblika je 10 do 15 %, a često i ispod 1 % u praktičnoj primjeni. Zbog toga su primjenjivi samo tamo gdje energetska učinkovitost nije bitna. Postoji i razlika između učinkovitosti legure s prisjetljivosti oblika i učinkovitosti aktuatora od te legure. Većina aktuatora je zasnovana na radu opruge izrađene od legure s prisjetljivosti oblika, gdje relativno mala, mikroskopska deformacija uzrokuje velike makroskopske pomake. Raspodjela naprezanja po poprečnom presjeku nije konstantna pa zahtjeva veći volumen materijala za stvaranje iste sile, što negativno utječe na učinkovitost i primjenjivost aktuatora [2].

Zbog nekih ograničenja legura s prisjetljivosti oblika poput visoke cijene proizvodnje, ograničene povratne deformacije, ograničenih radnih temperatura razvijani su drugi oblici materijala s prisjetljivosti oblika. Oni mogu biti:

- a) Visokotemperaturne legure s prisjetljivosti oblika
Visokotemperaturne legure s prisjetljivosti oblika (HTSMA) koriste se na temperaturama iznad 100 °C. Teško ih je proizvesti i istrenirati zbog njihove ograničene istezljivosti ili slabe otpornosti na zamorno opterećenje na sobnim temperaturama. Danas su u temperaturnom rasponu od 100 – 300 °C primjenjive legure Ti-Ni-Pd, Ti-Ni-Pt, Ni-Ti-Hf i Cu-Al-Mn-Ni.
- b) Magnetske legure s prisjetljivosti oblika
Magnetske legure s prisjetljivosti oblika (engl. *Magnetic Shape Memory Alloys – MSMA*) poznate su i kao feromagnetske legure s prisjetljivosti oblika. Te legure mogu aktivirati na višim frekvencijama (do 1 kHz) jer se akucijska energija prenosi magnetskim poljima a ne relativno sporim procesima prijenosa topline. Magnetske legure s prisjetljivosti oblika mogu proizvesti istu specifičnu snagu kao i klasične legure s prisjetljivosti oblika, ali na višim frekvencijama. Nedostatak magnetskih legura s prisjetljivosti oblika je da su vrlo krhke, krute i primjenjive na niskim

temperaturama (zbog toga ih je teško oblikovati). Neke od tih legura su: Ni-Mn-Ga, Fe-Pd i Ni-Mn-Al.

c) Materijali s prisjetljivosti oblika u obliku tankog filma

Napredak proizvodnih tehnologija omogućio je proizvodnju materijala s prisjetljivosti oblika u obliku tankog filma. Takav materijal se direktno nanosi na mikro-proizvedene materijale kako bi stvorili mikro-aktuatore.

d) Polimeri s prisjetljivosti oblika

Polimere s prisjetljivosti oblika (engl. *Shape Memory Polymers*) relativno je lako proizvesti i brzo istrenirati. Može ih se prilagoditi za razne primjene. Smatraju se boljom alternativom legurama s prisjetljivosti oblika zbog svoje niže cijene, bolje učinkovitosti, biorazgradivosti i boljih mehaničkih svojstava. Polimeri s prisjetljivosti oblika mogu imati dvije ili više promjena oblika koje se pokreću toplinski, magnetskim poljima, optički ili otopinama. Ipak legure s prisjetljivosti oblika se više primjenjuju od polimera s prisjetljivosti oblika gdje se zahtjevaju veće aktucijske sile i brži odziv [2].

2.6. Optička i pretražna elektronska mikroskopija

a) Optička mikroskopija

Optička mikroskopija se u metalurgiji koristi za određivanje polikristalinih i/ili višefaznih makroskopskih nesavršenosti. Za dobivanje uvećane slike predmeta mikroskop koristi vidljivu svjetlost i sustav leća. Većina uzoraka koji se ispituju u metalurgiji su neprozirni, pa mikroskop koristi reflektirano svjetlo uzorka koje snima kamera. Povećanje slike koje snima kamera je najčešće od 300 - 800 puta. Povećanja 1000 i više puta mogu postići novi optički mikroskopi. Ispitivanje površine uzorka pomoću optičkog mikroskopa omogućava proučavanje grešaka mikrostrukture, granice faza, fizikalnih nečistoća, faza nastalih prilikom skrućivanja, itd. Važno svojstvo optičke mikroskopije je da se rezultati snimanja mogu povezati s analitičkim podacima dobivenim drugim tehnikama za fizikalno - kemijsku karakterizaciju spojeva. Kamere korištene u optičkoj mikroskopiji stvaraju sliku pomoću računalnog čipa na koji pada svjetlost, pa nije potreban film. Posljednjih godina količina informacija u pikselima se približava ali još nije dostigla kvalitetu tradicionalnog filma. Digitalne snimke omogućuju računalnu manipulaciju i poboljšavanje kao i prednosti digitalne pohrane fotografija. Napredak u digitalnoj tehnici je omogućio brže i efikasnije prikupljanje mjerljivih podataka bilo da se radi o fotosjetljivim tvarima ili snimanju živih stanica u njihovom prirodnom okruženju [14,15].

b) Pretražna elektronska mikroskopija

Pretražni elektronski mikroskopi (SEM) koriste se od 60-tih godina XX. stoljeća, i smatraju se najsvestranijim uređajima za ispitivanje i analizu mikrostrukturnih svojstava čvrstih tvari. Najveća prednost pretražnog elektronskog mikroskopa je rezolucija – sposobnost da se "vide" veoma mali objekti, zatim sposobnost da objekti različitih visina ostanu u fokusu i mogućnost da se analizira sastav uzorka [15].

Glavni dijelovi pretražnog elektronskog mikroskopa su:

- a) komora za uzorke,
- b) elektronska kolona koja stvara snop elektrona,
- c) detektori,
- d) sustav za gledanje koji dolazne signale pretvara u sliku.

Pretražni elektronski mikroskop radi na principu skeniranja površine ispitivanog uzorka precizno fokusiranim snopom elektrona. Snop elektrona pobuđuje (izbija) elektrone iz atoma uzorka. Energija pobuđenih atoma mjeri se detektorom i pomoću računala stvara se slika detektiranih elemenata u uzorku. Uzorak se nalazi na nosaču u komori koja se, kao i elektronska kolona, nalazi pod niskim ili visokim tlakom [15].

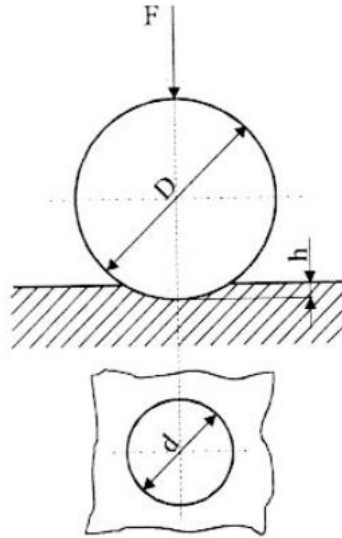
Energetsko disperzijska spektrometrija (EDS) se može provesti na tri načina: točkasto, linijski i "mapping". Za identifikaciju i kvantitativno utvrđivanje kemijskih elemenata u određenom području uzorka, snop elektrona se usmjerava na odabrano mjesto, što odgovara analizi u točki. Da bi se utvrdio koncentracijski profil nekog elementa, elektronski snop se pomiče duž određene linije po uzorku, odnosno provodi se linijska analiza. Kada se snop elektrona pomiče po izabranom području uzorka, dobiva se raspodjela elemenata po odabranoj površini, tzv. „mapping“.

2.7. Metode Ispitivanje tvrdoće

Tvrdoća je otpornost materijala prema prodiranju drugog, znatno tvrdog materijala. Prvu metodu za mjerenje tvrdoće razvio je Mohs, s tim da njegova metoda vrijedi samo za minerale koje je podijelio u 10 razreda tvrdoće. Za mjerenje tehničkih materijala Mohsova metoda nije primjenjiva pa je razvijeno više drugih metoda ispitivanja tvrdoće. Za provođenje ispitivanja tvrdoće površina uzorka ili strojnog dijela mora biti odgovorajuće pripremljena. Postupak mjerenja tvrdoće tek neznatno oštećuje uzorak [16].

Mjerenje tvrdoće se zasniva na mjerenju površine ili dubine otiska što ga penetrator načini u ispitivanom materijalu. Ovim načinom moguće je mjerenje tvrdoće materijala koji se mogu plastično deformirati. Uređaji za mjerenje tvrdoće nazivaju se tvrdomjeri, a koriste penetratore oblika kuglice, stošca ili piramide. Danas najčešće korištene metode za mjerenje tvrdoće su po: Brinellu, Vickersu i Rockwellu [16].

Brinellova metoda (HB) kao penetrator koristi kuglicu od kaljenog čelika, koja u ispitivanom materijalu ostavlja otisak u obliku kugline kalote kao što je prikazano na slici 9. Promjeri kuglice D su normirani i iznose: 10; 5; 2,5; 2 i 1 mm. Kuglicom od kaljenog čelika mogu se mjeriti materijali tvrdoće do 450 HB, jer bi kod mjerenja viših tvrdoća došlo do oštećenja kuglice [16].



Slika 9. Mjerenje tvrdoće po Brinellu [12]

Izraz za tvrdoću po Brinellu iznosi:

$$HB = \frac{F \cdot 0,204}{\pi \cdot D \left[D - \sqrt{D^2 - d^2} \right]} \quad (1)$$

gdje je:

- F - sila, N
- D - promjer kuglice, mm
- d - promjer otiska, mm

Da bi mjerenje bilo uspješno promjer otiska d treba iznositi od 0,25 do 0,5 D . Ako otisak nije u tom rasponu treba promijeniti iznos sile. Potrebni iznos sile za odabrani promjer kuglice D dobije se iz iznosa stupnja opterećenja koji je određen za pojedine grupe metalnih materijala. Vrijeme utiskivanja kuglice u materijal iznosi od 10 do 15 sekundi.

Brinellova tvrdoća je bezdimenzionalna veličina, uz koju se još piše dimenzija kuglice, primijenjena sila, te trajanje utiskivanja, npr: 150 HB 2/150/10 gdje je:

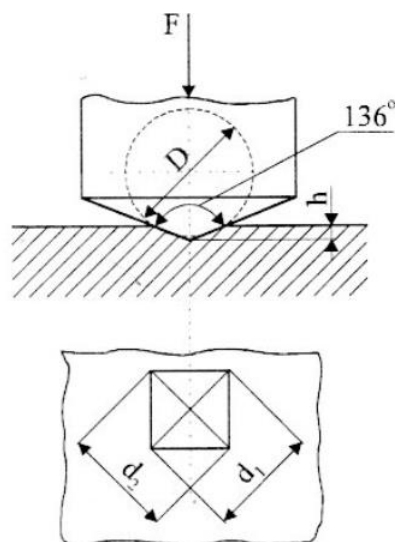
- 150 iznos tvrdoće
- 2 promjer kuglice D , mm
- 150 sila utiskivanja F , N pomnožena s 0,102
- 10 vrijeme utiskivanja t , s [16]

Vickersova metoda (HV) kao penetrator koristi dijamantnu četverostranu piramidu s kutem od 136° između stranica kao što pokazuje slika 10. Kod ove metode mjere se dijagonale baze otisnuća, nakon toga se dobije srednja vrijednost dijagonale d , preko koje se dobije površina otisnuća. Tvrdoća se dobije prema izrazu:

$$HV = \frac{F \cdot 0,188}{d^2}$$

gdje je:

- F - sila, N
- d - srednja vrijednost dvije izmjerene dijagonale otisnuća, mm [16].



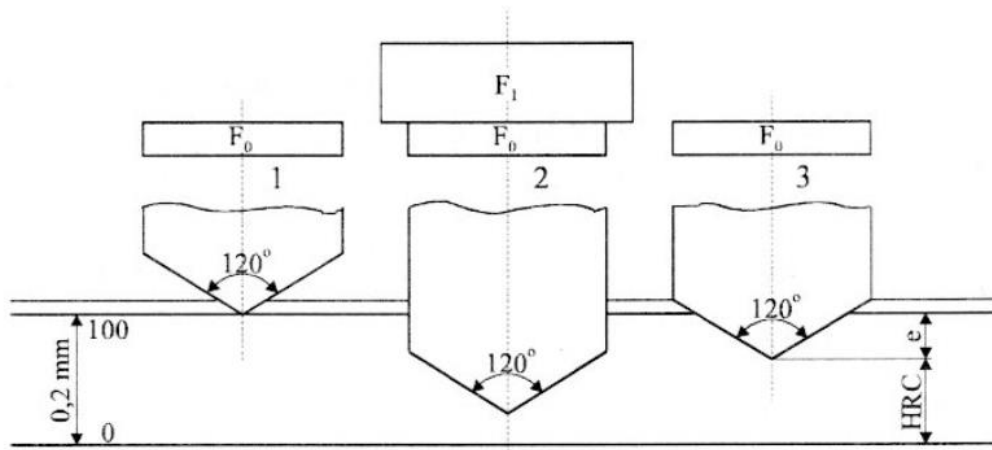
Slika 10. Mjerenje tvrdoće po Vickersu [16]

Vickersovom metodom mogu se mjeriti i najtvrdi materijali. Ovisno o iznosu sile mogu se mjeriti:

- a) tvrdoća - ako je iznos sile utiskivanja od 49 do 980 N
- b) semimikrotvrdoća - ako je iznos sile utiskivanja od 1,96 do 49 N
- c) mikrotvrdoća - ako je iznos sile utiskivanja niži od 1,96 N.

Vrijeme opterećivanja penetratora iznosi 10 do 15 sekundi dok za mekane materijale može biti i duže. Vickersova tvrdoća je bezdimenzionalna veličina, a uz iznos tvrdoće navodi se i sila opterećivanja penetratora u trajanju utiskivanja 10 do 15 sekundi (npr. 450HV10). Ukoliko je trajanje utiskivanja bilo duže, dodaje se u oznaku i vrijeme (npr. 450 HV10/30) [16].

Rockwellova metoda (HRC) kao penetrator koristi dijamanтни stožac ili kuglicu od kaljenog čelika. Kod ove metode se ne mjeri površina otiska nego dubina prodiranja penetratora. Zbog toga tvrdomjer na sebi ima skalu na kojoj se odmah može očitati vrijednost tvrdoće. Mjerenje se izvodi tako da se penetrator prvo opterećuje predopterećenjem F_0 , koje daje početnu točku mjerenja. Potom slijedi glavno opterećenje F , nakon čega se penetrator rasterećuje te se tek onda mjeri tvrdoća. Načini opterećivanja penetratora za HRC metodu (penetrator je dijamanтни stožac) prikazan je shematski na slici 11 [16].



Slika 11. Mjerenje tvrdoće po HRC metodi [12]

3. EKSPERIMENTALNI DIO

3.1. Taljenje i lijevanje Cu-Al-Mn legure mikrolegirane s titanom

Kako bi se dobila legura željenog sastava prvo se izračunala i izvagala potrebna količina čistih elemenata (Cu, Al, Mn, Ti). Elementi su istaljeni u elektrolučnoj peći pod zaštitnom atmosferom argona. Uzorci su 4 puta okretani i taljeni da bi se izjednačio sastav a nakon toga su još jednom pretaljeni i izliveni u kalup. Na slici 12 je prikazana elektrolučna vakumska peć korištena za taljenje i lijevanje istraživane Cu-Al-Mn-Ti legure. Cilj je bio proizvesti leguru sastava Cu-9Al-7Mn s dodatkom 0,4% Ti (mas.%).



(a)

(b)

Slika 12. Fotografija elektrolučne vakumske peći (a) i bakrenog bloka za elektrolučno taljenje metala elektrolučne vakumske peći (b)

3.2. Kaljenje Cu-Al-Mn legure mikrolegirane s titanom

Da bi se postigla martenzitna mikrostruktura istraživana legura je toplinski obrađena postupkom kaljenja. Uzorci su zagrijavani u elektrootpornoj komornoj peći na 900 °C u trajanju 30 minuta te su zatim hlađeni u vodi. Na slici 13 su prikazani elektrootporna komorna peć i posuda za hlađenje.



(a)



(b)

Slika 13. Fotografija peći za žarenje (a) i posude za hlađenje uzoraka u vodi (b)

3.3. Metalografska priprema

Dobiveni odljevci (ingoti) su prerezani uz hlađenje vodom kako bi se dobio uzorak odgovarajućeg oblika koji je tada pomoću preše utisnut u vodljivu masu zbog lakše metalografske pripreme. Na slici 14 prikazani su uređaj za rezanje uzoraka i uređaj za vruće prešanje uzoraka u vodljivu masu.



(a)



(b)

Slika 14. Fotografija uređaja za rezanje uzoraka (a) i uređaja SimpliMet 1000 za vruće prešanje uzoraka u vodljivu masu (b)

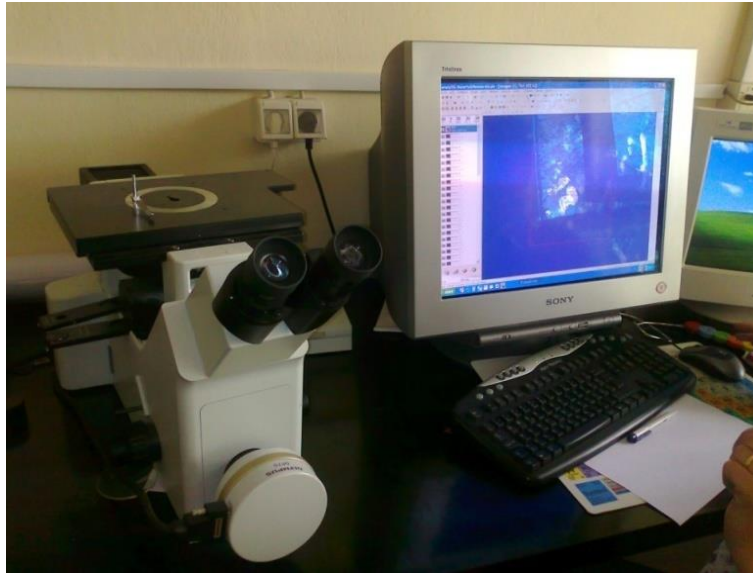
Brušenje je izvedeno strojno, brusnim papirima različite gradacije (400, 600, 800, 1000, 1200) uz konstantno hlađenje vodom na uređaju prikazanom na slici 15. Poliranje do metalnog sjaja je izvedeno uz dodatak vodene suspenzije aluminijevog oksida (Al_2O_3) veličine čestica 0,3 μm . Poliranje i brušenje je provođeno pod silom pritiska 10 N u trajanju 5 minuta brzinom 150 o/min. Prije analize na optičkom mikroskopu površina uzoraka je nagrižena otopinom za nagrivanje koja se sastojala od 2,5 g FeCl_3 , 48 ml metanola i 10 ml HCl u trajanju 5 sekundi.



Slika 15. Fotografija uređaja PHOENIX BETA za metalografsku pripremu

3.4. Mikroskopska analiza

Optička mikroskopija je provedena na uređaju Olympus GX51 (slika 16a) i to na dvije pozicije (sredina i rub uzorka) pri povećanjima 50x, 100x, 200x i 500x. Pretražna elektronska mikroskopija je provedena na uređaju Tescan Vega 5136MM (slika 16b) također na dvije pozicije i pri povećanjima 500x, 1000x, 2000x, 3000x i 5000x. Kemijski sastav legura je analiziran energetske disperzijskim spektrometrom (EDS) kojim je opremljen pretražni elektronski mikroskop. EDS analiza je provedena za leguru Cu-9Al-7Mn s dodatkom 0,4% Ti pri povećanju 5000x i to u lijevanom i kaljenom stanju.



(a)

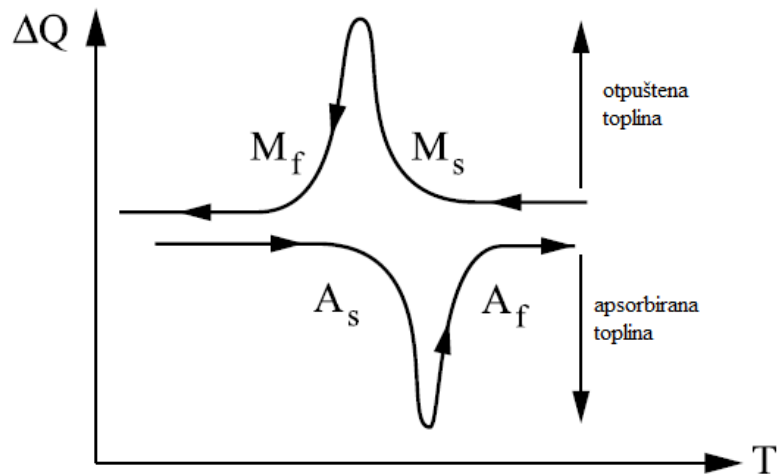


(b)

Slika 16. Fotografija optičkog mikroskopa Olympus GX51 (a) i pretražnog elektronskog mikroskopa Tescan Vega 5136MM (b)

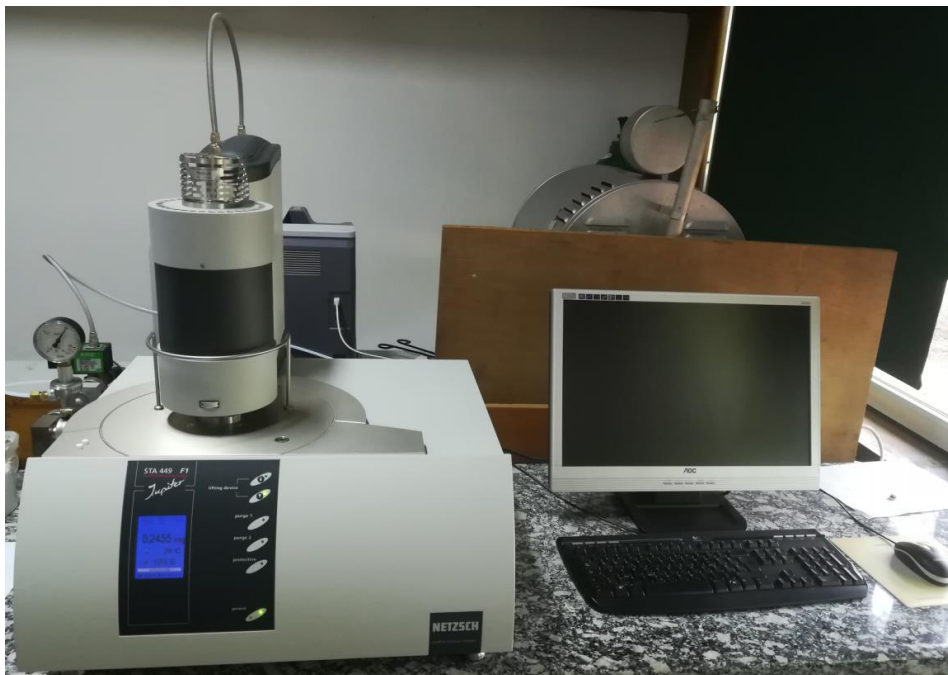
3.5. Diferencijalno pretražna kalorimetrija

Diferencijalno pretražna kalorimetrija (DSC) koristi se za mjerenje temperature taljenja, latentne topline taljenja, temperature i energije kristalnih faznih prijelaza, precipitacijske energije i temperature, specifične topline ili toplinskog kapaciteta. DSC mjeri količinu energije koju uzorak apsorbira ili otpusti kada se zagrijava ili hladi, i omogućuje mjerenje četiri temperature karakteristične za fazne transformacije kod legura s prisjetljivosti oblika (A_s , A_f , M_s , M_f) (slika 18) [6,17].



Slika 17. Shematski prikaz rezultata mjerenja temperatura faznih transformacija DSC metodom [6]

DSC je najčešće korištena metoda toplinske analize zbog svojih prednosti: mala količina uzorka, brzo vrijeme provedbe mjerenja, visoka preciznost mjerenja temperature ($\pm 1^\circ\text{C}$) i toplinskog toka ($\pm 2\%$). Uređaj za DSC analizu prikazan je na slici 18 [6,17].



Slika 18. Fotografija uređaja za DSC analizu NETZSCH STA 449 F1

3.6. Ispitivanje tvrdoće Vickersovom metodom

Tvrdoća legure ispitivana je metodom po Vickersu s iznosom sile utiskivanja 9,804 N u trajanju od 10 sekundi, a dijagonale su mjerene pri povećanju 500x na tvrdomjeru prikazanom na slici 19.

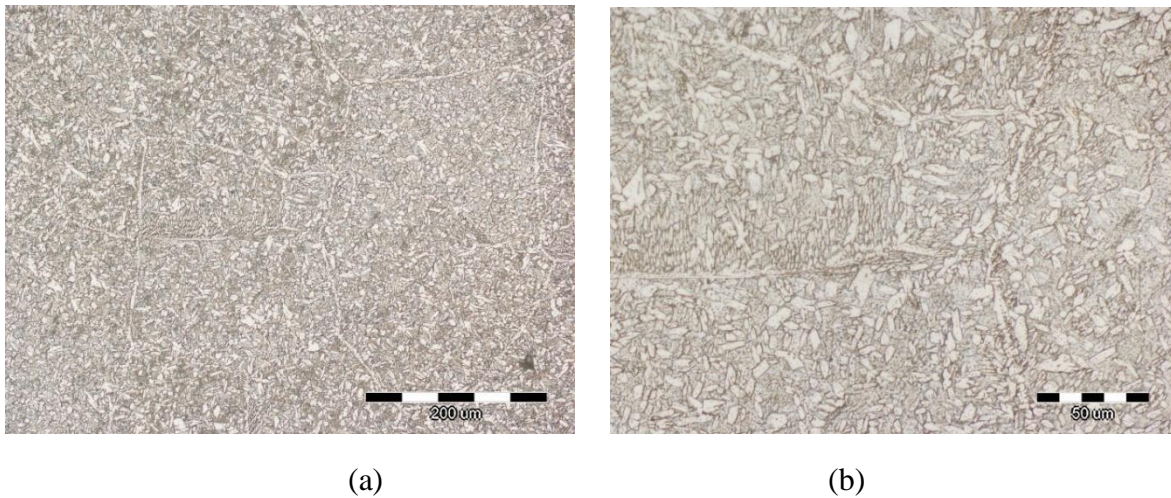


Slika 19. Fotografija tvrdomjera Leica VHMT

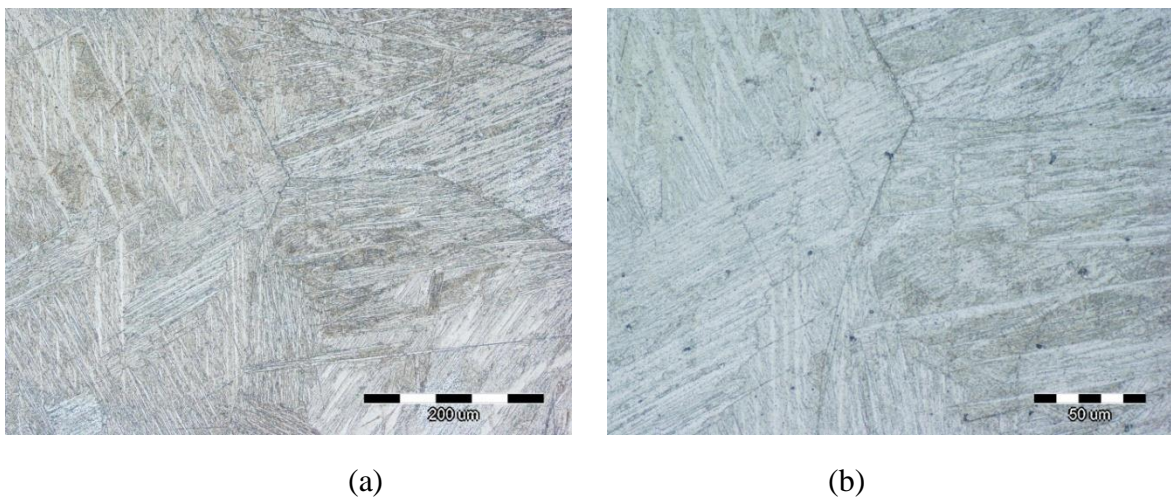
4. REZULTATI I RASPRAVA

4.1. Rezultati mikroskopske analize i diferencijalno pretražne kalorimetrije

Snimanje površine optičkim mikroskopom provedeno je da bi se utvrdile prisutne faze tj. prisutnost martenzitne transformacije. Na slici 20 vidljiva je površina uzorka legure Cu-Al-Mn-Ti u lijevanom stanju, a na slici 21 površina uzorka u kaljenom stanju. Analizom optičkih mikrografija može se uočiti da u lijevanom stanju nema martenzitne faze, dok u kaljenom stanju postoji dvofazna mikrostruktura (vjerojatno β i β_1').

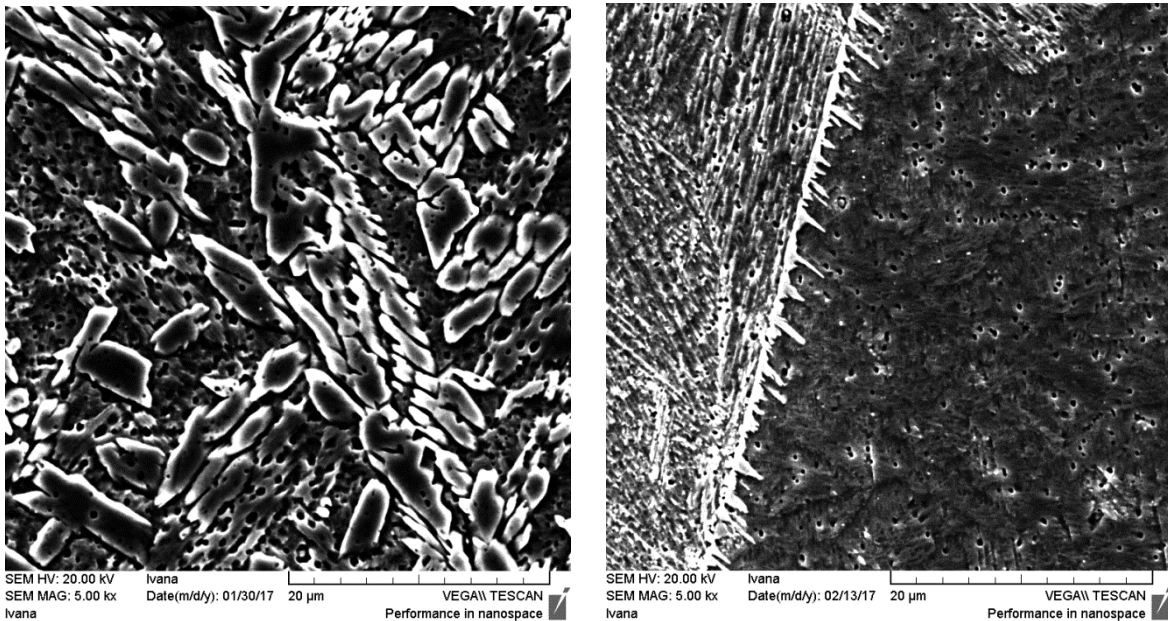


Slika 20. Optičke mikrografije Cu-Al-Mn-Ti legure u lijevanom stanju pri povećanju 200x (a) i 500x (b)



Slika 21. Optičke mikrografije Cu-Al-Mn-Ti legure u kaljenom stanju pri povećanju 200x (a) i 500x (b)

Slika 22 prikazuje površinu uzoraka u lijevanom i kaljenom stanju nakon snimanja pretražnim elektronskim mikroskopom. Mikrografije dobivene SEM analizom potvrdile su postojanje martenzita (vjerojatno β_1') samo u kaljenom stanju. Mikrostruktura lijevanog stanja pokazuje prisutnost austenitne faze (β).

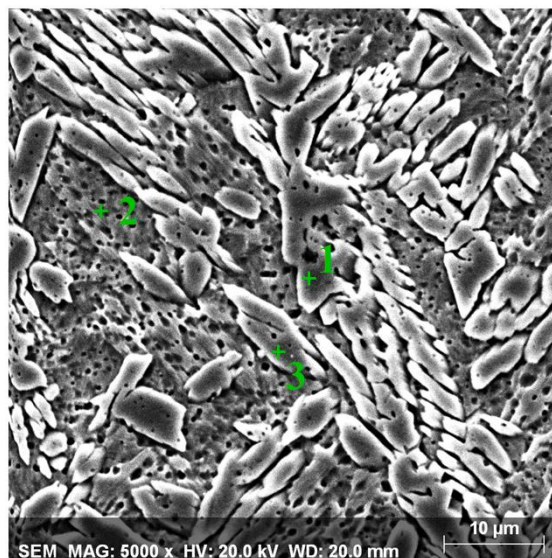


(a)

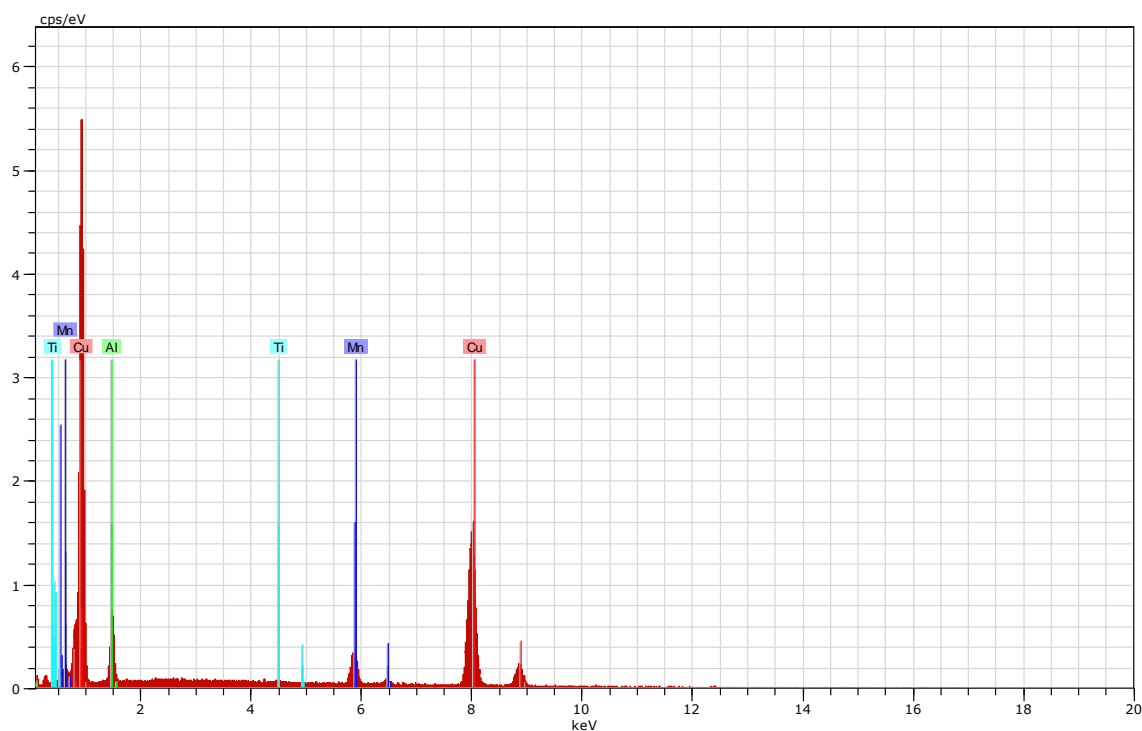
(b)

Slika 22. SEM mikrografije Cu-Al-Mn-Ti legure u lijevanom stanju (a) i kaljenom stanju (b)

Slika 23a prikazuje površinu uzorka snimljenu pretražnim elektronskim mikroskopom i pozicije na kojima je provedeno ispitivanje kemijskog sastava (EDS analiza). Slika 23b prikazuje energetsko disperzijski spektar za poziciju 1. Kemijski sastav dobiven EDS analizom odabranih mjesta na uzorcima lijevanog stanja naveden je u tablici 2. Analizom tablice 2 može se primjetiti da je koncentracija bakra iznosila od 84,71 do 86,70 mas.%, aluminija od 6,59 - 7,91 mas.%, mangana od 6,38 - 6,76 mas.% i titana od 0,34 - 0,61 mas.%. Na osnovi toga može se zaključiti da je lijevanjem dobiven homogen sastav legure.



(a)



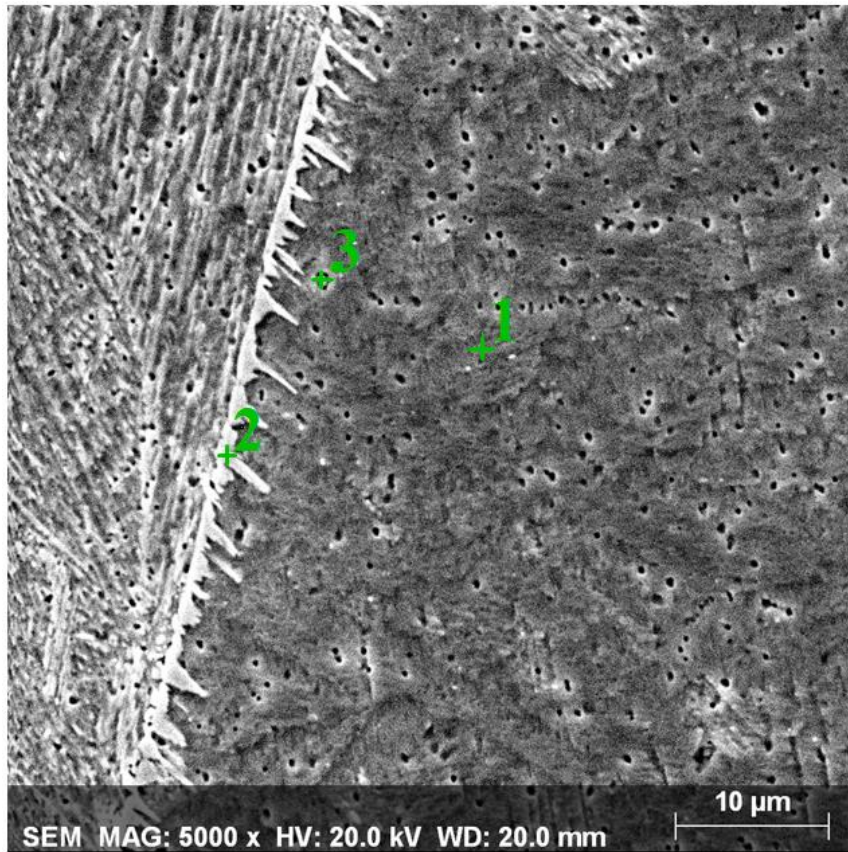
(b)

Slika 23. SEM mikrografija (a) i energetska disperzijski spektar – pozicija 1 (b) Cu-Al-Mn-Ti legure u lijevanom stanju

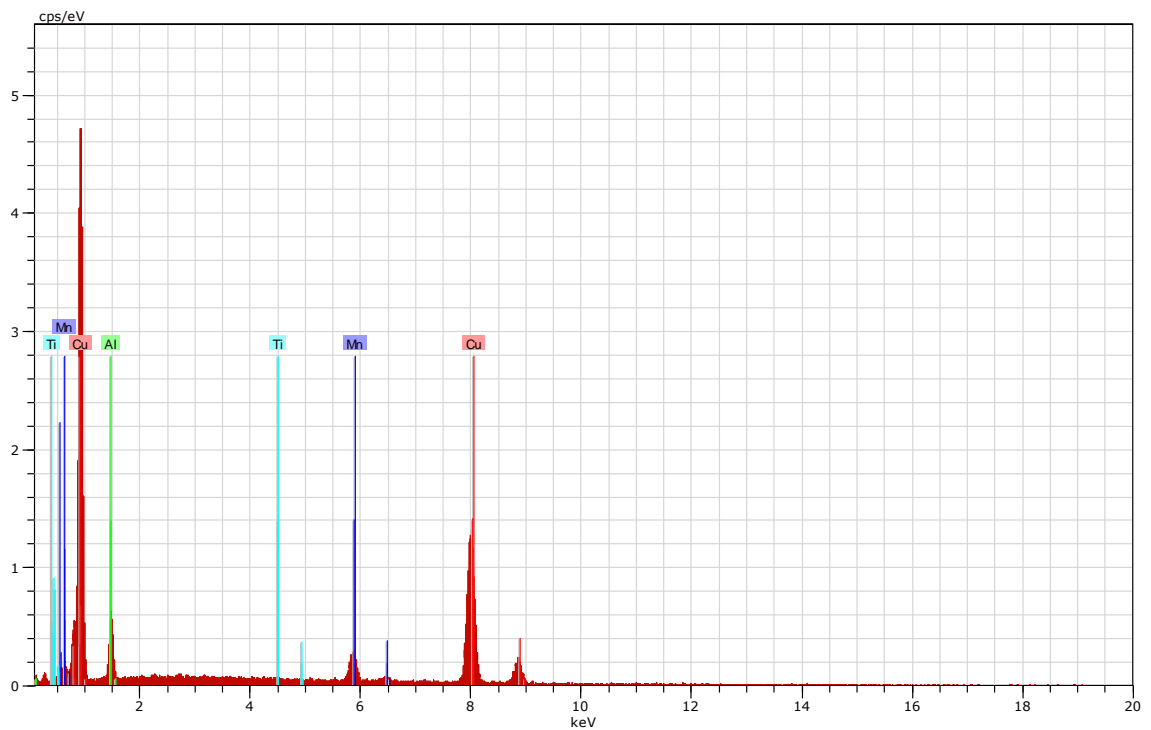
Tablica 2. Kemijski sastav Cu-Al-Mn-Ti legure u lijevanom stanju, mas. %

Pozicija	Kemijski sastav, mas. %			
	Cu	Al	Mn	Ti
1	86,14	7,01	6,45	0,40
2	84,71	7,91	6,76	0,61
3	86,70	6,59	6,38	0,34

Slika 24a prikazuje površinu uzorka snimljenu pretražnim elektronskim mikroskopom i pozicije na kojima je provedeno ispitivanje kemijskog sastava legure u kaljenom stanju. Slika 24b prikazuje energetska disperzijski spektar za poziciju 1. Iz analize kemijskog sastava dobivenog energetska disperzijskom spektroskopijom (EDS) kaljenog uzorka vidljivo je da sadržaj bakra iznosi od 84,81 do 84,93 mas.%, aluminijska od 7,32 - 7,41 mas.%, mangana od 6,96 - 7,10 mas.% i titana od 0,70 - 0,77 mas.%. Kemijski sastav dobiven EDS analizom odabranih mjesta na uzorcima kaljenog stanja naveden je u tablici 3.



(a)



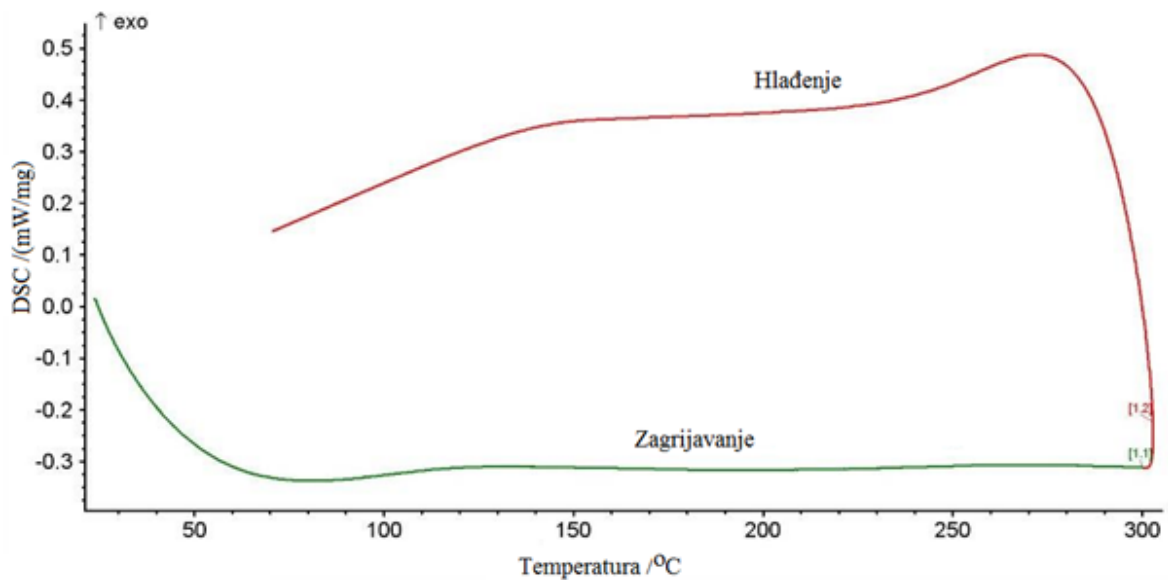
(b)

Slika 24. SEM mikrografija (a) i energetska disperzijski spektar – pozicija 1 (b) Cu-Al-Mn-Ti legure u kaljenom stanju

Tablica 3. Kemijski sastav Cu-Al-Mn-Ti legure u kaljenom stanju, mas.%

Pozicija	Kemijski sastav, mas.%			
	Cu	Al	Mn	Ti
1	84,93	7,41	6,96	0,70
2	84,81	7,32	7,10	0,77
3	84,81	7,37	7,05	0,76

Rezultati (krivulja zagrijavanja i hlađenja) dobiveni DSC analizom ne pokazuju temperature faznih transformacija A_s , A_f , M_s , M_f pa nije vidljiva martenzitna transformacija. DSC analiza provedena je na uređaju koji može mjeriti od sobne temperature do 1650 °C, a mjerenje je provedeno do 300 °C. Pretpostavka je da su vrijednosti M_s i M_f pri nižim temperaturama koje ne može detektirati korišteni uređaj pa bi se u daljnim istraživanjima DSC analiza trebala provesti na uređaju koji može provesti mjerenje do -150 °C, hlađenjem s tekućim dušikom. Na slici 25. prikazana je krivulja dobivena DSC analizom Cu-Al-Mn-Ti legure u kaljenom stanju.



Slika 25. Krivulja dobivena DSC analizom Cu-Al-Mn-Ti legure u kaljenom stanju

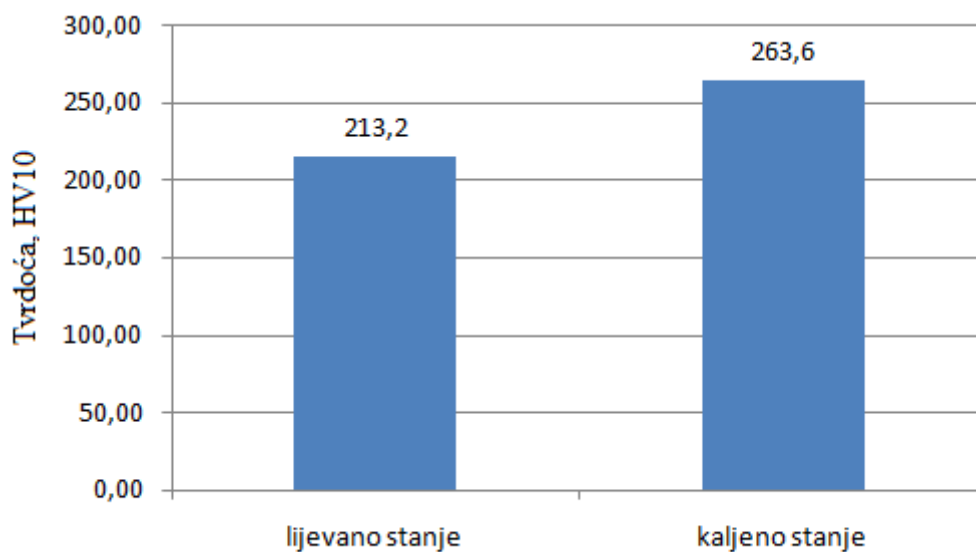
4.2. Rezultati ispitivanja tvrdoće

Ispitivanje tvrdoće provedeno je na tvrdomjeru Leica. Za uzorke u lijevanom i kaljenom stanju mjerenje je provedeno tri puta te je nakon toga izračunata srednja vrijednost tvrdoće. U tablici 4 prikazani su rezultati mjerenja tvrdoće.

Tablica 4. Tvrdoća Cu-Al-Mn-Ti legure u lijevanom i kaljenom stanju, HV10

	Izmjerene vrijednosti, HV10	Srednja vrijednost, HV10
Lijevano stanje	215,9	213,2
	213,3	
	210,5	
Kaljeno stanje	268,0	263,6
	257,8	
	264,9	

Iz slike 24 može se vidjeti da je srednja vrijednost tvrdoće uzorka u kaljenom stanju veća od srednje vrijednosti tvrdoće uzorka u lijevanom stanju što je povezano s nastankom martenzita. Izmjerene vrijednosti tvrdoće uzorka u lijevanom stanju se iznose od 210,5 do 215,9 HV, dok su vrijednosti tvrdoće uzoraka u kaljenom stanju iznosile od 257,8 do 268,0 HV.



Slika 26. Srednja vrijednost tvrdoće uzoraka Cu-Al-Mn-Ti legure u lijevanom i kaljenom stanju

5. ZAKLJUČAK

Nakon lijevanja Cu-Al-Mn legure mikrolegirane s titanom i provedenog kaljenja (900°C/30'/H₂O) na temelju mikrostrukturne analize optičkom mikroskopijom, pretražnom elektronskom mikroskopijom i diferencijalno pretražnom kalorimetrijom, može se zaključiti sljedeće:

-optička i pretražna elektronska mikroskopija su pokazale da u lijevanom stanju ne postoji jasno vidljiv martenzit tj. vjerojatno se mikrostruktura lijevanog stanja sastoji samo od β faze. Nakon kaljenja istraživana legura pokazuje dvofaznu mikrostrukturu (vjerojatno β i β_1).

-EDS analiza je pokazala da uzorak u lijevanom stanju sadrži bakar od 84,71 do 86,70 mas.%, aluminij od 6,59 - 7,91 mas.%, mangan od 6,38 - 6,76 mas.% i titan od 0,34 - 0,61 mas.%. Slične vrijednosti su dobivene i za kaljeno stanje tj. bakar je iznosio od 84,81 do 84,93 mas.%, aluminij od 7,32 - 7,41 mas.%, mangan od 6,96 - 7,10 mas.% i titan od 0,70 - 0,77 mas.%. Analiza kemijskog sastava je pokazala da je dobivena homogena legura željenog sastava.

-mjenjem tvrdoće metodom po Vickersu utvrđeno je da je tvrdoća uzorka nakon kaljenja veća od lijevanog stanja uzorka. Nakon mjerenja srednja tvrdoća uzorka u lijevanom stanju iznosila je 213,2 HV, a uzorka u kaljenom stanju 263,6 HV. Može se zaključiti da se kaljenjem povećala tvrdoća ispitivane legure zbog mikrostrukturnih promjena (nastanak martenzita).

-budući da je DSC analiza provedena od sobne temperature do 300°C na DSC krivulji zagrijavanja i hlađenja nisu uočene temperature faznih transformacija. Vjerojatno se karakteristične A_s, A_f, M_s i M_f temperature nalaze ispod sobne temperature ili blizu nje pa je korišteni uređaj ne može detektirati. Za njihovo određivanje u nastavku istraživanja potrebno je provesti DSC ispitivanje u kriogenim uvjetima (ispod sobne temperature).

6. LITERATURA

- [1] D. C. Lagoudas, Shape Memory Alloys Modeling and Engineering Applications, Springer, Texas, USA, 2008.
- [2] A. Subic, M. Leary, J. Mohd Jani, A review of shape memory alloy research, applications and opportunities, *Materials and Design* **56** (2014), 1078-1113.
- [3] I. Ivanić, M. Gojić, S. Kožuh, Slitine s prisjetljivosti oblika (I. dio): najznačajnija svojstva, *Kemija u industriji* **63** (2014), 9-10, 323-329.
- [4] K. Yamauchi, I. Ohkata, K. Tsuchiya, S. Miyazaki, Shape Memory and Superelastic alloys Technologies and applications, Woodhead Publishing, Cambridge, UK, 2011.
- [5] C. LExcellent, Shape-memory Alloys Handbook, John Wiley&Sons Inc., Hobogen, 2013.
- [6] I. Ivanić, M. Gojić, S. Kožuh, Slitine s prisjetljivosti oblika (II. dio): podjela, proizvodnja i primjena, *Kemija u industriji* **63** (2014), 9-10, 331-344.
- [7] M. Gojić, Legure s efektom memorije oblika, *Metalurgija* **31** (1992) 2/3, 77-82.
- [8] <http://www.mdpi.com/2075-4701/7/4/141/htm> (25.6.2017.)
- [9] <http://www.enciklopedija.hr/natuknica.aspx?ID=35864>; (25.6.2017.)
- [10] T. Filetin, F. Kovačiček, J. Indof, Svojstva i primjena materijala, Fakultet strojarstva i brodogradnje; Zagreb. 2007.
- [11] <http://mit.imt.si/Revija/izvodi/mit112/chokkalingam.pdf> (25.6.2017.)
- [12] J. Dutkiewicz, T. Czeppe, J. Morgiel, Effect of titanium on structure and martensic transformation in rapidly solidified Cu-Al-Ni-Mn-Ti alloys, *Materials Science and Engineering* **A273-275** (1999), 703-707.
- [13] C. Aksu Canbay, Z. Karagoz Gene, M. Sekerci, Thermal and structural characterization of Cu-Al-Mn-X (Ti,Ni) shape memory alloys, *Applied Physics A* **115** (2014) 2, 371-377.
- [14] <http://micro.magnet.fsu.edu/primer/pdfs/microscopy.pdf> (27.8.2017.)
- [15] https://www.mup.hr/UserDocsImages/PA/onkd/3_4_2007/mrsic_zugaj.pdf (11.7.2017.)
- [16] M. Franz, Mehanička svojstva materijala, Fakultet strojarstva i brodogradnje; Zagreb , 2005.
- [17] <http://www.andersonmaterials.com/dsc.html> (11.7.2017.)

ŽIVOTOPIS

Osobni podaci:

Ime i prezime: Matko Kolić

Adresa: Staza 130, 44210 Sunja

Datum i mjesto rođenja: 29.01.1990., Sisak

Telefon: +385 98 974 1489

E-mail: kolic.matko@gmail.com

Obrazovanje:

1996. - 2000. Osnovna škola 22. lipnja

2000. - 2004. Osnovna škola Galdovo

2004. - 2008. Tehnička škola Sisak, smjer tehničar za računalstvo

2013. - 2017. Sveučilište u Zagrebu Metalurški fakultet, prediplomski sveučilišni studij Metalurgija, smjer Metalurško inženjerstvo

Osobne vještine:

Materinski jezik: hrvatski

Ostali jezici: engleski, njemački

Računalne vještine: MS Office, Solidworks, AutoCAD