Termodinamičko modeliranje Cu-Al-Mn legura

Knežević, Monika

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://urn.nsk.hr/urn:nbn:hr:115:874203

Rights / Prava: In copyright / Zaštićeno autorskim pravom.

Download date / Datum preuzimanja: **2024-04-25**

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

zir.nsk.hr

DIGITALNI AKADEMSKI ARHIVI I REPOZITORIJI

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
METALURŠKI FAKULTET

Monika Knežević

DIPLOMSKI RAD

Sisak, listopad 2017.

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
METALURŠKI FAKULTET

Monika Knežević

TERMODINAMIČKO MODELIRANJE Cu-Al-Mn LEGURA

DIPLOMSKI RAD

Mentor:
izv.prof.dr.sc. Tamara Holjevac Grgurić

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

Sisak, listopad 2017.

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

Zahvaljujem svima koji su svojim prijedlozima i savjetima pridonijeli izradi ovog rada, a posebno svojoj mentorici izv.prof.dr.sc. Tamari Holjevac Grgurić na uloženom vremenu, pomoći i strpljenju. Zahvaljujem se svim nastavnicima Metalurškog fakulteta na suradnji i stečenim znanjima. Također, velika hvala mojoj obitelji i bližnjima na pruženoj podršci i razumijevanju.

SAŽETAK

TERMODINAMIČKO MODELIRANJE Cu-Al-Mn LEGURA

Cu-Al-Mn legure danas se često koriste u biomedicini, elektroindustriji, avioindustriji i dr. kao materijali s prisjetljivosti oblika. U ovom radu istraživane su ternarne Cu-Al-Mn legure, s različitim udjelima aluminija i mangana, u području bogatom bakrom. Legure su pripremljene u elektrolučnoj peći te su zatim uzorci odliveni u cilindrične kalupe promjera 8 mm i duljine 12 mm. Nakon pripreme uzoraka brušenjem i poliranjem, analiza je provedena optičkom mikroskopijom i pretražnom elektronskom mikroskopijom, uz analizu kemijskog sastava energetsko disperzijskom spektroskopijom. Toplinska analiza provedena je na STA DSC/TG uređaju te su određene temperature transformacija u rasponu od 25 °C do 1150 °C. Termodinamički proračun faznog dijagrama proveden je Thermo-Calc programom, na osnovi pripremljene baze termodinamičkih podataka prema optimiziranim literaturnim podacima. Rezultati termodinamičkog proračuna korelirani su s rezultatima ispitivanja mikrostrukture i toplinske analize.

Ključne riječi: Cu-Al-Mn legure, mikrostruktura, toplinska analiza, termodinamički proračun

SUMMARY

THERMODYNAMIC MODELLING OF Cu-Al-Mn ALLOYS

Cu-Al-Mn alloys are often used in biomedicine, electro-industry, aerospace, etc., mostly as shape memory alloys. In this paper, Cu-Al-Mn ternary alloys with different content of aluminium and manganese, in the Cu-rich corner were investigated. Alloys were prepared in the electric-arc furnace and then casted in the cylindrical mould with dimensions of diameter 8mm and length 12mm. After grinding and polishing, samples were analyzed by optical microscopy and scanning electron microscopy, equipped by energy dispersive spectroscopy. Thermal analysis was performed by STA DSC/TG and phase transformation temperatures were determined in the interval from 25 °C to 1150 °C. Thermodynamic calculations were performed by Thermo-Calc software, with prepared database according to optimized parameters. Results of the thermodynamic calculations were correlated with results of microstructure analysis and thermal analysis.

Keywords: Cu-Al-Mn alloys, microstructure, thermal analysis, thermodynamic calculation

SADRŽAJ

1. UVOD 1
2. TEORIJSKI DIO 2
   2.1. Legure s prisjetljivosti oblika 2
      2.1.1. Martenzitna transformacija 2
   2.2. Legure s prisjetljivosti oblika na bazi bakra 6
      2.2.1. Cu-Al-Mn legura s prisjetljivosti oblika 7
   2.3. Termodinamičko modeliranje 9
   2.4. Tehnike toplinske analize 11
      2.4.1. Simultana tehnika toplinske analize 11
      2.4.2. Diferencijalna pretražna kalorimetrija 12
      2.4.3. Diferencijalna toplinska analiza 13
      2.4.4. Termogravimetrija 13
3. EKSPERIMENTALNI DIO 14
   3.1. Taljenje i lijevanje Cu-Al-Mn legure 14
   3.2. Priprema uzoraka za ispitivanje mikrostrukture 16
   3.3. Optička mikroskopija i pretražna elektronska mikroskopija 18
   3.4. Rendgenska difrakcijska analiza 19
   3.5. Toplinska analiza 20
   3.6. Termodinamički proračun 20
4. REZULTATI I RASPRAVA 21
   4.1. Termodinamičko modeliranje 21
   4.2. Analiza mikrostrukture Cu-Al-Mn legura 26
   4.3. Rendgenska difrakcijska analiza 40
   4.4. Toplinska analiza Cu-Al-Mn legura 41
5. ZAKLJUČAK 44
6. LITERATURA 45

1. UVOD

Cu-Al-Mn legure su intenzivno istraživane u posljednje vrijeme, osobito u sastavima koji omogućuju sposobnost povrata oblika. Efekt prisjećanja oblika omogućuje pojava martenzitne transformacije, koja može biti inducirana temperaturom ili naprezanjem [1]. Martenzitna transformacija nastaje tijekom naglog hlađenja iz stabilne β-faze, pri čemu iz uređenije kubične kristalne strukture dolazi do stvaranja manje uređene heksagonalne, ortorombične ili monokliničke strukture. Svojstva legura s prisjetljivosti oblika definirana su veličinom zrna te orijentacijom. Cu-Al-Mn legura s malim udjelom aluminija pokazuju vrlo dobru sposobnost hladnog deformiranja, a dodatak mangana povećava duktilnost materijala te poboljšava mehanička svojstva, uslijed proširenja područja β-faze i smanjenja uređenosti austenitne faze. Mikrolegiranjem, odnosno dodavanjem četvrte komponente moguće je utjecati na pomak temperature transformacije, kao i na finalna svojstva legure. Dodavanjem Ti, Ni, Ag, Sn i Cr smanjuje se temperature početka martenzitne transformacije (M_s), dok se dodavanjem Au i Si povećava temperatura transformacije. Nadalje, Fe, Au, Zn, Ni i Ti poboljšavaju efekt prisjetljivosti Cu-Al-Mn legura dok se hladna obradljivost poboljšava dodavanjem Au, Co, Si, Sn i Cr. U ravnotežnim uvjetima, β-faza prelazi u α-fazu i γ_2-fazu, a prije toga kroz transformacije uređenja β (A2) → β_2 (B2) → β_1 ($L2_1$). Naglim hlađenjem ove se reakcije suzbijaju te dolazi do stvaranja martenzitne β`-faze.

Sa termodinamičkog stajališta, Cu-Al-Mn legure opisane su samo na osnovi binarnih podsustava Cu-Al, Cu-Mn i Al-Mn, budući da je malo eksperimentalnih podataka za ternarni Cu-Al-Mn sustav. Literaturno su dostupni optimizirani termodinamički podaci samo za dio ternarnog sustava bogatog bakrom [2]. Termodinamički proračun provodi se na bazi CALPHAD metode te se minimizacijom slobodne Gibbsove energije određuju temperaturni intervali stabilnosti pojedinih faza. Uporaba trenutnih komerijalnih baza podataka samo djelomično opisuje ternarni Cu-Al-Mn sustav, odnosno dobiveni rezultati faznog dijagrama su neprecizni uslijed nedostatka eksperimentalnih termodinamičkih podataka za ternarni sustav.

U ovom radu provedeno je istraživanje Cu-Al-Mn legura, u području bogatom bakrom, sa različitim udjelima aluminija i mangana. Termodinamičko modeliranje provedeno je pripremljenom bazom podataka za ternarni Cu-Al-Mn sustav na osnovi eksperimentalno optimiziranih parametara prema Miettinenu [2] te SGTE parametara za čiste sustave. Dobiveni rezultati korelirani su sa rezultatima ispitivanja mikrostrukture i eksperimentalno određenim temperaturama transformacija.

2. TEORIJSKI DIO

2.1. Legure s prisjetljivosti oblika

Potreba za funkcionalnim materijalima sa specifičnom primjenom rezultirala je sve intenzivnijim istraživanjima legura s prisjetljivosti oblika. Legure s prisjetljivosti oblika (SMA) su grupa materijala koja pokazuje sposobnost vraćanja u prethodno definirano stanje ili oblik, pri određenom postupku toplinske obrade. To znači da se mogu plastično deformirati na relativno niskim temperaturama te se nakon izloženosti višim temperaturama vraćaju u oblik prije deformacije, što je posljedica austenitno-martenzitne transformacije u strukturi legure [3]. Transformaciju SMA legura karakteriziraju temperature početka i završetka austenitne i martenzitne transformacije (A_s, A_f, M_s, M_f). Temperaturno inducirani povrat oblika omogućuje široku primjenu ovih materijala u području biomedicine, dentalne medicine, kao aktuatori, spojke, itd.

Postoji velik broj legura koje posjeduju prisjetljivost oblika, a dijele se na:
- legure na bazi nikla: Ni-Ti (tzv. nitinol), Ni-Mn-Ga
- legure na bazi bakra: Cu-Zn-X (X = Al, Si, Sn, Ga, Mn), Cu-Al-X (X = Ni, Be, Zn, Mn), Cu-Zn-Al-X (X = Ni, Mn)
- legure na bazi željeza: Fe-Mn, Fe-Pt, Fe-Mn-Si, Fe-Co-Ni-Ti
- legure na bazi plemenitih metala: Au-Cd, Au-Ag, Pt-Al, Pt-Ga
- te druge legure tipa In-Te, In-Cd, V-Nb

Najpoznatija legura s prisjetljivosti oblika je legura Ni-Ti, koja se zbog biokompatibilnosti te dobrih termomehaničkih i termoelektričnih svojstava primjenjuje prvenstveno u biomedicini te zatim u strojarskoj industriji, elektroničkoj industriji i aeronautičkoj industriji. No njihov nedostatak je teška obradljivost i visoka cijena. Stoga se legura Ni-Ti nastoji zamijeniti legurama na bazi bakra, koje pokazuju vrlo dobra funkcionalna svojstva, čak bolja od legura na bazi željeza. Legure s prisjetljivosti oblika na bazi bakra karakteriziraju dobra električna i toplinska provodljivost te vrlo dobra sposobnost oblikovanja, što ih čini izvrsnom zamjenom za nitinol u mnogim područjima primjene [4]. No, nedostatak do sada najčešće korištenih legura na bazi bakra, Cu-Al-Zn i Cu-Al-Ni, je krhkost i sklonost pucanju pri hladnoj deformaciji, što ipak znatno ograničava područje njihove primjene [1].

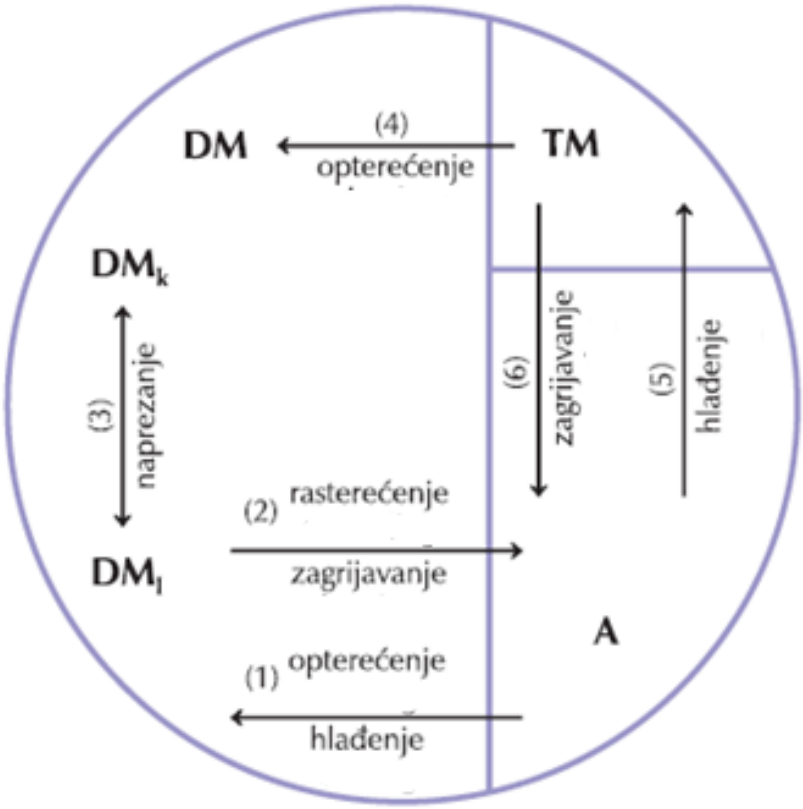
2.1.1. Martenzitna transformacija

Martenzitna transformacija je povratni kristalografski reorijentacijski proces između dviju stabilnih faza, austenita i martenzita, a pokretačka sila za transformaciju je razlika slobodne Gibbsove energije faza, inducirana temperaturom ili naprezanjem. Martenzitna faza nastaje u obliku tankih pločica, iglica ili štapića s dobro definiranom kristalnom orijentacijom u odnosu na kristal početne austenitne faze. To je bezdifuzijska transformacija u krutom stanju, pri čemu se materijal transformira iz veće uređenosti kristalne strukture, austenitne faze, u manje uređenu strukturu, martenzitnu fazu. Martenzitna transformacija može biti termoelastična, nezavisna od nukleacije, ili ne-termoelastična, tj. zavisna o nukleaciji. Odraz termoelastične transformacije je efekt prisjetljivosti oblika. Austenitna faza je tvrđa faza u odnosu na martenzitnu fazu. Austenitna faza ima prostornu centriranu kubičnu rešetku, dok martenzitna faza ima heksagonalnu, ortorombičnu ili monokliničku strukturu te je kao takva

lako podložna deformiranju. Martenzitna transformacija formira se kroz deformaciju i distorziju kristalne strukture. Deformacija strukture uključuje pokretanje svih atoma, što rezultira novom strukturom. Distorzija strukture uključuje promjenu volumena i oblika.

Austenit i samoprilagođavajući martenzit koegzistiraju tijekom toplinskih ciklusa bez naprezanja. Između austenita, samoprilagođavajućeg martenzita i martenzita induciranog naprezanjem moguće je šest transformacija (slika 1):

1. austenit se djelovanjem naprezanja transformira u naprezanjem inducirani martenzit
2. naprezanjem induciran martenzit se nakon rasterećenja na visokim temperaturama transformira povratno u austenit
3. naprezanjem inducirani martenzit (varijanta k) se pri određenom naprezanju transformira u drugi naprezanjem inducirani martenzit (varijanta l)
4. samoprilagođavajući matrenzit se pri određenom naprezanju transformira u naprezanjem induciran martenzit
5. austenit se pri naprezanju transformira u naprezanjem induciran martenzit
6. samoprilagođavajući martenzit se pri zagrijavanju transformira u austenit [3].



Slika 1. 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]

Pseudoelastičnost

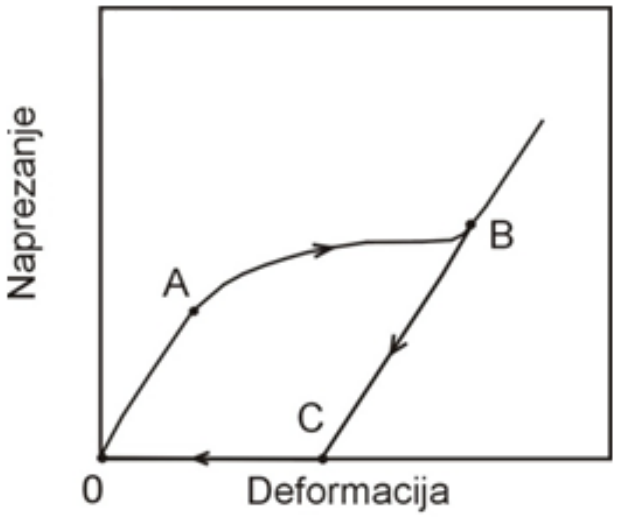
Pseudoelastičnost je sposobnost materijala da podliježe deformaciji pri djelovanju naprezanja pri određenoj temperaturi i vraćanje u prethodni oblik, nakon uklanjanja naprezanja. Temperatura pri kojoj se odvija transformacija je iznad temperature završetka austenitne transformacije, A_s, i maksimalne temperature pri kojoj se martenzit može inducirati naprezanjem, M_d. Temperature iznad temperature M_d induciraju trajnu deformaciju, prije samog formiranja martenzita. Martenzit koji nastaje poznat je kao martenzit induciran naprezanjem. Pri većim naprezanjima više su i temperature transformacije.

Efekt prisjetljivosti oblika

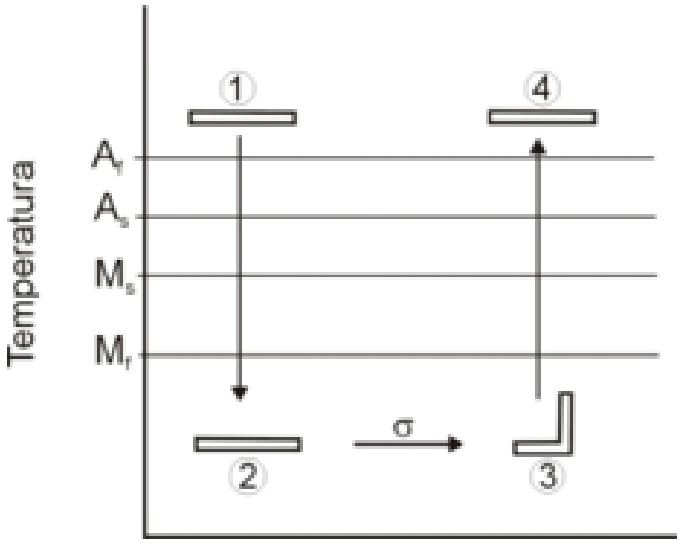
Oblik legura s prisjetljivosti oblika dobiva se toplinskom ili termomehaničkom obradom, odnosno tzv. "treningom" ili programiranjem legure. Najpoznatija metoda programiranja je deformiranje na povišenim temperaturama, nakon čega slijedi hlađenje na sobnu temperaturu, pri čemu je legura konstantno podvrgnuta naprezanju.

Jednosmjerni efekt prisjetljivosti oblika

Jednosmjerni efekt prisjetljivosti oblika je pojava pri kojoj legura "zapamti" samo oblik austenitne faze. Kada se uzorak podvrgne mehaničkom opterećenju, naprezanje doseže kritičnu vrijednost do točke A te započinje transformacija samoprilagođavajućeg martenzita u deformacijski inducirani martenzit koja završava u točki B (slika 2). Završetkom procesa opterećenje - rasterećenje, legura zadržava određeni oblik (točka C), tj. određeno istezanje koje se može oporaviti zagrijavanjem legure te se inducira povratna fazna transformacija.



a)

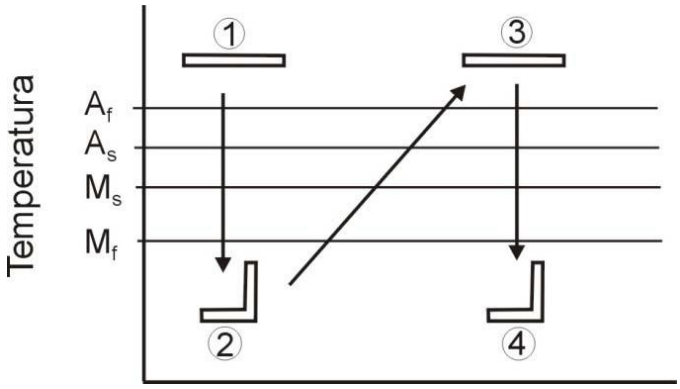


b)

Slika 2. Dijagram naprezanje – deformacija za leguru s prisjetljivosti oblika (a) i shematski prikaz jednosmjernog efekta prisjetljivosti oblika (b), gdje 1 i 4 prikazuju izvorni oblik legure, 2 prikazuje oblik nakon hlađenja i 3 prikazuje oblik legure nakon naprezanja [3]

Dvosmjerni efekt prisjetljivosti oblika

Dvosmjerni efekt prisjetljivosti oblika omogućuje da legura mijenja svoj oblik između visokotemperaturnog i niskotemperaturnog oblika tijekom zagrijavanja i hlađenja (slika 3). Pokretačka sila niskotemperaturnog oblika je unutarnje elastično naprezanje. Kako bi legura mogla "zapamtiti" oba oblika, potrebno je provesti "trening" legure [3].



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

Svojstva prigušenja vibracija

Svojstva prigušenja vibracija definiraju sposobnost materijala da apsorbira ili umanji energiju vibracija. Mehaničko prigušenje je rezultat nepovratne transformacije mehaničke energije u toplinsku energiju. Dobra svojstva prigušenja vibracija materijala su vrlo poželjna u inženjerskoj primjeni te je i to jedno od svojstava SMA materijala koje im omogućuje dodatnu primjenu, s obzirom da oni pokazuju bolja svojstva prigušenja vibracija u odnosu na ostale materijale. To je posljedica velikog trenja tijekom martenzitne transformacije koje nastaje kao posljedica mobilnosti pri promjeni austenitne i martenzitne strukture ili više varijanti martenzitne strukture.

Primjena SMA legura može se definirati u četiri grupe s obzirom na svojstvo koje se zahtijeva; potpuni povrat oblika, djelomičan povrat oblika, superelastičnost i djelovanje koje izaziva mehanički rad, kao primjerice u aktuatorima.

2.2. Legure s prisjetljivosti oblika na bazi bakra

Cu-Zn i Cu-Al su binarni sustavi legura koji čine osnovu svih tehničkih legura s prisjetljivosti oblika na bazi bakra. Iznimno je važna mogućnost postizanja stabilne β-faze koja se može transformirati u martenzitnu fazu ukoliko je naglo ohlađena ispod temperature početka stvaranja martenzita, M_s [5]. Binarne legure Cu-Zn i Cu-Al su vrlo duktilne i imaju otpornost na interkristalni lom, a kako bi se postigla bolja kemijska i fizikalna svojstva legura, dodaje se treći element, tj. stvara se ternarna legura. Glavni razlozi stvaranja ternarnih legura su sljedeći:

- β-Cu-Zn legure pokazuju martenzitnu transformaciju samo na niskim i vrlo niskim temperaturama (-273,15 – 3,15 °C),
- β-Cu-Al legure imaju vrlo visoke temperature transformacije (226,85°C – 476 °C)
- dodavanje trećeg elementa koji utječe na pomak M_s temperature, čime je moguće dizajnirati SMA leguru za specifičnu primjenu.

Cu-Al legura s prisjetljivosti oblika se najčešće legira sa Ni, Be i Mn radi poboljšanja mogućnosti njihovog oblikovanja i drugih svojstava. Dodavanje trećeg elemenata rezultira proširivanjem β-faze pri visokim temperaturama te povećava toplinsku stabilnost legure, zbog čega su ternarne legure na bazi Cu-Al primjenjive u širim temperaturnim intervalima nego Ni-Ti legure [6].

Najpoznatije i komercijalno dostupne legure s prisjetljivosti oblika na bazi bakra su Cu-Zn-Al i Cu-Al-Ni te njihove četverokomponentne modifikacije. Elementi koji se dodaju kao legirajući elementi su mangan, titan, bor, željezo, vanadij i dr. Bor, željezo, titan i vanadij se dodaju za modifikaciju mikrostrukture, tj. u cilju usitnjavanja zrna [7].

Cu-Zn-Al je legura s prisjetljivosti oblika koja je po udjelu u proizvodnji na drugom mjestu, odmah nakon Ni-Ti. U usporedbi s Ni-Ti, jeftinija je i jednostavnija za proizvodnju, ima bolju električnu i toplinsku vodljivost te veću duktilnost, no ima mnogo lošija svojstva prisjetljivosti oblika [3]. Dodavanje aluminija u binarnu leguru značajno povećava temperature transformacije. Naime, mijenjajući udjel aluminija između 5 – 10 mas.% može se promijeniti temperatura M_s od -180 °C do 100 °C [4].

Cu-Al-Ni legure s prisjetljivosti oblika su relativno jeftine, kao i ostale Cu-legure, a glavna prednost im je mogućnost primjene na višim temperaturama, do 200 °C. Taljenje legura se najčešće provodi u vakuumskim indukcijskim pećima uz zaštitnu atmosferu inertnog plina kako bi se spriječila oksidacija aluminija [3]. Ipak, primjena im je ograničena zbog sklonosti krhkom lomu po granici zrna i teže obradljivosti [8]. Uz komercijalno najpoznatije legure s prisjetljivosti oblika na bazi bakra Cu-Zn-Al i Cu-Al-Ni, sve se intenzivnije proučavaju i druge ternarne legure s prisjetljivosti oblika na bazi bakra, a najboljom se pokazala Cu-Al-Mn legura.

2.2.1. Cu-Al-Mn legure s prisjetljivosti oblika

Legure sa sposobnošću prigušenja vibracija i velikom čvrstoćom su sve traženije, a osim tradicionalnih legura, samo Ni-Ti i Mn-Cu imaju takva svojstva. No, s obzirom na visoku cijenu i složeni proces proizvodnje, te se legure nastoje zamijeniti legurama s prisjetljivosti oblika na bazi bakra koje karakteriziraju dobra sposobnost prigušenja vibracija, duktilnost i niska cijena proizvodnje [9].

Cu-Al-Mn legure s malim sadržajem aluminija (manje od 18 at.%) pokazuju odličnu duktilnost zbog formiranja strukture koja posjeduje niski stupanj uređenosti, no efekt prisjetljivosti oblika i superelastično istezanje je manje od 2 %. Osnovne karakteristike legura s prisjetljivosti oblika, kao što su superelastičnost, efekt prisjetljivosti oblika i dvosmjerni efekt prisjetljivosti oblika, u Cu-Al-Mn legurama se mogu poboljšati dodatkom legirajućih elemenata, čime se kontrolira veličina zrna i mikrostruktura tijekom termomehaničke obrade [10]. Nadalje, krutost i čvrstoća Cu-Al-Mn legure se značajno povećavaju starenjem pri temperaturi od 300 °C [11].

Dodatkom mangana u ternarnu leguru Cu-Al-Mn, β-faza se proširuje, dok sadržaj aluminija znatno utječe na temperaturu faznih transformacija. Smanjenjem sadržaja aluminija, sposobnost hladnog deformiranja se značajno poboljšava jer dolazi do smanjenja temperatura transformacije. Svojstvo efekta prisjetljivosti oblika opada pri udjelu aluminija u leguri 16 at.% ili manje [12].

Optimalni sastav legure koja ima dobra svojstva s prisjetljivosti oblika i dobru obradivost je Cu – 17 at.% Al - 10-13 at.% Mn. Sadržaj Mn je 10-13 at. % zbog prilagođavanja temperature početka stvaranja martenzita [13]. Svojstva Cu-Al-Mn legure i nekih drugih legura s prisjetljivosti oblika prikazana su u tablici 1, iz koje se može uočiti da je glavna prednost koju Cu-Al-Mn legura ima je dobra sposobnost hladne obrade što pridonosi poboljšanju u proizvodnji te postizanju dobre superelastičnosti, koja je stabilnija jer je superelastično naprezanje manje ovisno o temperaturi [13].

Tablica 1. Neka svojstva legura s prisjetljivosti oblika [13]

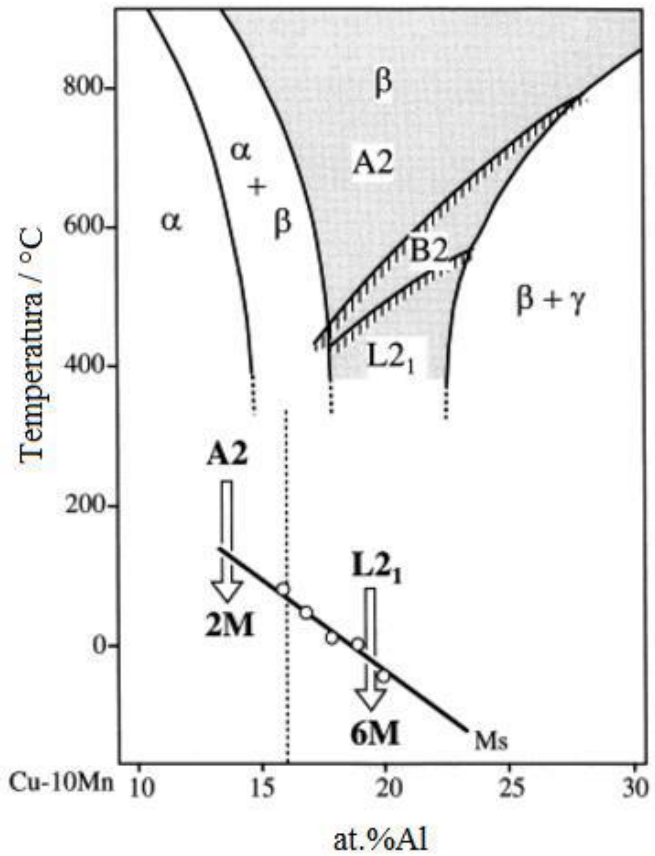
Legure s prisjetljivosti oblika	**Maksimalna hladna obradljivost (%)**	**Superelastično istezanje (%)**	**Temperaturna ovisnost superelastičnog naprezanja (MPa/°C)**
Cu-Al-Mn	> 60	7,5	2,4
Ni-Ti	30	8	5,7
Cu-Zn-Al	30	2	-

Dodavanje nikla Cu-Al-Mn leguri je učinkovito u postizanju sitnozrnate mikrostrukture i superelastičnosti kod određenih temperaturnih područja. Orijentacija zrna također utječe na ponašanje prisjetljivosti oblika jer eliminira zapreke martenzitnoj transformaciji te u isto vrijeme povećava temperaturu transformacije [6].

Cu-Al-Mn legure s prisjetljivosti oblika pokazuju veliku sposobnost prigušenja vibracija uslijed termoelastične martenzitne transformacije. Sposobnost prigušenja vibracija ili unutarnje trenje legura raste s povećanjem udjela aluminija kada je količina mangana ili omjer Cu/Mn konstantan. Martenzitna faza pokazuje veću sposobnost prigušenja vibracija nego austenitna faza jer starenje u austenitnoj fazi legura uzrokuje nastanak precipitata te ima dominantan utjecaj na temperaturu transformacije i sposobnost prigušenja vibracija legura [14].

Povećavanje udjela aluminija i mangana smanjuje temperature transformacija, no utjecaj aluminija je veći nego utjecaj mangana. Temperatura fazne transformacije Cu-Al-Mn legura također se smanjuje dodavanjem Sn, Ni, Ag, Co, Ti, dok se povećava dodavanjem Au, Zn i Si [15].

Cu-Al-Mn legura s udjelom Mn iznad 8 at.% i udjelom Al ispod 18 at.% pokazuje odličnu obradivost hladnom deformacijom sa smanjenim stupnjem uređenosti $L2_1$ faze, a pritom se ne gubi efekt prisjetljivosti oblika i pseudoelastičnost. Hladna obradivost se povećava dodavanjem srebra Cu-Al-Mn leguri. Slika 4 prikazuje fazni dijagram sustava Cu-Al-Mn (10 at.% Mn) [16]. Duktilne Cu-Al-Mn SMA legure se razvijaju kontroliranjem stupnja uređenosti β-faze [17].



Slika 4. Fazni dijagram sustava Cu-Al-Mn (10 at.% Mn) [16]

2.3. Termodinamičko modeliranje

Za dizajn i razvoj metalnih materijala, njihovo procesiranje te primjenu ključno je termodinamičko modeliranje i određivanje faznih dijagrama kojima se omogućuje kontrola konačnih kemijskih, fizikalnih i mehaničkih svojstava metalnih materijala [18]. Budući da većina legura podliježe heterogenim reakcijama ili faznim transformacijama tijekom pripreme materijala ili njegove primjene, neophodno je poznavanje termodinamičkih parametara i faznih dijagrama koji opisuju stanje materijala kao funkciju temperature, tlaka i sastava komponenata. Termodinamičko predviđanje faznih dijagrama te kinetičko modeliranje primjenjuju se za predviđanje stabilnosti i sastava pojedinih faza u određenim uvjetima temperature i tlaka, praćenje mehanizma skrućivanja legura, mikromodeliranje, odnosno praćenje difuzijskih procesa itd. S obzirom da je određivanje faznih dijagrama eksperimentalnim mjerenjima dugotrajno i relativno skupo, sve se češće primjenjuje termodinamičko predviđanje kako bi se identificirala područja sastava legura i temperaturna područja u kojem je najbolje provesti eksperimentalna mjerenja za određenu višekomponentnu leguru, čime se omogućuje dobivanje maksimalnog broja termodinamičkih podataka u kratkom vremenu.

Proučavanjem termodinamike i fazne ravnoteže intenzivno se bavio Gibbs početkom 20. st., a kasnije su mnogi znanstvenici radili na razvoju novih termodinamičkih modela, primjerice Van Laar, Hildebrand, Meijering, Kikuchi i dr. Kaufman i Bernstein 1970. godine dali su prikaz programa za kalkulaciju binarnih i ternarnih faznih dijagram te utemeljili CALPHAD metodu [19]. Termodinamičkim modeliranjem pomoću CALPHAD metode

(engl. *Calculation of Phase Diagrams*) omogućena je izrada termodinamičkih modela pogodnih za opisivanje metalnih sustava te za predviđanje faznih dijagrama. Fazni dijagrami binarnih legura su uglavnom definirani i istraženi, za razliku od faznih dijagrama ternarnih i višekomponentnih sustava čije je proučavanje otežano zbog nedostatka relevantnih eksperimentalnih podataka.

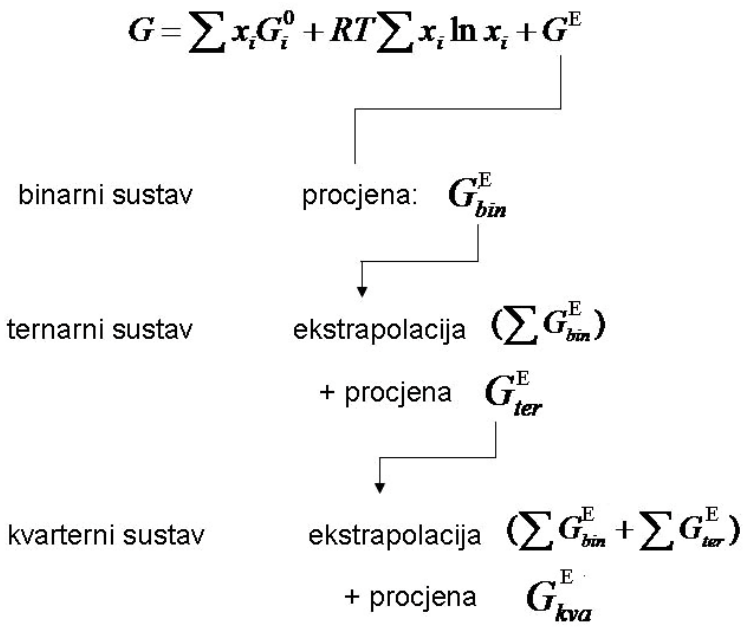
CALPHAD metoda se temelji na principu minimizacije slobodne Gibbsove energije, odnosno svaka se faza opisuje odgovarajućim modelom koji sadrži relativno mali broj varijabli. Termodinamički koeficijenti optimiraju se pomoću temperature faznih transformacija, topljivosti, specifičnog toplinskog kapaciteta, entalpije, kemijskih potencijala itd. Ovom metodom moguće je predviđanje faznih dijagrama sustava višeg reda na osnovi ekstrapolacije termodinamičkih funkcija kojima su opisani sustavi nižeg reda [18, 20-23].

Termodinamički opis višekomponentne legure podrazumijeva procjenu termodinamičkih funkcija svake faze koja sudjeluje u ravnoteži. Molarna slobodna Gibbsova energija (G_m^{ϕ}) svake faze može se opisati sljedećim izrazom:

$$G_m^{\phi} = G_{ref}^{\phi} + G_{id}^{\phi} + G_E^{\phi} + G_p^{\phi} + G_m^{\phi} + ... \qquad (1)$$

gdje prvi član jednadžbe predstavlja sumu molarne Gibbsove energije konstituenata *i* (elementi, spoj...) faze φ relativno prema izabranom referentnom stanju, drugi član predstavlja doprinos slobodne Gibbsove energije idealnog slučajnog miješanja konstituenata, treći član slobodnu Gibbsovu energiju miješanja, dok posljednji član predstavlja Gibbsovu energiju magnetskih transformacija, Curie temperature (T_c) i prosječnog magnetskog momenta po atomu (β_0).

Termodinamičko modeliranje ternarnih i ostalih višekomponentnih sustava provodi se ekstrapolacijom termodinamičkih podataka iz binarnih podsustava prema CALPHAD metodologiji danoj na slici 5.



Slika 5. CALPHAD metodologija [18]

Izrada faznih ravnoteža binarnih i ternarnih legura te ekstrapolacija višekomponentnih legura CALPHAD metodom, temelj su svih termodinamičkih programa kao što su Thermo-Calc (TCW), PANDAT, ChemSage, Lukas itd. Primjenom pojedinog termodinamičkog programa, brzo i jednostavno se određuju fazni dijagrami na osnovi odabira uvjeta proračuna te željenog sastava legure. Pri opisivanju komercijalnih legura termodinamičkim programima potrebno je smanjiti broj komponenti koje ulaze u proračun kako bi se ubrzao proces izrade modela.

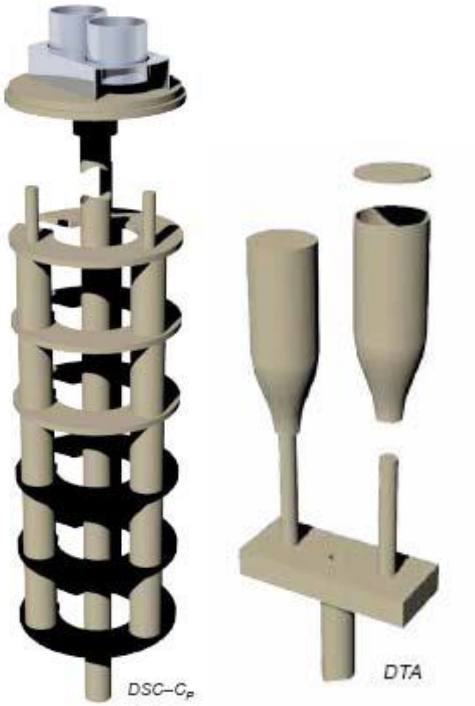
2.4. Tehnike toplinske analize

2.4.1. Simultana tehnika toplinske analize

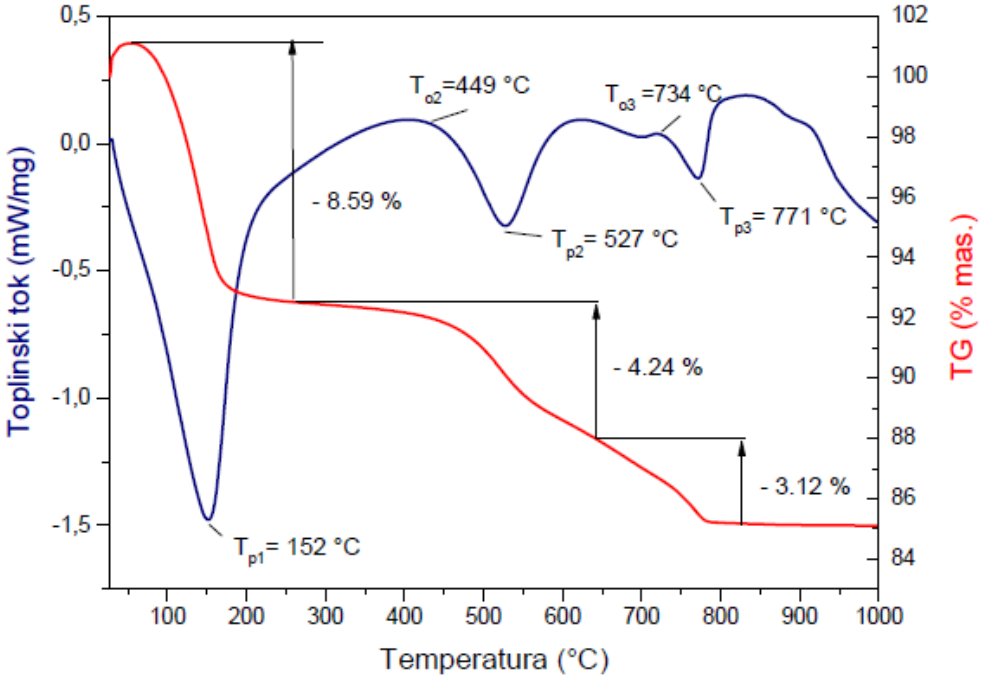
Kako bi se odredila toplinska svojstva materijala koriste se razne tehnike analize čiji odabir ovisi prvenstveno o fizikalno-kemijskim svojstvima materijala te o temperaturnom području u kojem je potrebno provesti eksperimentalna ispitivanja. Tehnike toplinske analize podrazumjevaju fizikalno-kemijske metode kojima se prati promjena nekog od svojstava materijala tijekom izlaganja materijala kontroliranom temperaturnom programu u kontroliranoj atmosferi.

Simultana tehnika toplinske analize (STA) kombinacija je dvije tehnike analize, diferencijalne pretražne kalorimetrije i termogravimetrije ili diferencijalne toplinske analize i termogravimetrije. Radi se o novoj tehnologiji koja omogućuje dobivanje više podataka o toplinskom ponašanju materijala u kraćem vremenu. STA analizator prikazan je na slici 6. U kućištu uređaja smještena je termovaga na koju je vezan keramički nosač uzoraka, a ovisno o njegovoj izvedbi primjenjujemo DSC/TG ili DTA/TG tehniku analize (slika 7). Pećnica od rodija omogućuje zagrijavanje materijala od sobne temperature do 1650 °C, no moguća je izvedba i od grafita ili volframa koja omogućuje zagrijavanje materijala i do 2400 °C. Na slici 8 prikazan je rezultat STA analize na kojem se može vidjeti istovremeni odziv promjene toplinskog toka (DSC) i gubitka mase s promjenom temperature (TG).

Slika 6. Fotografski snimak simultanog toplinskog analizatora [18]



Slika 7. DSC/TG i DTA/TG nosač [18]



Slika 8. Primjer STA termograma [18]

2.4.2. Diferencijalna pretražna kalorimetrija

Diferencijalna pretražna kalorimetrija (DSC) je tehnika toplinske analize kod koje se mjeri razlika toplinskog toka između ispitivanog i referentnog materijala tijekom izlaganja materijala kontroliranom temperaturnom programu i atmosferi. Razlika toplinskog toka

nastaje jer tijekom transformacija kroz koje materijal prolazi prilikom zagrijavanja/hlađenja u definiranoj atmosferi, dolazi do promjene specifičnog toplinskog kapaciteta materijala ili topline.

Diferencijalna pretražna kalorimetrija je tehnika koja se koristi za kvalitativna i kvantitativna mjerenja svojstava materijala. Omogućuje određivanje temperatura faznih transformacija u materijalu, taljenja, isparavanja, rekristalizacije, praćenje mehanizma skrućivanja legura, oksidacijskih i redukcijskih procesa, itd. Također, se mogu odrediti eksperimentalni podatci potrebni za konstruiranje faznih dijagrama stanja materijala. Ovom tehnikom toplinske analize ispituju se svi tipovi materijala: metal, keramika, polimeri, farmaceutski spojevi, eksploziv te drugi organski i anorganski materijali. Glavne prednosti diferencijalne pretražne kalorimetrije su to što je potrebna vrlo mala količina uzorka za analizu (20-150 mg), jednostavna priprema uzorka te vrlo brza provedba mjerenja [18].

2.4.3. Diferencijalna toplinska analiza

Diferencijalna toplinska analiza (DTA) je tehnika kod koje se prati razlika temperatura između ispitivanog i referentnog materijala tijekom kontroliranog zagrijavanja/hlađenja u kontroliranoj atmosferi. DTA tehnika je vrlo slična diferencijalnoj pretražnoj kalorimetriji, no manje je osjetljiva u odnosu na DSC analizu, i uglavnom se koristi za kvalitativna mjerenja toplinskih svojstava materijala. Ovom tehnikom se određuju temperature faznih transformacija materijala te topline faznih prijelaza, no s manjom točnošću nego što je to moguće DSC analizom jer je moguće da se ne detektiraju promjene u materijalu vrlo male intenzivnosti. DTA analiza je pogodna za ispitivanje lakohlapivih, reaktivnih i nepoznatih uzoraka [18].

2.4.4. Termogravimetrija

Termogravimetrija (TG) je tehnika toplinske analize koja omogućuje praćenje promjene mase ispitivanog materijala pri kontroliranom zagrijavanju u kontroliranoj atmosferi. Zagrijavanje se provodi u atmosferi argona, dušika, zraka, kisika ili helija, a ovisno o promjenama koje se žele pratiti ovisi odabir atmosfere. Za ispitivanje termičke razgradnje materijala i transformacija primjenjuje se inertna atmosfera argona ili dušika, dok se oksidacija metala i termooksidativna stabilnost materijala prati u atmosferi kisika ili zraka. Uzorak se stavlja u posudicu koja je povezana s termovagom i zagrijava unutar peći kontroliranom brzinom [18].

3. EKSPERIMENTALNI DIO

3.1. Taljenje i lijevanje Cu-Al-Mn legure

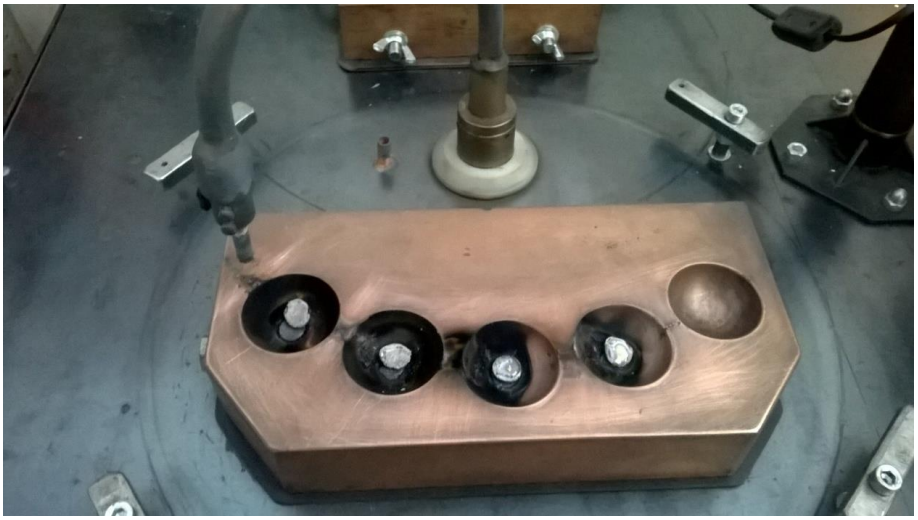
Cu-Al-Mn legure su pripremljene taljenjem čistih materijala: Cu, čistoće 99,99 %, Al, čistoće 99,99 % i Mn, čistoće 99,99 %. Sastav pripremljenih legura dan je u tablici 2.

Tablica 2. Kemijski sastav ispitivanih Cu-Al-Mn legura

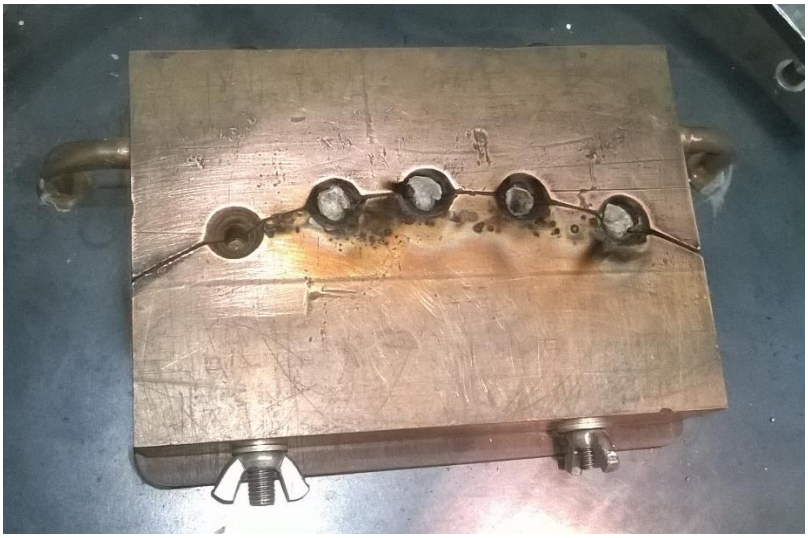
Uzorak	**Kemijski sastav (mas.%)**		
	Cu	**Al**	**Mn**
1	85,1	5,5	9,4
2	83,3	7,1	9,6
3	89,9	1,2	8,9
4	78,5	11,4	10,1

Čisti metali taljeni su u elektrolučnoj peći u atmosferi argona, uz struju od 112 A (slika 9). Uzorci su pretaljivani tri puta u bakrenom kalupu, hlađenom vodom, kako bi se postigla bolja homogenizacija legure. Nakon što su pretaljivanjem dobiveni homogeni "gumbići" legura različitih sastava (slika 10), legure su stavljene u kalup za lijevanje (slika 11) te pomoću električnog luka ponovo rastaljeni i izliveni. Dobiveni su cilindrični uzorci promjera 8 mm i duljine 12 mm, prikazani na slici 12.

Slika 9. Elektrolučna peć



Slika 10. Taljenje uzoraka električnim lukom u bakrenom kalupu



Slika 11. Kalup za lijevanje uzoraka

Slika 12. Odliveni cilindrični uzorci Cu-Al-Mn legura

3.2. Priprema uzoraka za ispitivanje mikrostrukture

Uzorci su odrezani na rezalici kako bi se mogli pripremiti za ulijevanje u plastičnu masu (slika 13a). Toplo zalijevanje uzoraka provedeno je u uređaju SimpliMet 1000 (slika 13b) te su dobiveni uzorci za mikrostrukturna ispitivanja, prikazani na slici 14.

a)

b)

Slika 13. Uređaji za pripremu uzoraka: a) rezalica Buehler Abrasimet 2
b) uređaj za toplo zalijevanje SimpliMet 1000

Slika 14. Uzorci zaliveni u plastičnu masu te nagriženi

Kako bi se mehanička oštećenja površine smanjila na najmanju moguću mjeru, provelo se brušenje abrazivnim sredstvom, brusnim papirom različite finoće. Brušenje uzoraka provedeno je na uređaju Buehler „Phoenix beta“, brusnim papirom počevši od najmanje finoće, gradacije 120 (slika 15). Sila brušenja iznosila je 5N. Uzorci su brušeni oko 3 minute brzinom od 150 okr/min, a potom je brusni papir zamijenjen onim veće gradacije, 240. Postupak je ponavljan zamjenjujući brusni papir sve do najfinije gradacije, 1200.

Izbrušeni uzorci su zatim polirani, čime se postigla zrcalno ravna površina. Poliranje je izvedeno na istom uređaju kao i brušenje, samo se kao podloga koristio filc. Poliranje je trajalo oko 5-8 minuta, uz povremeno dodavanje otopine Al_2O_3 (0,3µm). Na kraju, uzorci su nagriženi otopinom koja sadrži 2,5 g $FeCl_3$, 48 mL CH_3OH i 10 mL H_2O, kako bi se razvila mikrostruktura, što olakšava praćenje mikroskopskim metodama.

Slika 15. Uređaj za brušenje i poliranje Buehler „Phoenix beta"

3.3. Optička mikroskopija i pretražna elektronska mikroskopija

Mikrostruktura Cu-Al-Mn legura s prisjetljivosti oblika praćena je na optičkom mikroskopu Olympus GX 51 (slika 16) i pretražnom elektronskom mikroskopu Tescan Vega TS 5136 MM, opremljenim detektorom za energetsko disperzijsku spektroskopiju (EDS), Brücher (slika 17). Optički mikroskop (OM) opremljen je digitalnom kamerom i sustavom za automatsku obradu slike. Na optičkom mikroskopu provedena su mjerenja na dvije pozicije te na povećanjima od 50x, 100x, 200x, 500x i 1000x.

Slika 16. Optički mikroskop s digitalnom kamerom Olympus GX 51

Pretražna elektronska mikroskopija (SEM) provedena je na povećanjima 500x, 1000x, 2000x i 3000x, također na dvije pozicije te je određen kemijski sastav EDS metodom. Uređaj je kalibriran za kvantitativna mjerenja pomoću Au standarda.

Slika 17. Pretražni elektronski mikroskop Tescan Vega TS 5136 MM

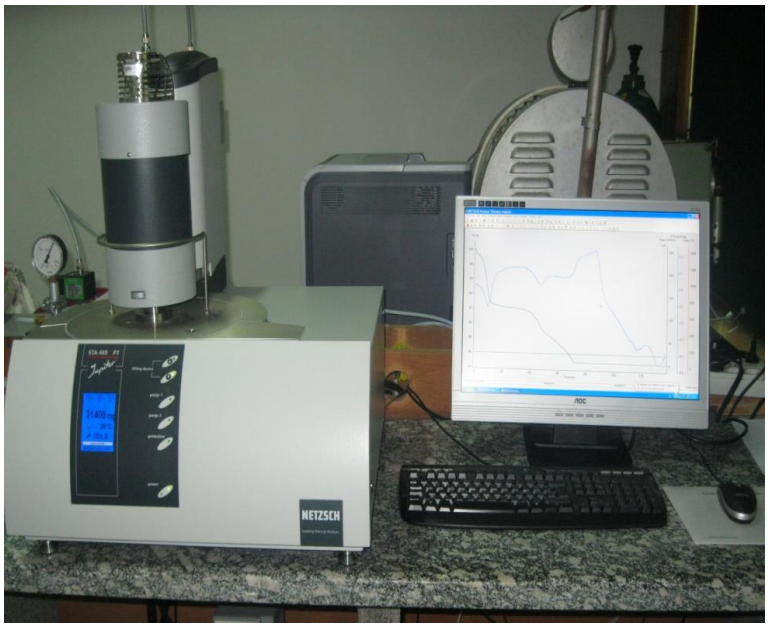
3.4. Rendgenska difrakcijska analiza

Rendgenska difrakcijska analiza provedena je za uzorke Cu - 7,1 Al, mas.% - 9,6 Mn, mas.% i Cu - 1,2 Al, mas.% - 8,9 Mn, mas.%, na uređaju PANalytical, X'Pert PRO (slika 18), CuKα1 zračenjem. Ispitivanja su provedena brzinom od 2°/min, od 15 do 90 °.

Slika 18. Rendgenski difraktometar PANalytical, X'Pert PRO

3.5. Toplinska analiza

Temperature faznih transformacija određene su pomoću simultanog toplinskog analizatora, STA NETZSCH Jupiter 449 F1 (slika 19), tehnikama diferencijalnom pretražnom kalorimetrijom i termogravimetrijom. Mjerenja su provedena u intervalu od 25°C do 1150°C, u atmosferi argona, s brzinom zagrijavanja/hlađenja od 10°C/min. Masa ispitivanih uzoraka iznosila je 120 mg.



Slika 19. Simultani toplinski analizator STA NETZSCH Jupiter 449 F1

3.6. Termodinamički proračun

Termodinamički proračun faznog dijagrama proveden je programom Thermo-Calc 5, na principu CALPHAD metode. Na osnovi sastava ispitivanih legura provedeno je modeliranje te je dobiven uvid u stabilnost faza u pojedinim temperaturnim intervalima, pri atmosferskom tlaku.

4. REZULTATI I RASPRAVA

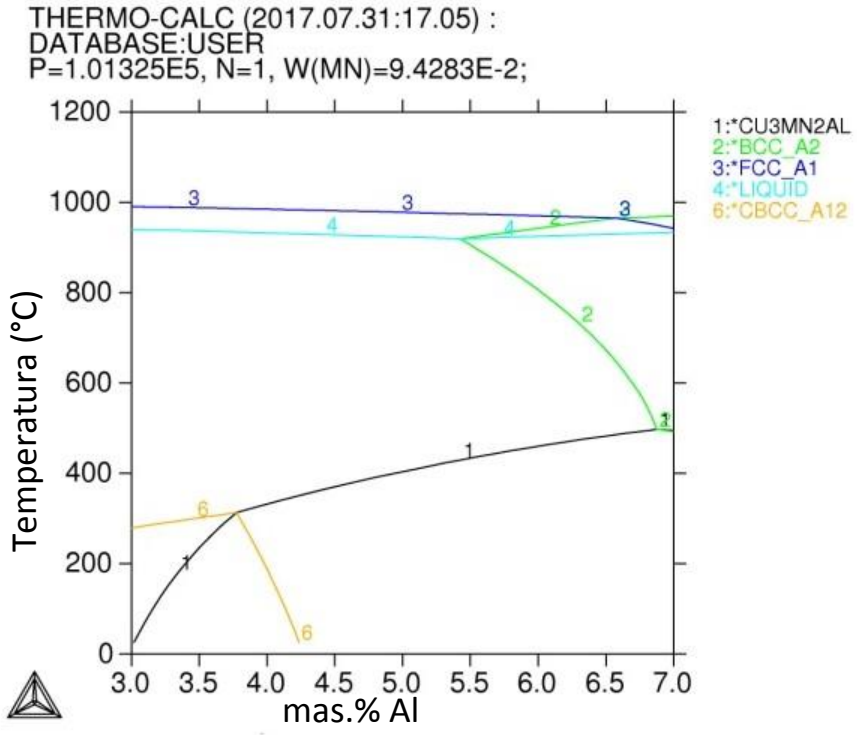
4.1. Termodinamičko modeliranje

Termodinamički proračun proveden je programom Thermo-Calc, na osnovi primjene CALPHAD metode i minimizacije slobodne Gibbsove energije. Za proračun korišteni su termodinamički parametri čistih elemenata dostupnih u SGTE bazi podataka, zatim binarnih podsustava Cu-Al, Al-Mn i Cu-Mn te optimizirani termodinamički parametri za ternarni sustav, u kutu dijagrama bogatom bakrom, prema Miettinenu [2]. Faze koje se razmatraju u izračunima te njihovi kristalografski podaci prikazani su u tablici 3.

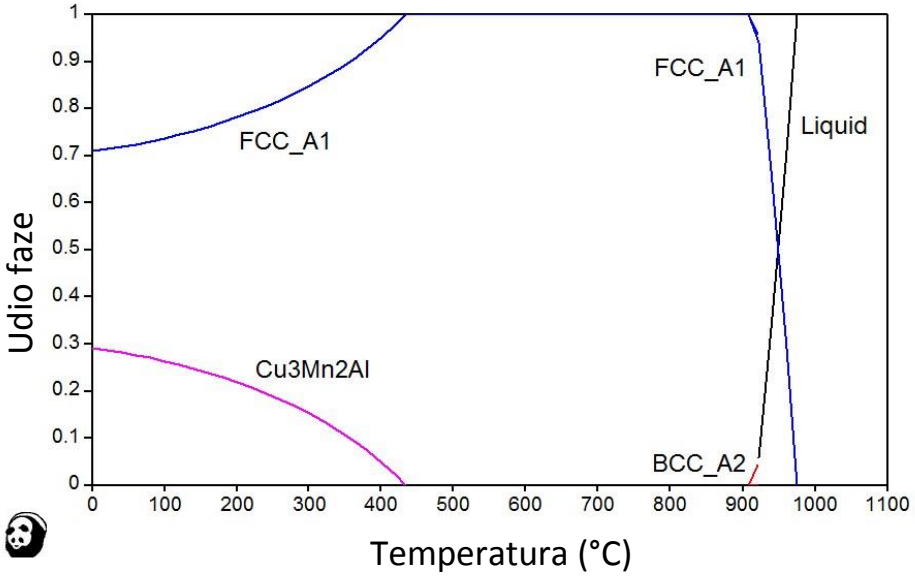
Tablica 3. Faze termodinamičkog proračuna Cu-Al-Mn legura

Faza	**TD naziv baze podataka**	**Pearsonova oznaka**	**Prostorna grupa**
Liquid	L	-	-
FCC (Cu)	FCC_A1	cF4	Fm3m
β	BCC_ A2≠1	cI2	Im3m
γ	GAMMA	cF4	P43m
CBCC (αMn)	CBCC_A12	cI58	I43m
τ_3	Cu_3Mn_2Al	cF24	Fd3m

Slika 20 prikazuje proračun vertikalne sekcije Cu-Al-Mn ternarnog sustava s konstantnim udjelom mangana (9,4 mas.%) te izračun faznih frakcija. Pri hlađenju Cu-legure sa 5,5 mas.% Al i 9,4 mas.% Mn pod ravnotežnim uvjetima, najprije se izlučuje α - faza (FCC Cu) pri 973 °C. β - faza (BCC Cu) je za ispitivani ternarni sastav, stabilna u temperaturnom intervalu od 923 °C do 899 °C. Teoretski predviđena temperatura solidusa je 920 °C, dok se nisko temperaturna ternarna faza Cu_3Mn_2Al, tj. τ_3 - faza, izdvaja se pri 435 °C i stabilna je, uz α - fazu, do sobne temperature.



a)

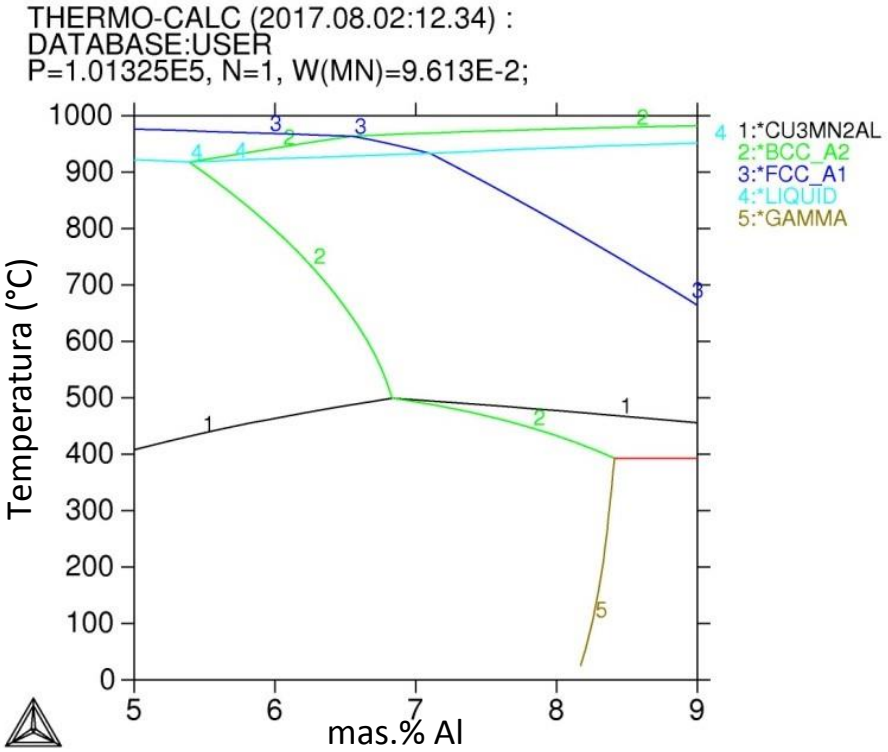


b)

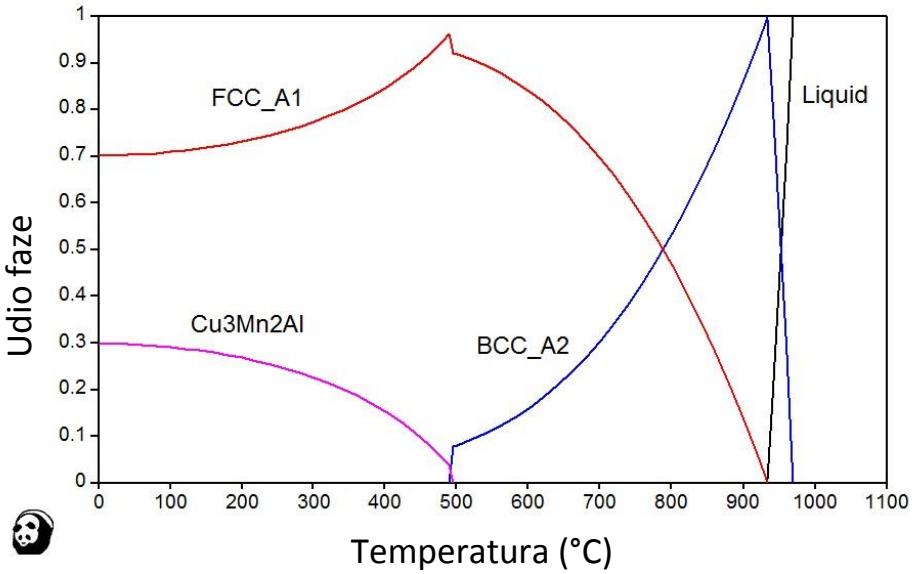
Slika 20. Termodinamički proračun za leguru Cu - 5,5 Al, mas.% - 9,4 Mn, mas.%
a) izračun vertikalne sekcije ternarnog sustava sa konstantnim udjelom mangana,
b) proračun faznih frakcija pri ravnotežnim uvjetima

Legura s većim udjelom aluminija, Cu - 7,1 Al, mas.% - 9,6 Mn, mas.%, skrućuje primarnim izlučivanjem β-faze te zatim α-faze pri 920 °C. Na sobnoj temperature stabilna je dvofazna struktura, α + τ_3-faza (Cu_3Mn_2Al). Prisutnost α - faze poboljšava duktilnost Cu-Al-Mn legure. β - faza prilikom sporog hlađenja prolazi kroz transformacije uređenja, od uređene

strukture A2 →B2 → DO_3 (Cu_3Al) ili $L2_1$ (Cu_2AlMn) [1]. Termodinamički proračun ThermoCalc programom nije uključio transformacije uređenja radi nedostatka optimiziranih termodinamičkih podataka za ove transformacije. Prema prethodnim znanstvenim istraživanjima, transformacije uređenja više ovise o udjelu aluminija nego o udjelu mangana u leguri Cu-Al-Mn [1].



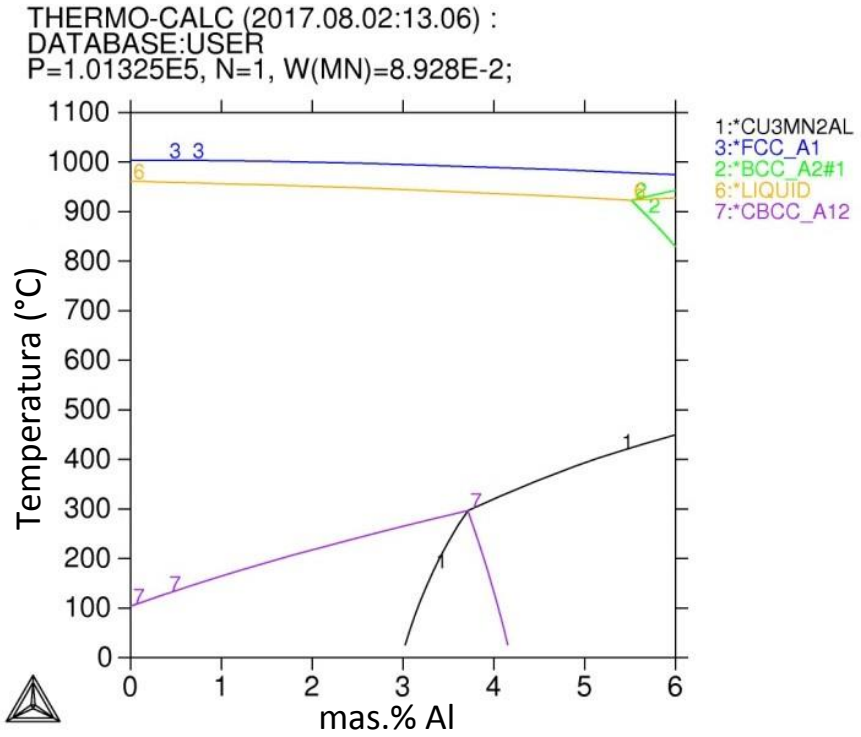
a)



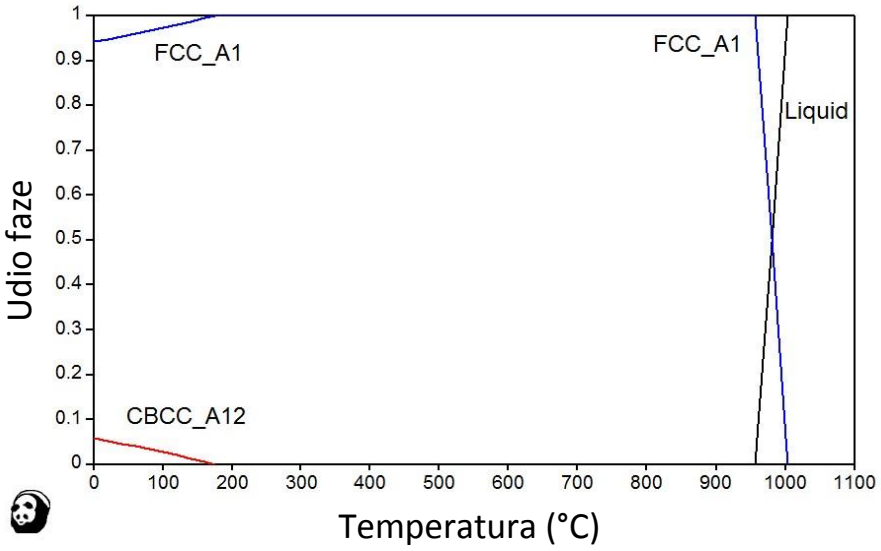
b)

Slika 21. Termodinamički proračun za leguru Cu - 7,1 Al, mas.% - 9,6 Mn, mas.%
a) izračun vertikalne sekcije ternarnog sustava sa konstantnim udjelom mangana,
b) proračun faznih frakcija pri ravnotežnim uvjetima

Pri hlađenju legure Cu - 1,2 Al, mas.% - 8,9 Mn, mas.% dolazi do izlučivanja α-faze, a pri 174 °C počinje izlučivanje α-Mn (CBCC), kubične kristalne strukture (slika 22). Posljednja istraživana legura za Cu - 11,4 Al, mas.% - 10,1 Mn, mas.% pri hlađenju pokazuje primarnu kristalizaciju β-faze te pri temperaturi od 393 °C ternarnu eutektoidnu reakciju $\alpha + \gamma + \tau_3 \leftrightarrow \beta$ (slika 23).

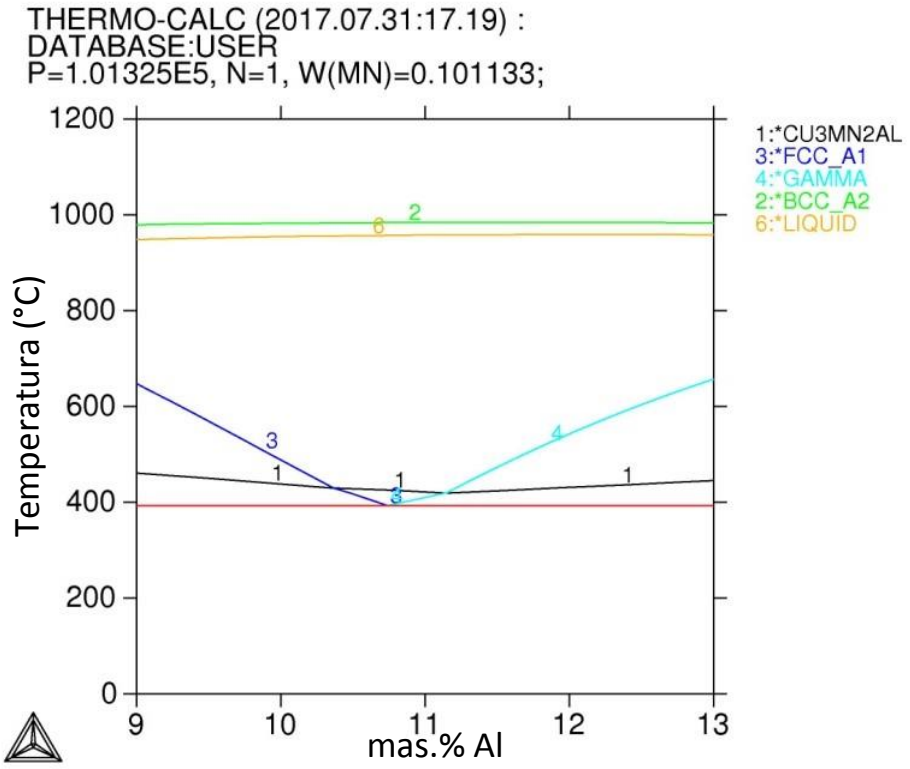


a)

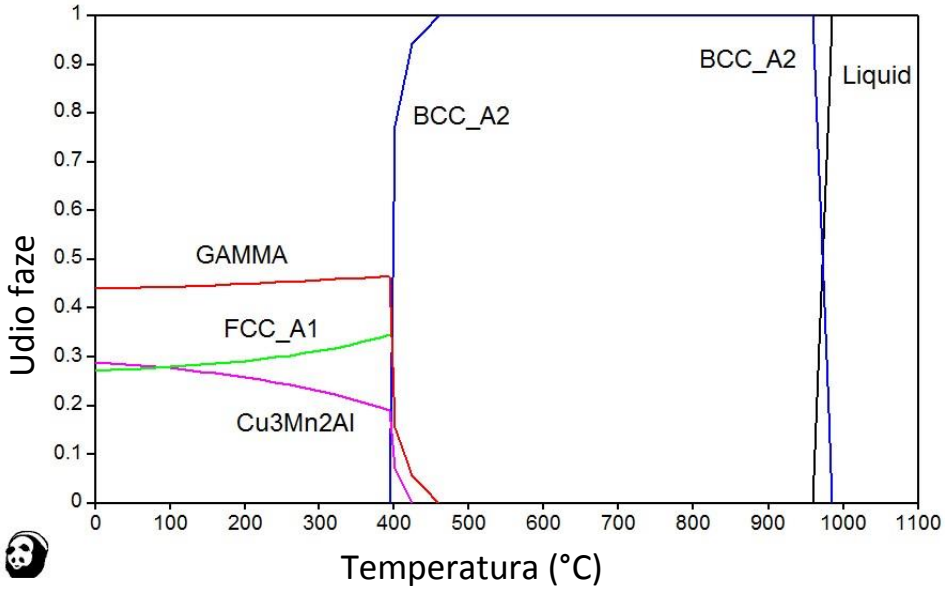


b)

Slika 22. Termodinamički proračun za leguru Cu - 1,2 Al, mas.% - 8,9 Mn, mas.%
a) izračun vertikalne sekcije ternarnog sustava sa konstantnim udjelom mangana,
b) proračun faznih frakcija pri ravnotežnim uvjetima



a)

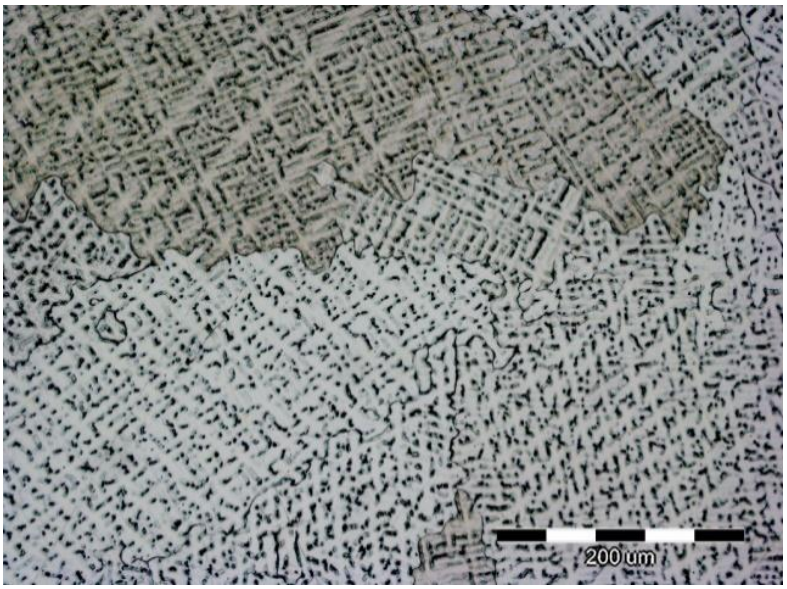


b)

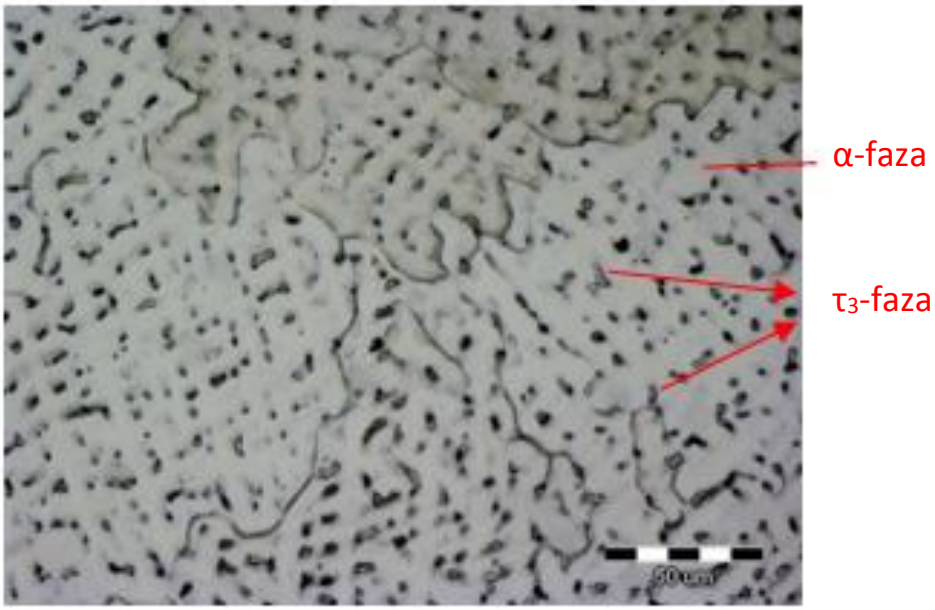
Slika 23. Termodinamički proračun za leguru Cu - 11,4 Al, mas.% - 10,1 Mn, mas.%
a) izračun vertikalne sekcije ternarnog sustava sa konstantnim udjelom mangana, b) proračun faznih frakcija pri ravnotežnim uvjetima

4.2. Analiza mikrostrukture Cu-Al-Mn legura

Mikrostrukturna analiza Cu - 5,5 Al, mas.% - 9,4 Mn, mas.% legure optičkom i pretražnom elektronskom mikroskopijom pokazuje dvofaznu mikrostrukturu, s α-fazom kao matricom i precipitatima Cu_3Mn_2Al (τ_3) faze (slike 24 i 25), što se slaže s rezultatima termodinamičkih proračuna. Kemijski sastav određen EDS analizom dan je na slici 26 i u tablici 4.

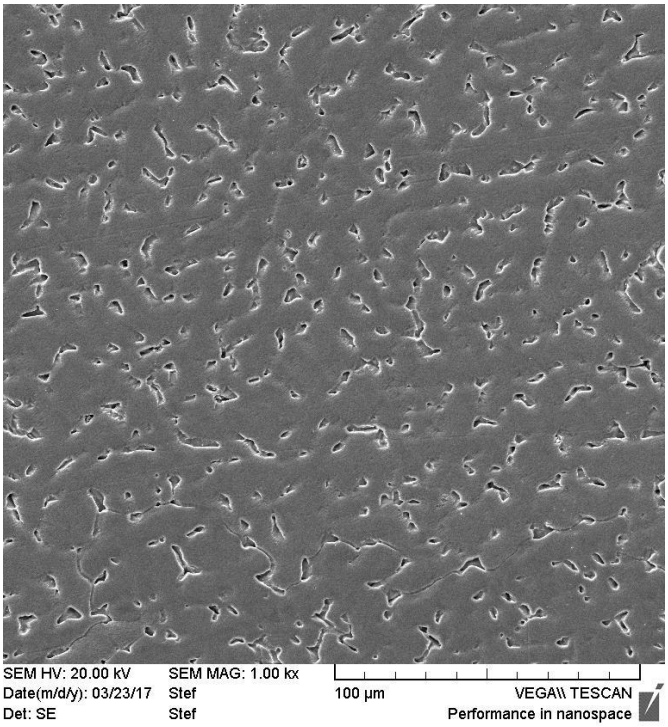


a)

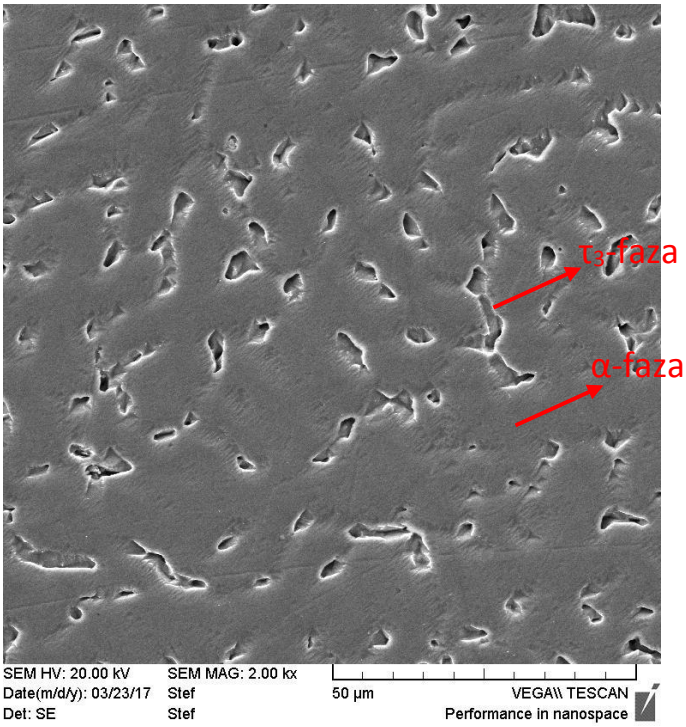


b)

Slika 24. OM mikrografije za leguru Cu - 5,5 Al, mas.% - 9,4 Mn, mas.% pri povećanjima: a) 200 x, b) 500 x

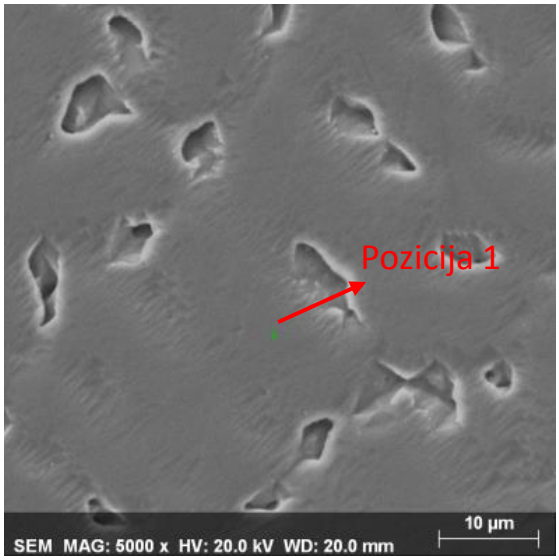


a)

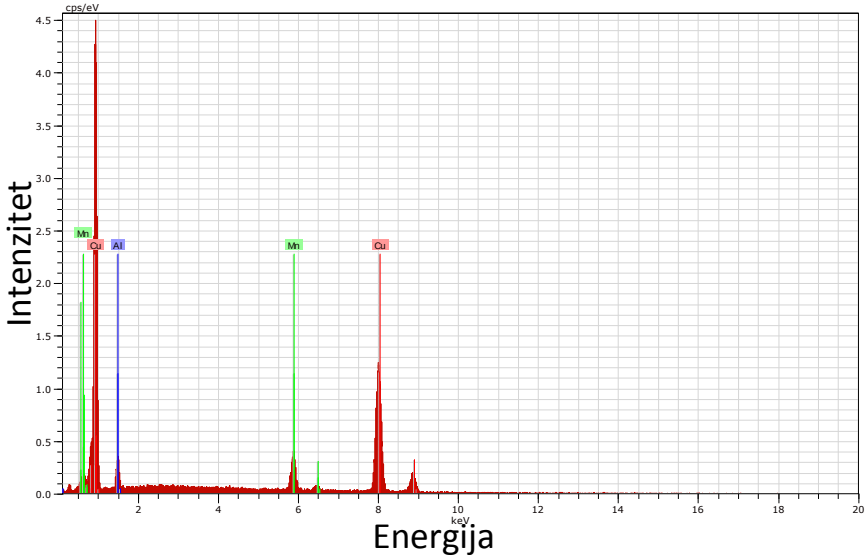


b)

Slika 25. SEM mikrografije za leguru Cu - 5,5 Al, mas.% - 9,4 Mn, mas.% pri povećanjima: a) 1000 x, b) 2000 x



a)



b)

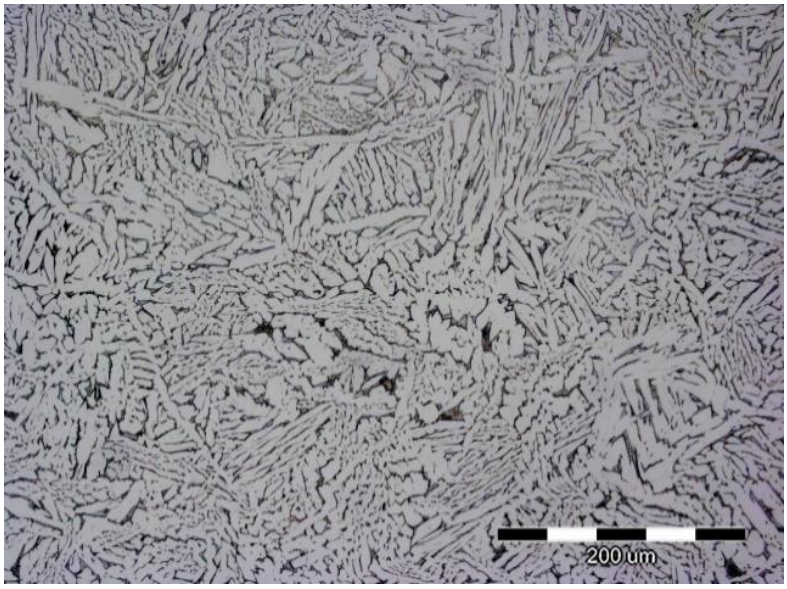
Slika 26. SEM mikrografija legure Cu - 5,5 Al, mas.% - 9,4 Mn, mas.% (a) i odgovarajući EDS spektar (b) pozicije 1

Tablica 4. Rezultati EDS analize legure Cu - 5,5 Al, mas.% - 9,4 Mn, mas.%

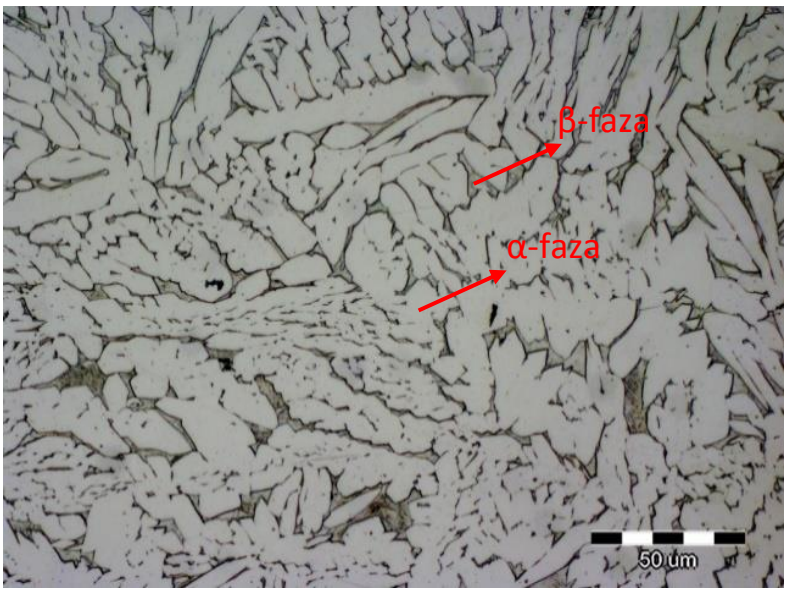
Element	**Cu**	**Al**	**Mn**
Maseni udio (pozicija 1)	86,62	9,11	4,27

Rezultati mikrostrukturne analize legure Cu - 7,1 Al, mas.% - 9,6 Mn, mas.% prikazani su na slikama 27 i 28. Iako je termodinamičkim proračunom dobiveno da su stabilne faze $\alpha+\tau_3$ pri sobnoj temperature za leguru Cu - 7,1 Al, mas.% - 9,6 Mn, mas.%, rezultati mikrostrukturnog ispitivanja pokazuju da je došlo do stvaranja $\alpha+\beta$ dvofazne strukture. Faza-

τ_3 se na mikrofotografijama ne uočava, iako su XRD mjerenja pokazala da postoji u tragovima (poglavlje 4.3.). Kemijski sastav određen je EDS analizom (slika 29 i 30, tablica 5).

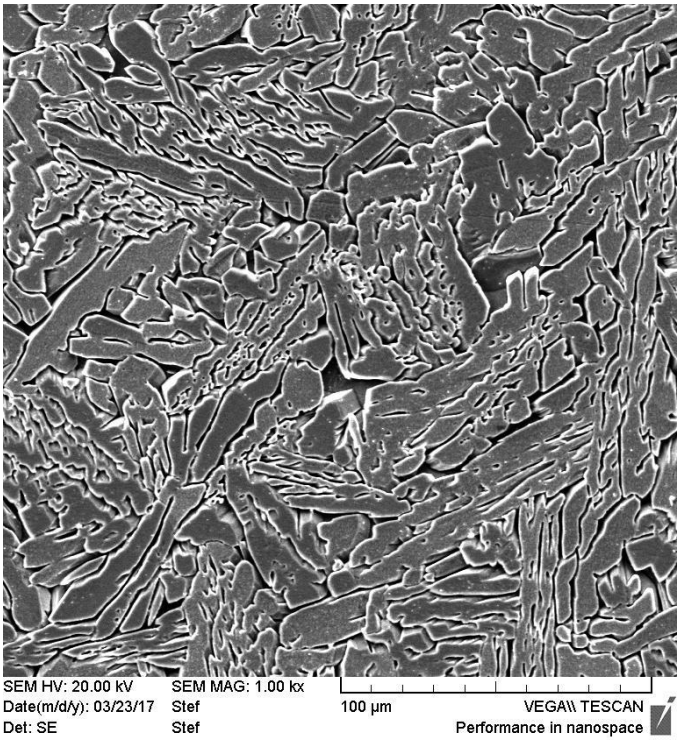


a)

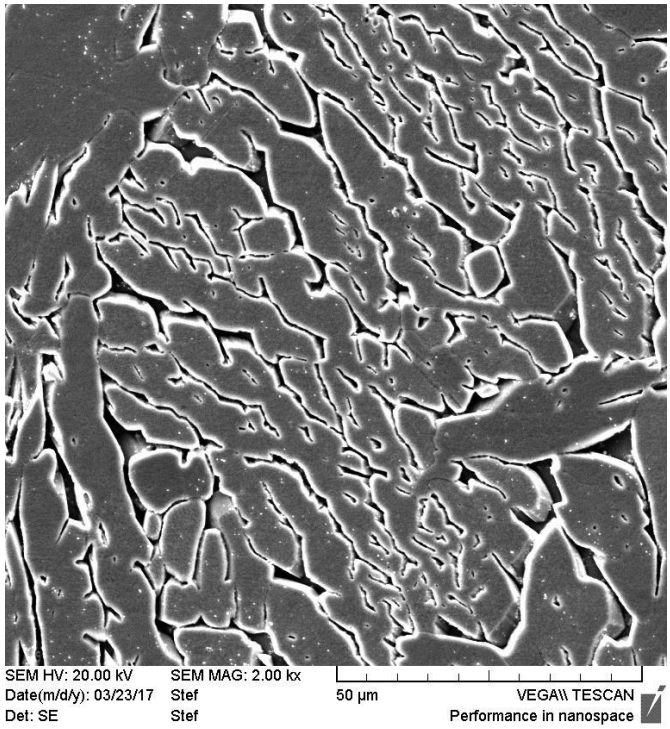


b)

Slika 27. OM mikrografije za leguru Cu - 7,1 Al, mas.% - 9,6 Mn, mas.% pri povećanjima: a) 200 x, b) 500 x

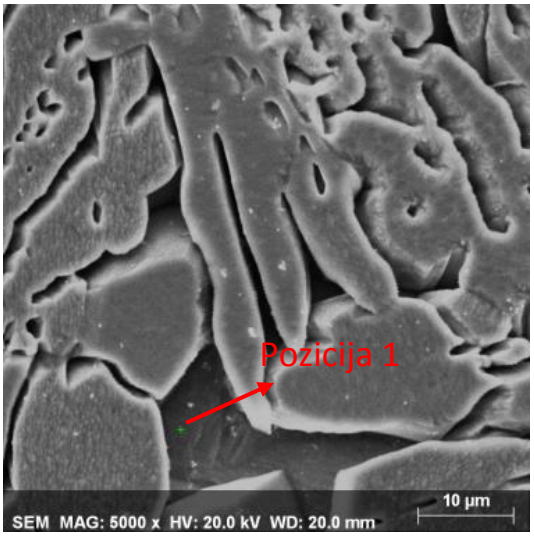


a)

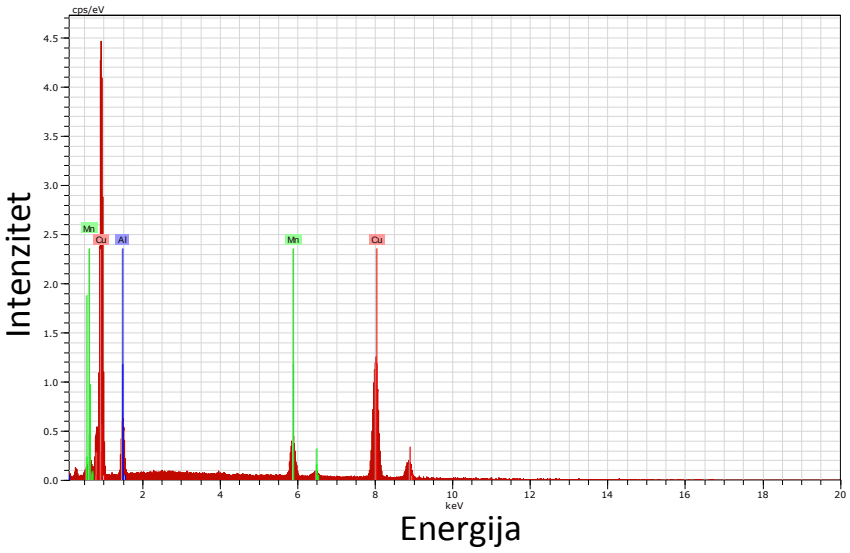


b)

Slika 28. SEM mikrografije za leguru Cu - 7,1 Al, mas.% - 9,6 Mn, mas.% pri povećanjima: a) 1000 x, b) 2000 x

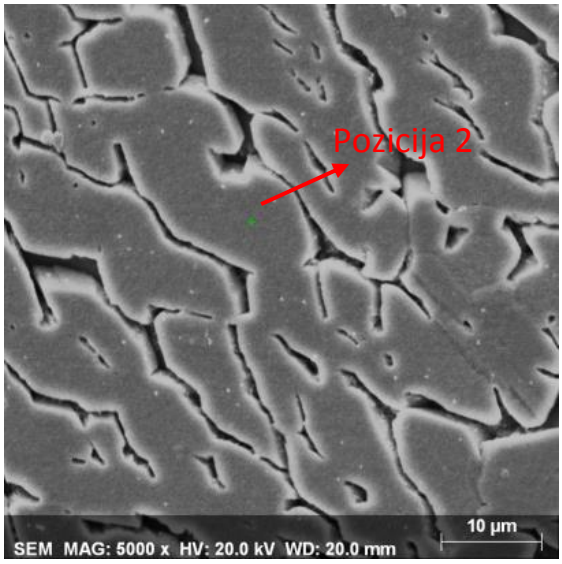


a)

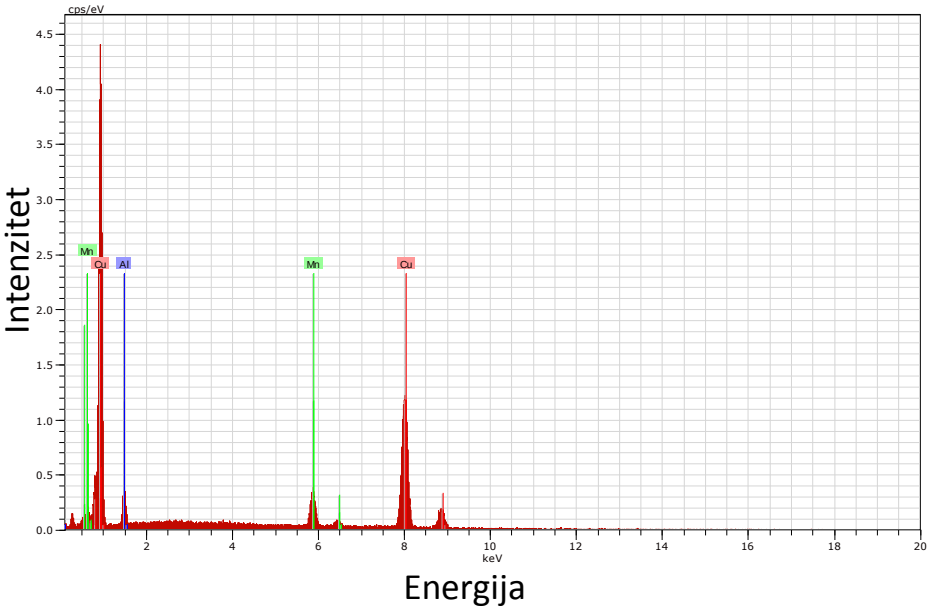


b)

Slika 29. SEM mikrografija legure Cu - 7,1 Al, mas.% - 9,6 Mn, mas.% (a) i odgovarajući EDS spektar (b) pozicije 1



a)



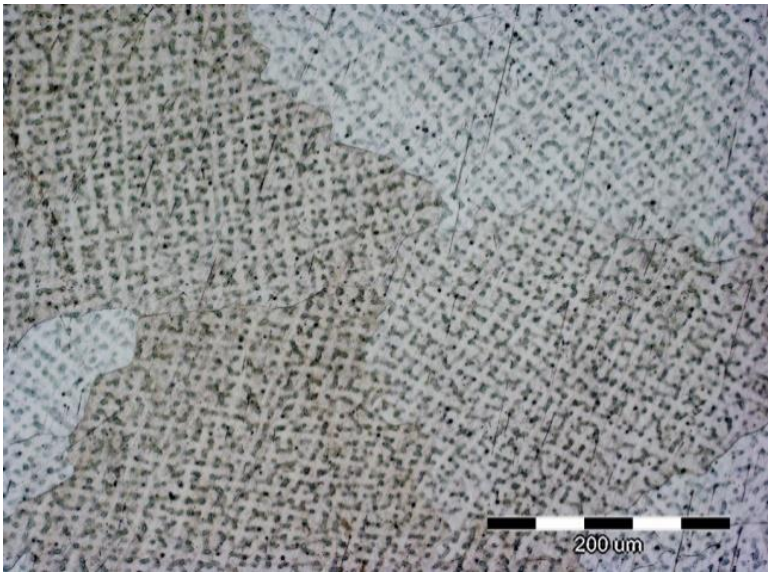
b)

Slika 30. SEM mikrografija legure Cu - 7,1 Al, mas.% - 9,6 Mn, mas.% (a) i odgovarajući EDS spektar (b) pozicije 2

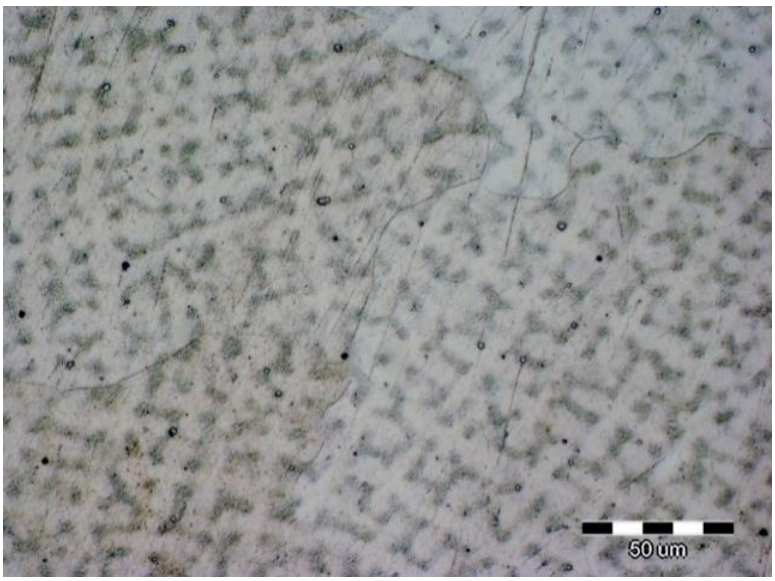
Tablica 5. Rezultati EDS analize legure Cu - 7,1 Al, mas.% - 9,6 Mn, mas.%

Element	**Cu**	**Al**	**Mn**
Maseni udio (pozicija 1)	82,12	7,71	10,17
Maseni udio (pozicija 2)	86,46	4,95	8,60

Slike 31 i 32 prikazuju mikrostrukturu legure Cu - 1,2 Al, mas.% - 8,9 Mn, mas.%, gdje se vide precipitati α-Mn u matrici α-faze (FCC Cu), dok slike 35 i 36 prikazuju eutektoidnu krutu otopinu legure Cu - 11,4 Al, mas.% - 10,1 Mn, mas.%. Kemijski sastavi ispitani su EDS analizom (slike 33, 34 i 37; tablica 6 i 7).

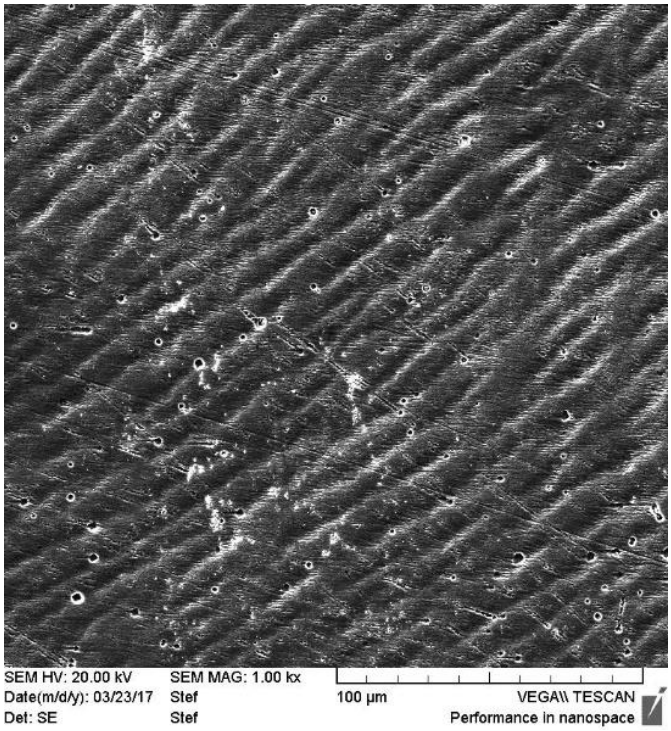


a)

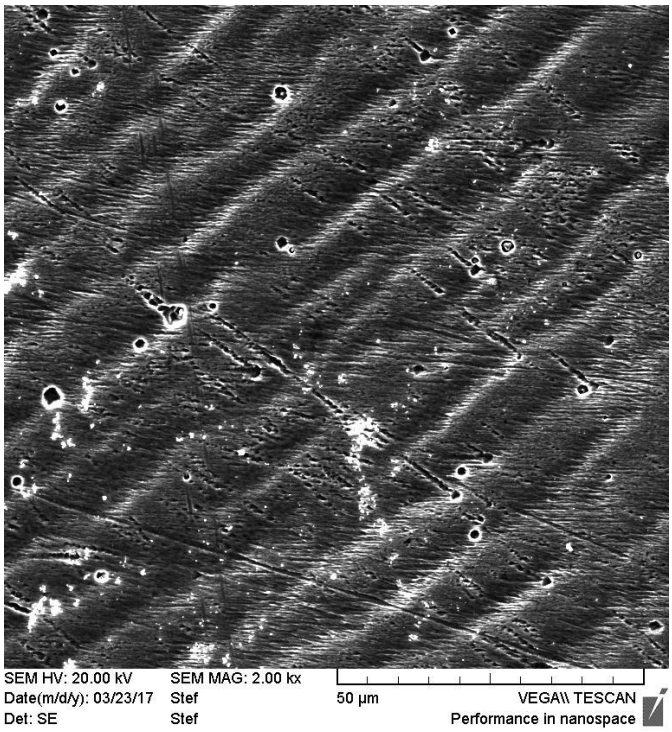


b)

Slika 31. OM mikrografije za leguru Cu - 1,2 Al, mas.% - 8,9 Mn, mas.% pri povećanjima: a) 200 x, b) 500 x

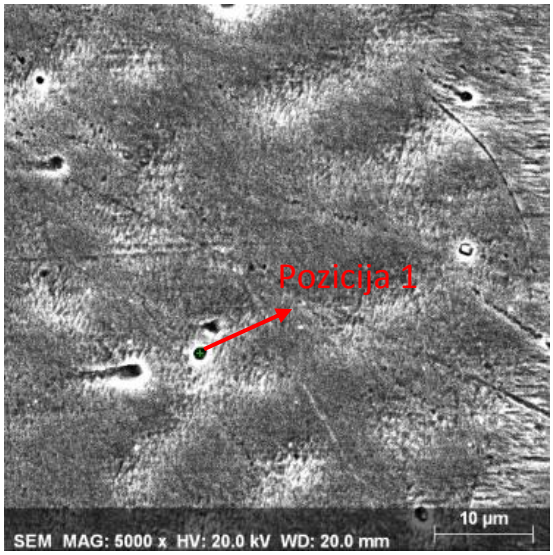


a)

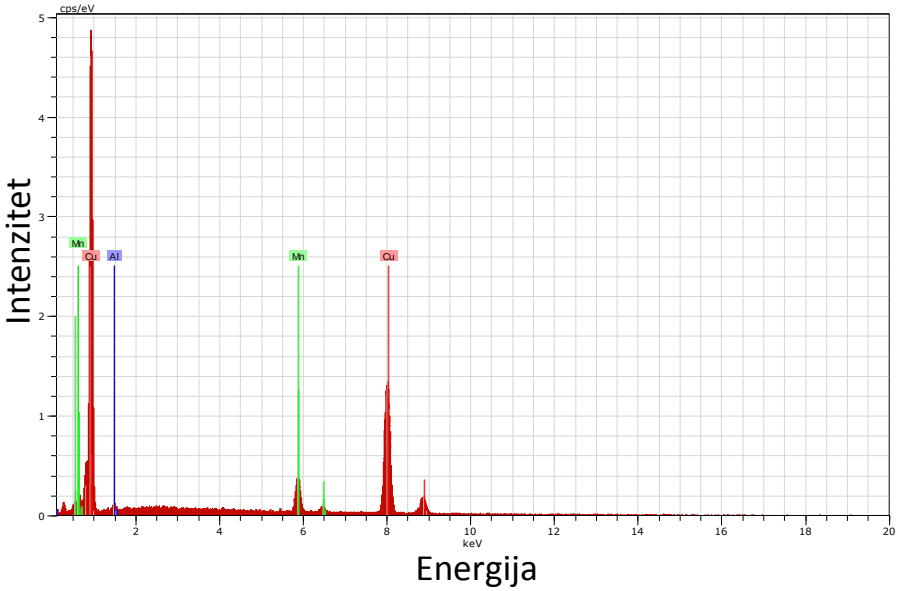


b)

Slika 32. SEM mikrografije za leguru Cu - 1,2 Al, mas.% - 8,9 Mn, mas.% pri povećanjima: a) 1000 x, b) 2000 x

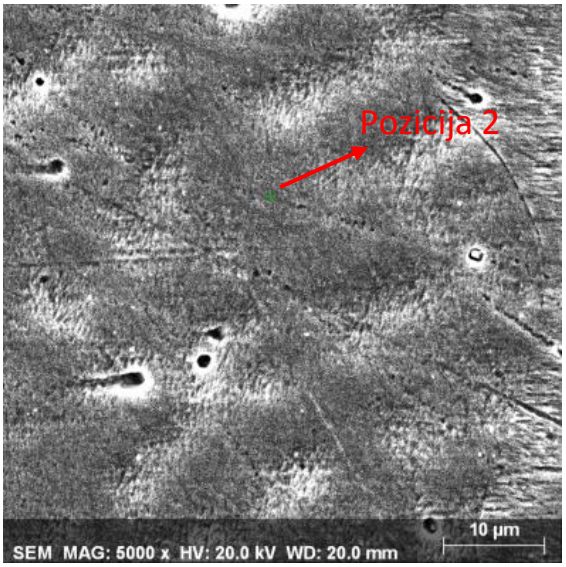


a)

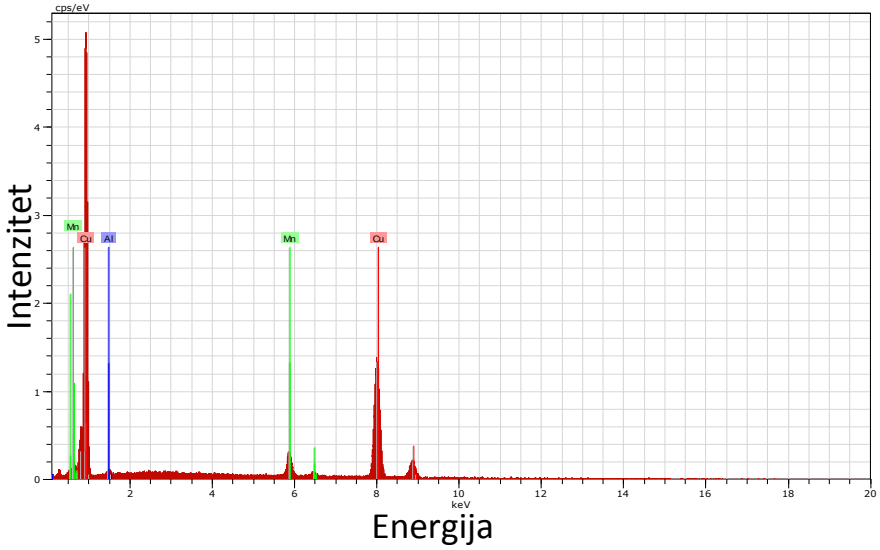


b)

Slika 33. SEM mikrografija legure Cu - 1,2 Al, mas.% - 8,9 Mn, mas.% (a) i odgovarajući EDS spektar (b) pozicije 1



a)

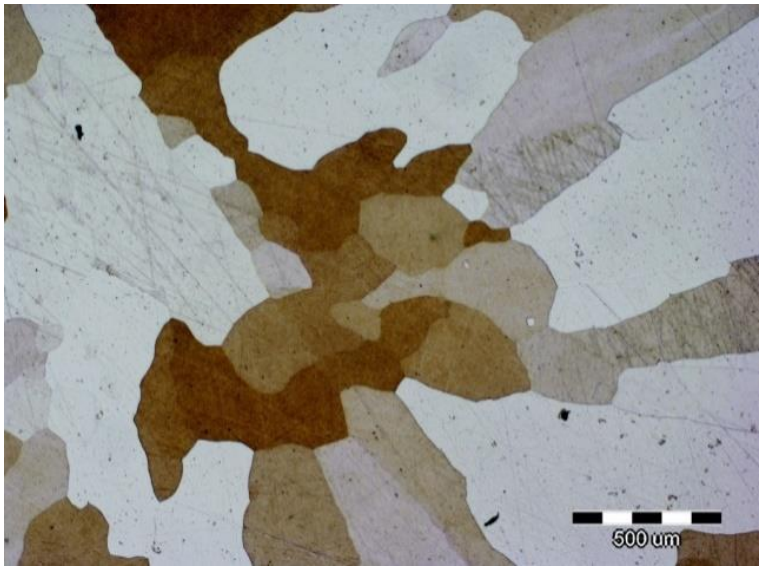


b)

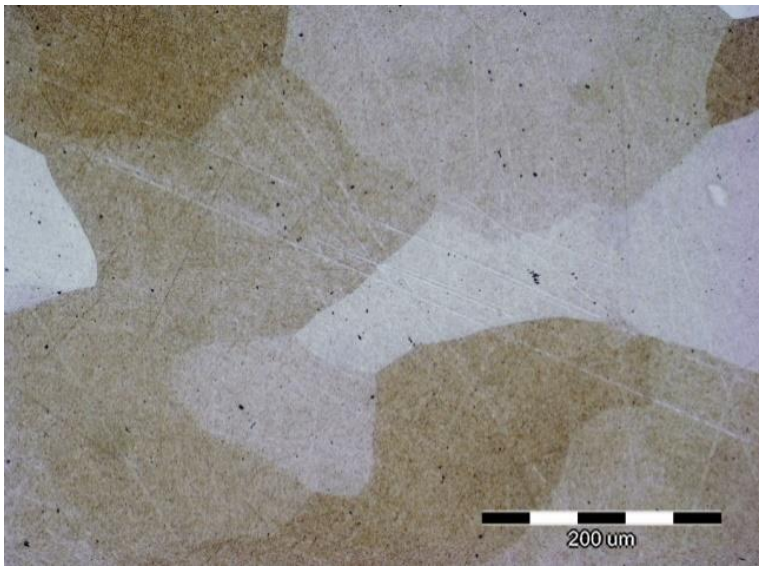
Slika 34. SEM mikrografija legure Cu - 1,2 Al, mas.% - 8,9 Mn, mas.% (a) i odgovarajući EDS spektar (b) pozicije 2

Tablica 6. Rezultati EDS analize legure Cu - 1,2 Al, mas.% - 8,9 Mn, mas.%

Element	**Cu**	**Al**	**Mn**
Maseni udio (pozicija 1)	89,82	9,20	1,05
Maseni udio (pozicija 2)	92,11	7,03	0,87

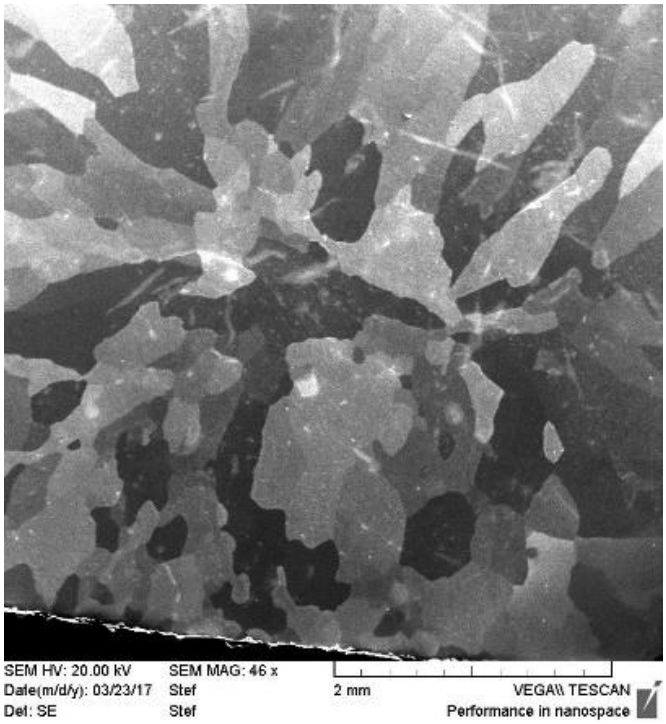


a)

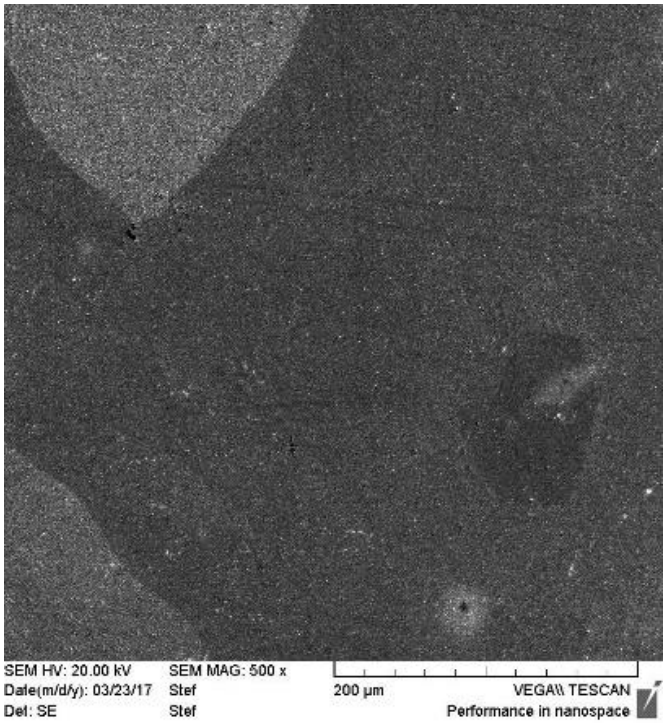


b)

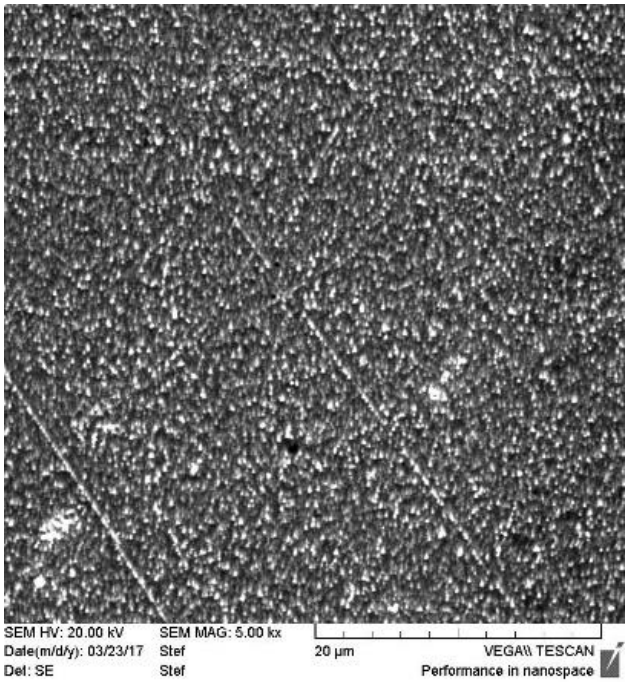
Slika 35. OM mikrografije za leguru Cu - 11,4 Al, mas.% - 10,1 Mn, mas.% pri povećanjima: a) 50 x, b) 200 x


SEM HV: 20.00 kV
SEM MAG: 46 x
Date(m/d/y): 03/23/17
Stef
2 mm
VEGA\\ TESCAN
Det: SE
Stef
Performance in nanospace

a)

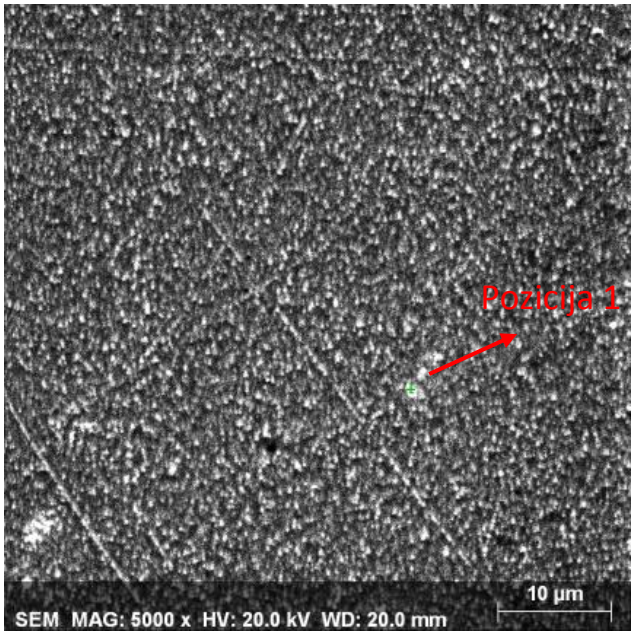

SEM HV: 20.00 kV
SEM MAG: 500 x
Date(m/d/y): 03/23/17
Stef
200 µm
VEGA\\ TESCAN
Det: SE
Stef
Performance in nanospace

b)

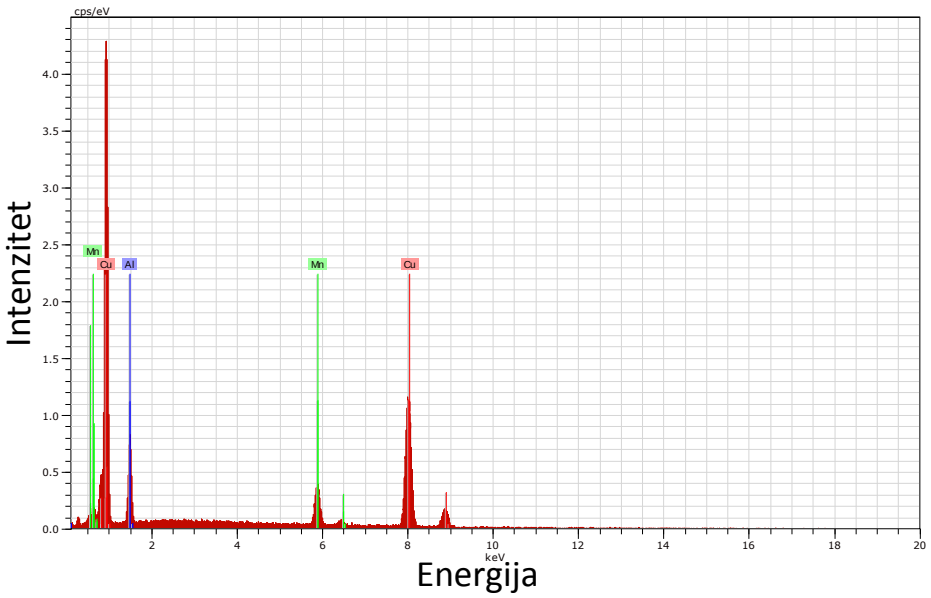


c)

Slika 36. SEM mikrografije za leguru Cu - 11,4 Al, mas.% - 10,1 Mn, mas.% pri povećanjima: a) 46 x, b) 500 x, c) 5000 x



a)



b)

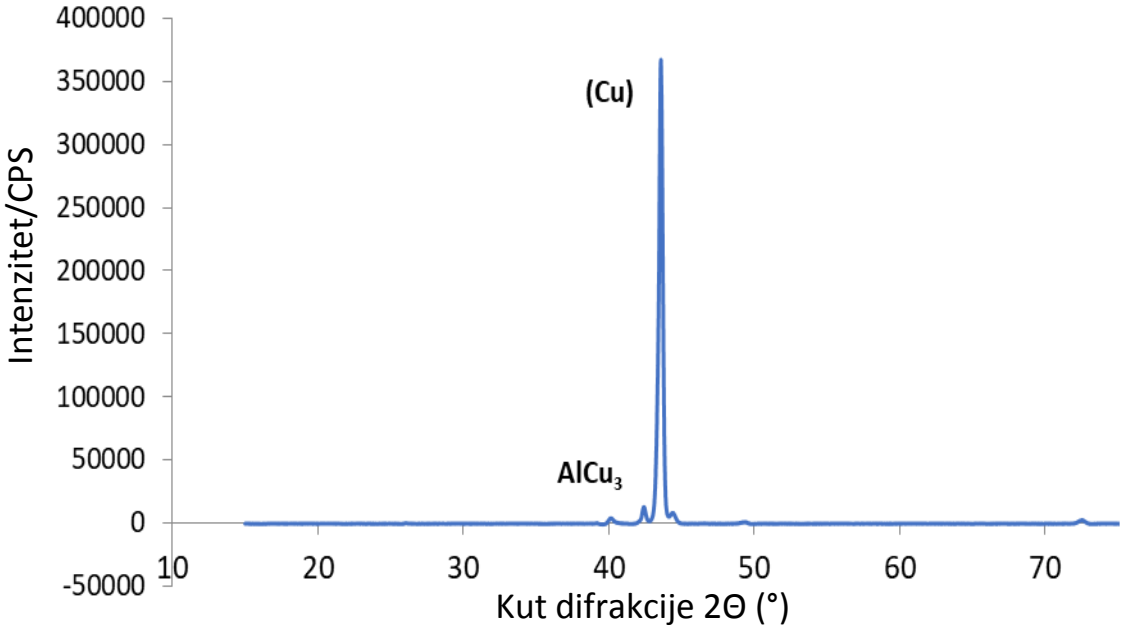
Slika 37. SEM mikrografija legure Cu - 11,4 Al, mas.% - 10,1 Mn, mas.% (a) i odgovarajući EDS spektar (b) pozicije 1

Tablica 7. Rezultati EDS analize legure Cu - 11,4 Al, mas.% - 10,1 Mn, mas.%

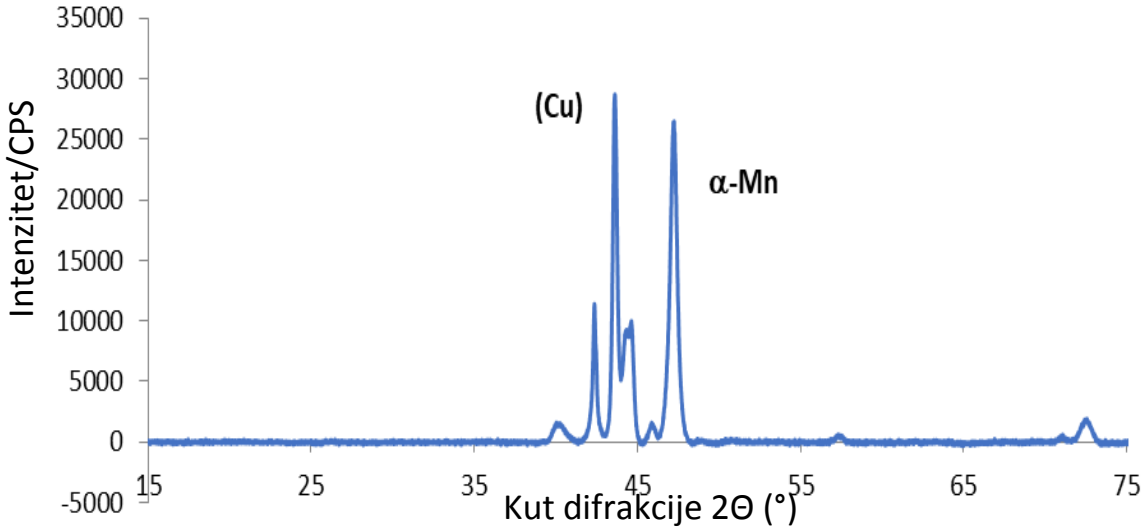
Element	**Cu**	**Al**	**Mn**
Maseni udio (pozicija 1)	80,62	9,88	9,49

4.3. Rendgenska difrakcijska analiza (XRD)

XRD analiza provedena je za uzorke legura Cu - 7,1 Al, mas.% - 9,6 Mn, mas.% i Cu - 1,2 Al, mas.% - 8,9 Mn, mas.%. Na slici 38 dana je analiza uzorka Cu - 7,1 Al, mas.% - 9,6 Mn, mas.% te je potvrđena prisutnost α-faze i β-faze, kao DO_3 kristalne strukture, tj. $AlCu_3$ faza, što je u skladu sa rezultatima optičke mikroskopske analize i skenirajuće elektronske mikroskopije ovog uzorka (slike 27 i 28). XRD analiza uzorka Cu - 1,2 Al, mas.% - 8,9 Mn, mas.% pokazuje pikove α-faze (FCC Cu) te α-Mn (slika 39).



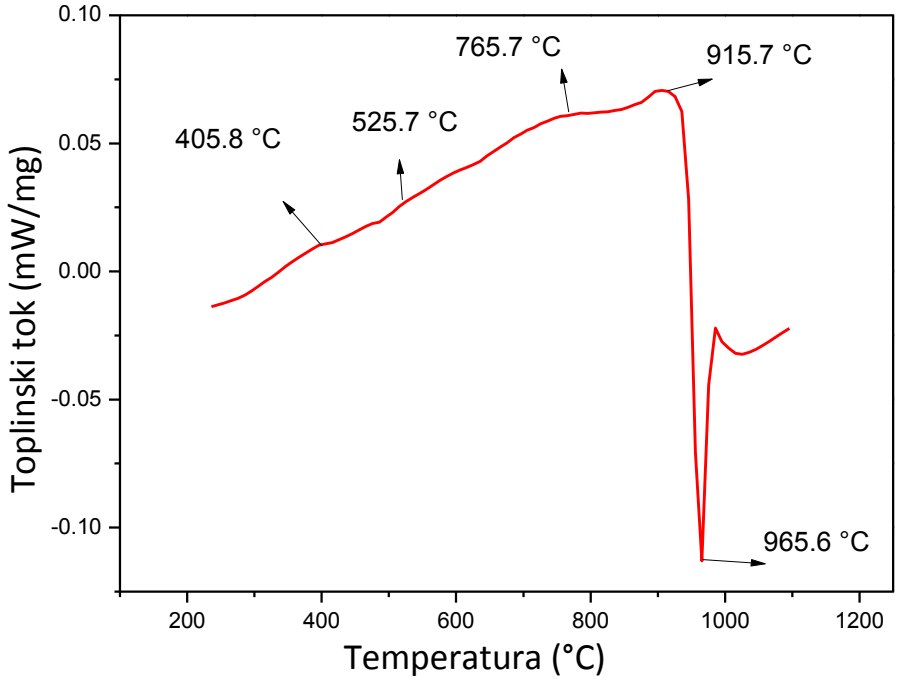
Slika 38. XRD difraktogram za uzorak Cu - 7,1 Al, mas.% - 9,6 Mn, mas.%



Slika 39. XRD difraktogram za uzorak Cu - 1,2 Al, mas.% - 8,9 Mn, mas.%

4.4. Toplinska analiza Cu-Al-Mn legura

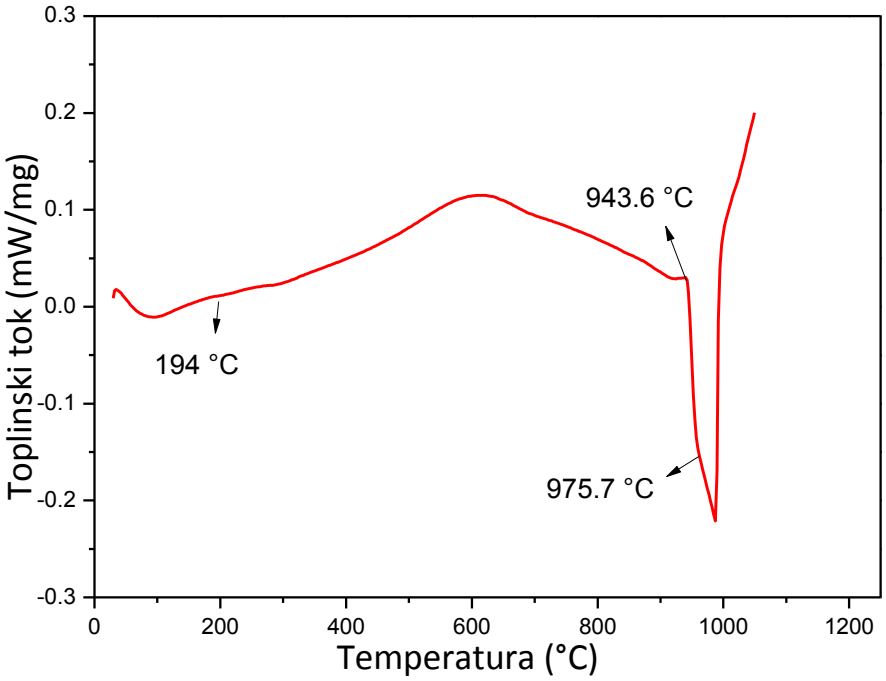
Temperature transformacije dobivene pri neravnotežnom zagrijavanju uzorka Cu - 5,5 Al, mas.% - 9,4 Mn, mas.% legure od sobne temperature do 1150 °C u DSC ćeliji, prikazane su na slici 40. Mali endotermni pik detektiran pri 405 °C označava početak otapanja Cu_3Mn_2Al (τ_3) faze u čvrstoj otopini, dok drugi pik, pri 765 °C, označava otapanje β - faze. Temperatura solidusa vidljiva je pri 915 °C, što je u dobrom slaganju sa termodinamičkim proračunom Thermo-Calcom (920 °C).



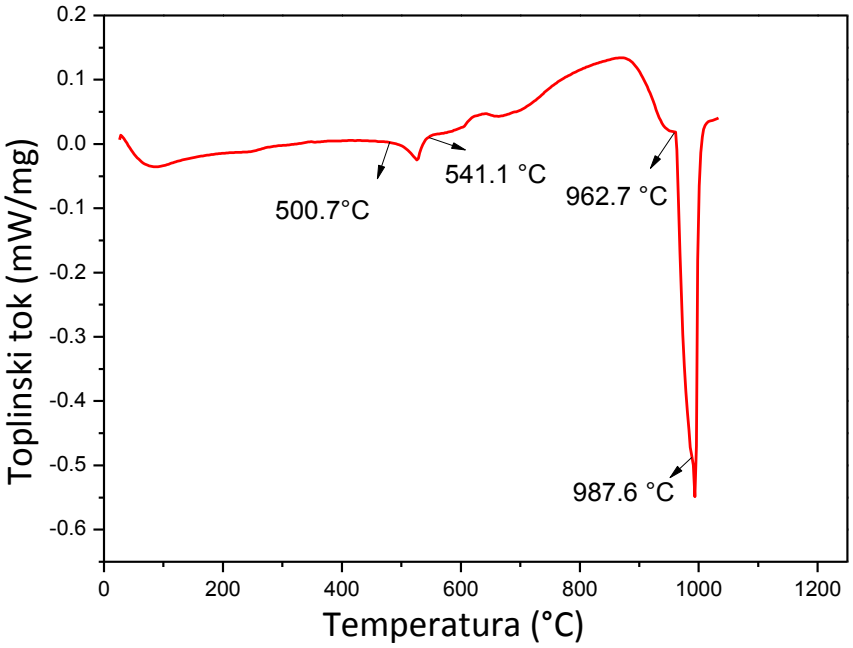
Slika 40. DSC krivulja zagrijavanja za uzorak Cu - 5,5 Al, mas.% - 9,4 Mn, mas.%

DSC termogram uzorka Cu - 1,2 Al, mas.% - 8,9 Mn, mas.% dan je na slici 41. Pik pri temperaturi od 194 °C vezan je uz α-Mn, dok je temperatura taljenja α-faze i temperatura solidusa nešto niža od teoretski predviđenih TCW-om, T_s = 943 °C and T_α = 975 °C.

Rezultati DSC analize uzorka Cu - 11,4 Al, mas.% - 10,1 Mn, mas.% legure pokazuju otapanje τ_3 faze pri 500 °C, a α- i γ- faze pri nižim temperaturama, oko 300 °C (slika 42). Endotermni pik detektiran oko 700 °C vezan je uz transformaciju uređenja B2/A2. Temperatura solidusa je određena pri temperaturi od 962 °C, a taljenje β-faze pri temperaturi od 987 °C.



Slika 41. DSC krivulja zagrijavanja uzorka Cu - 1,2 Al, mas.% - 8,9 Mn, mas.%



Slika 42. DSC krivulja zagrijavanja za uzorak Cu - 11,4 Al, mas.% - 10,1 Mn, mas.%

5. ZAKLJUČAK

Termodinamičkim modeliranjem uzoraka Cu-Al-Mn legura različitog udjela aluminija i mangana, definirana su područja stabilnosti i sastav pojedinih faza pri određenom tlaku i temperaturi. Za svaki od uzoraka su proračunate vertikalne sekcije ternarnog sustava sa konstantnim udjelom mangana i fazne frakcije pri ravnotežnim uvjetima.

Na temelju dobivenih rezultata, može se zaključiti kako promjena udjela aluminija i mangana u leguri utječe na područje stabilnosti faza. Legura Cu-Al-Mn sa 1,2 mas.% Al pokazuje stabilan α-Mn u matrici α-faze, pri sobnoj temperaturi. Legura Cu - 5,5 Al, mas.% - 9,4 Mn, mas.% je pri sobnoj temperature stabilna kao α (FCC Cu) + τ_3 mikrostruktura, dok je β - faza (BCC Cu) je stabilna u temperaturnom intervalu od 923 °C do 899 °C. Legura Cu - 11,4 Al, mas.% - 10,1 Mn, mas.% pri hlađenju pokazuje primarnu kristalizaciju β-faze, a pri sobnoj temperaturi je stabilna kao eutektoidna čvrsta otopina. Legura Cu - 7,1 Al, mas.% - 9,6 Mn, mas.% koja skrućuje izlučivanjem β-faze, prema proračunu pri sobnoj temperaturi je stabilna kao dvofazna mikrostruktura $\alpha+\tau_3$. No, ispitivanja optičkom mikroskopijom i pretražnom elektronskom mikroskopijom pokazala su dvofaznu $\alpha+\beta$ mikrostrukturu, koja je potvrđena i XRD analizom. Kod ostalih legura je potvrđena teoretski predviđena mikrostruktura. Eksperimentalno određene temperature transformacije također su u dobrom slaganju sa predviđenim Thermo-Calcom, jedino su nešto niže vrijednosti uočene kod legure Cu - 11,4 Al, mas.% - 10,1 Mn, mas.%

.

6. LITERATURA

1. C.A. Canbay et all, Controlling of Transformation Temperatures of Cu-Al-Mn Shape Memory Alloys by Chemical Composition, Acta Phys. Pol. A. **125** (2014) 5, 1163-1166.

2. J. Miettinen, Thermodynamic Description of the Cu-Al-Mn System in the Copper-Rich Corner, CALPHAD **27** (2003) 1, 103-114.

3. I. Ivanić, M. Gojić, S. Kožuh, Legure s prisjetljivosti oblika (I. dio): najznačajnija svojstva, Kemija u industriji **63** (2014) 9 – 10, 323 – 329.

4. D. C. Lagoudas, Shape Memory Alloys Modeling and Engineering Applications, Springer, Texas, USA, 2008.

5. C. Lexcellent, Shape-memory Alloys Handbook, John Wiley&Sons Inc., Hobogen, 2013, 11-47.

6. 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.

7. D. Ćubela, Legure koje pamte svoj oblik, Mašinstvo **2** (2002) 6, 83-92.

8. I. Ivanić, M. Gojić, S. Kožuh, M. Rimac, O. Beganović, K. Begović, D. Ćubela, Razvoj Cu-slitina s prisjetljivosti oblika, Zbornik radova TECHNO-EDUCA 2012, Centar za inovativnost i poduzetništvo, Univerzitet u Zenici, 7.-8. 11. 2012., 82-87.

9. 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 Cu-Al-Mn alloy, Journal of Alloys and Compounds **491** (2010), 627-630.

10. Y. Sutou, T. Omori, A. Furukawa, Y. Takahashi, R. Kainuma, K. Yamauchi, S. Yamashita, K. Ishida, Development of Medical Guide Wire of Cu-Al-Mn-Base Superelastic Alloy with Functionally Graded Characteristics, Journal of Biomedical Materials Research Part B: Applied Biomaterials **69** (2004) 1, 64-69.

11. Y. Sutou, T. Omori, R. Kainuma, K. Ishida, Ductile Cu-Al-Mn based shape memory alloys: General properties and applications, Materials Science and Technology **24** (2008) 8, 896-901.

12. I. Škrinjarić, Utjecaj toplinske obrade na mehanička svojstva CuAlMn legure s prisjetljivosti oblika, diplomski rad, Metalurški fakultet, Sisak, 2017.

13. 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 5ip, Materia Japan **51** (2012) 3, 108-110.

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. T. Holjevac Grgurić, Eksperimentalne tehnike u termodinamici materijala, Sveučilište u Zagrebu Metalurški fakultet, Sisak, 2014., https://www.simet.unizg.hr/hr/nastava/predavanja/diplomski-sveucilisni-studij-metalurgija/1-godina-diplomskog-studija/eksperimentalne-tehnike-u-termodinamici-materijala (15.9.2017.)

19. U. R. Kattner, The thermodynamic modeling of multicomponent phase equilibria, JOM **49** (1997), 14 -19.

20. J. Miettinen, Thermodynamic solution phase data for binary Mn-based system, CALPHAD, **25** (2001) 43-58.

21. J. Miettinen, Thermodynamic Description of the Cu-Mg-Sn System at the Cu-Mg side, CALPHAD, **26** (2002) 119-39.

22. H. Lucas, Critical evaluation of ternary systems, Vol 3, Effenberg, EU Communities, Belgium, 1998., 51-80.

23. D. Živković, T. Holjevac Grgurić, M. Gojić, D. Ćubela, Z. Stanojević Šimšić, A. Kostov, S. Kožuh, Trans. Indian Inst. Met., **67** (2014), 2, 285-289.

ŽIVOTOPIS

Osobni podaci

Ime i prezime: Monika Knežević
Datum i mjesto rođenja: 14. studeni 1993., Sisak
Adresa: Donje selo 17, Stružec
Telefon: 0981306684
E-mail: monika.0023@hotmail.com

Obrazovanje

2000.- 2008. – Osnovna škola Popovača
2008.- 2012. – Gimnazija Sisak
2012.- 2015. – Sveučilište u Zagrebu Metalurški fakultet, preddiplomski sveučilišni studij Metalurgije, smjer Industrijska ekologija
2015.- 2017. – Sveučilište u Zagrebu Metalurški fakultet, diplomski sveučilišni studij Metalurgija, smjer Metalurško inženjerstvo

Osobne vještine

Materinski jezik: hrvatski
Ostali jezici: engleski, njemački
Računalne vještine: osnove rada na računalu, MS Office