

# Utjecaj žarenja na svojstva kontinuirano lijevane Cu - Al legure

---

**Džomba, Vlado**

**Master's thesis / Diplomski rad**

**2018**

*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:115:868483>

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

*Download date / Datum preuzimanja:* **2025-03-13**



*Repository / Repozitorij:*

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



SVEUČILIŠTE U ZAGREBU  
METALURŠKI FAKULTET

Vlado Džomba

DIPLOMSKI RAD

Sisak, veljača 2018.

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU  
METALURŠKI FAKULTET

Vlado Džomba

UTJECAJ ŽARENJA NA SVOJSTVA  
KONTINUIRANO LIJEVANE Cu - Al LEGURE

DIPLOMSKI RAD

Mentor:

izv. prof. dr. sc. Stjepan Kožuh

Povjerenstvo za ocjenu i obranu diplomskog rada:

Predsjednik: prof. dr. sc. Mirko Gojić

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

Član: izv. dr. sc. Tamara Holjevac - Grgurić

Zamjenski član: doc. dr. sc. Ivan Jandrić

Sisak, veljača 2018.

IME: Vlado  
PREZIME: Džomba  
MATIČNI BROJ: M - 49/15

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

## IZJAVU O IZVORNOSTI

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

Utjecaj žarenja na svojstva kontinuirano lijevane Cu - Al legure

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

Sisak, 20. 2. 2018.

*Vlado Džomba*

(vlastoručni potpis)

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

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

***Zahvala:***

*Zahvaljujem se cijeloj svojoj obitelji, posebice majci i ocu na podršci tijekom studiranja prilikom kojeg sam stekao mnoštvo poznanstava, prijatelja te nezaboravnih životnih iskustava. Također se želim zahvaliti svom mentoru izv. prof. dr. sc. Stjepanu Kožuhu na savjetima i izdvojenom vremenu u kojem mi je nesebično prenosio znanje tijekom izrade diplomskog rada.*

## SAŽETAK

### UTJECAJ ŽARENJA NA SVOJSTVA KONTINUIRANO LIJEVANE Cu - Al LEGURE

U ovom radu je prikazan utjecaj toplinske obrade (žarenja na 900 °C u trajanju 15 i 30 minuta) na mikrostrukturu, mikrotvrdoću i mehanička svojstva Cu - 9,1Al legure. Navedena legura predstavlja predleguru za dobivanje Cu - Al - Mn - Zn legure s efektom prisjetljivosti oblika. Najprije je proizveden ingot dimenzija  $\varnothing$  110 x 180 mm koji je pretaljen te kontinuirano lijevan u oblik cilindrične šipke promjera 8 mm. EDS analiza kemijskog sastava je potvrdila da je lijevanje Cu - 9,1Al legure uspješno provedeno (proizvedena je legura homogenog sastava). Optičkom i pretražnom elektronskom mikroskopijom primijećena je prisutnost dvofazne  $\alpha + \beta$  mikrostrukture koja se zadržava i nakon toplinske obrade iako dolazi do određene mjestimične promjene morfologije  $\alpha$  - faze. DSC analizom je primijećena jedna endotermna promjena toplinskog toka prilikom zagrijavanja koja vjerojatno predstavlja  $\alpha \rightarrow \beta$  transformaciju i jedna egzotermna promjena toplinskog toka prilikom hlađenja koja vjerojatno predstavlja  $\beta \rightarrow \alpha$  transformaciju. Uočene razlike mikrotvrdoće i vlačne čvrstoće su neznatne dok istežanje opada prilikom dužeg izlaganja žarenju. Promjene u iznosu kontrakcije podudaraju se s promjenom vrijednosti granice razvlačenja.

**Ključne riječi:** Cu - Al legura, žarenje, mikrostruktura, mehanička svojstva, DSC analiza

## ABSTRACT

### THE EFFECT OF ANNEALING ON PROPERTIES OF CONTINUOUSLY CASTED Cu - Al ALLOY

In this work it is shown the effect of heat treatment (annealing at 900 °C in duration 15 and 30 minutes) on microstructure, microhardness and mechanical properties of Cu - 9,1Al alloy. This alloy represents prealloy for production of Cu - Al - Mn - Zn alloy with the shape memory effect. At first it was produced ingot with dimensions  $\varnothing$  110 x 180 mm which is remelted and continuously casted in the shape of cylindrical rod with diameter 8 mm. EDS analysis of chemical composition has affirmed that cast of Cu - 9,1Al alloy is successfully done (alloy with homogeneous composition is produced). With optical and scanning electron microscopy was observed existence of dual-phase  $\alpha + \beta$  microstructure which preserves after heat treatment as well although certain sporadic shape changes of  $\alpha$  - phase occurs. On DSC analysis was noticed one endothermic change of the heat flow during the heating which probably represents  $\beta \rightarrow \alpha$  transformation and one exothermic change of the heat flow during the cooling which probably represents  $\beta \rightarrow \alpha$  transformation. Differences observed in the microhardness and tensile strength values are insignificant while the strain decreases with longer duration of the annealing. Changes in the amount of contraction coincides with changes in the value of the yield strength.

**Key words:** Cu - Al alloy, annealing, microstructure, mechanical properties, DSC analysis

# SADRŽAJ

<b>1. UVOD</b>	1
<b>2. TEORIJSKI DIO</b>	2
<b>2.1. Dvokomponentni sustav bakar - aluminij</b>	2
2.1.1. Opća svojstva bakra i aluminija	2
2.1.2. Fazni dijagram dvokomponentnog sustava bakar - aluminij	3
2.1.3. Mikrografija faza dvokomponentnog sustava bakar - aluminij	4
<b>2.2. Glavne karakteristike prisjetljivosti oblika</b>	6
2.2.1. Martenzitna transformacija	6
2.2.2. Pseudoelastičnost i superelastičnost	8
<b>2.3. Mehanizmi efekta prisjetljivosti oblika</b>	9
<b>2.4. Vrste materijala s prisjetljivosti oblika i njihov povijesni razvoj</b>	10
2.4.1. Ni - Ti legura	11
2.4.2. Legure na bazi bakra	13
2.4.3. Legure na bazi željeza	14
2.4.4. Ni - Al i $\beta$ - Ti legure	16
2.4.5. Magnetne legure s prisjetljivosti oblika	16
2.4.6. Polimeri s prisjetljivosti oblika	17
2.4.7. Kompoziti i hibridi s prisjetljivosti oblika	18
<b>2.5. Primjena legura s prisjetljivosti oblika</b>	19
2.5.1. Biokompatibilnost	19
2.5.2. Zaštita od lomljenja	22
2.5.3. Elektronika	23
2.5.4. Aktuatori	23
<b>3. EKSPERIMENTALNI DIO</b>	24
3.1. Lijevanje Cu - Al legure	24
3.2. Toplinska obrada Cu - Al legure	24
3.3. Metalografska priprema	26
3.4. Optička mikroskopija	28
3.5. Pretražna elektronska mikroskopija	28
3.6. Diferencijalna pretražna kalorimetrija	29
3.7. Mjerenje mikrotvrdoće	30
3.8. Ispitivanje mehaničkih svojstava	31
<b>4. REZULTATI I RASPRAVA</b>	33
<b>4.1. Utjecaj toplinske obrade na mikrostrukturu Cu - Al legure</b>	33
4.1.1. Rezultati optičke mikroskopije	33
4.1.2. Rezultati pretražne elektronske mikroskopije	40
4.1.3. Rezultati diferencijalno pretražne kalorimetrije	47
<b>4.2. Utjecaj toplinske obrade na mikrotvrdoću Cu - Al legure</b>	51
<b>4.3. Utjecaj toplinske obrade na mehanička svojstva Cu - Al legure</b>	52
<b>5. ZAKLJUČAK</b>	55
<b>6. LITERATURA</b>	56
<b>7. ŽIVOTOPIS</b>	58

## 1. UVOD

Materijali s prisjetljivosti oblika su oni materijali koji imaju sposobnost vraćanja u svoj početni oblik pri određenim postupcima toplinske obrade i nakon što su prethodno bili izloženi plastičnoj deformaciji [1]. Takvi materijali se nazivaju "pametni" materijali što znači da imaju svojstvo "pamćenja" termomehaničkih procesa kroz koje su prošli (vučenje, torzija itd.) [2]. Naime, geometrijski oblik koji imaju takvi materijali na visokim i niskim temperaturama, čine dva stanja koja imaju sposobnost prisjećanja oblika. Takva sposobnost prisjećanja oblika je razvijena učestalim ponavljanjem istih termodinamičkih opterećenja odnosno, pritiska/napreznja i/ili djelovanja temperature. Ova sposobnost naziva se efekt prisjetljivosti oblika (SME, eng. *Shape Memory Effect*) te ga osim legura posjeduju i određene vrste polimera, kompozita i hibridnih spojeva.

Legure s prisjetljivosti oblika su materijali načinjeni od dvije, tri ili čak četiri metalne komponente sa specifičnom povezanošću, a dvije glavne vrste legura s prisjetljivosti oblika su: legure na bazi bakra: Cu - Al - (Zn, Ni, Be itd.) i legure na bazi nikla i titana: Ni - Ti - X (gdje je X element prisutan u malim udjelima) [2].

Fizikalna osnova prisjećanja oblika kod legura leži u faznoj transformaciji između početne faze austenita (A) i dobivene faze martenzita (M) [2]. Za legure s prisjetljivosti oblika navedena fazna transformacija je opisana kao termoelastična. Ona uključuje promjenu kristalne rešetke između faze austenita (visokotemperaturna faza) i faze martenzita (niskotemperaturna faza). Ova promjena naziva se martenzitna transformacija.

Legure s prisjetljivosti oblika spadaju u kategoriju adaptivnih materijala što znači da, ne samo da su korisni kao strukturni elementi (značajni za mehanička svojstva), oni su također sposobni izvršiti funkcije koje zahtijevaju senzori ili aktuatori [2]. Koriste se u područjima s financijski visokom vrijednošću kao što su biomedicina (implantati, proteze i stentovi), zrakoplovstvo (filtriranje štetnih frekvencija, prigušenje buke), nuklearnoj industriji (za cijevi), za izradu satova itd. Međutim, troškovi izrade ovih legura do sada su bili ozbiljna prepreka za potencijalnu veću primjenu u automobilske industriji.

Legure s prisjetljivosti oblika imaju sličan aktivacijski mehanizam kao što to imaju biološki mišići koji su zaduženi za izvođenje naglih pokreta [3]. Ovakvi aktuatori koji su slični mišićima proizvode visoki omjer snage u odnosu na masu što omogućuje razvoj kompaktnih i laganih protetičkih uređaja koji su sposobni proizvesti snažne pokrete, a ujedno su spretni, antropomorfne veličine, mase i izgleda. Osim toga, koriste i inherentnu metodu povratne pozicije (uzevši u obzir bliski linearni odnos između omske otpornosti i kontrakcije), tiho i glatko djelovanje te ne zahtijevaju dodatne mehanizme za prijenos sila ili pokreta.

U okviru ovog diplomskog rada analizirat će se utjecaj žarenja (toplinska obrada) na svojstva kontinuirano lijevane Cu - 9,1Al legure. Lijevanje navedene Cu - Al legure predstavlja samo dio istraživanja koja se provode u okviru HRZZ projekta IP-2014-09-3405 te će ta legura poslužiti kao predlegura za kasnije lijevanje Cu - Al - Mn - Zn legure s prisjetljivosti oblika. Iz toga razloga ukazala se potreba za njenom preliminarnom karakterizacijom (ispitivanje mikrostrukture, mehaničkih svojstava, tvrdoće, utjecaja toplinske obrade) u cilju postizanja što boljih svojstava Cu - Al - Mn - Zn legure s prisjetljivosti oblika.



## 2. TEORIJSKI DIO

### 2.1. Dvokomponentni sustav bakar - aluminij

#### 2.1.1. Opća svojstva bakra i aluminija

**Bakar** je kemijski element s atomskim brojem 29 te mu temperatura taljenja iznosi  $1083,4 \pm 0,2$  °C, a temperatura isparavanja 2567 °C [4]. Crvenkaste je boje i blještavog metalnog sjaja (slika 1). Odlikuje ga dobra kovkost, duktilnost te električka i toplinska provodljivost.

Bakar je poznat još iz prapovijesnog doba te se dobiva iz ruda više od 5 tisuća godina [4]. Ponekad se u prirodi pojavljuje u svome elementarnom stanju, a uglavnom se nalazi u brojnim mineralima od kojih su neki malahit, kuprit, bornit, azurit i kalcopirit. Bakar je komercijalno dostupan s čistoćom od 99,999 + % i najčešće se primjenjuje u elektrotehnici.



*Slika 1. Bakar [4]*

**Aluminij** je kemijski element s atomskim brojem 13 te mu temperatura taljenja iznosi 660,32 °C, a temperatura isparavanja 2792 °C [5]. Srebreno bijele je boje (slika 2) te iako mu je električna provodljivost manja za otprilike 40 % od bakra po jedinici poprečnog presjeka, aluminij se i dalje intenzivno koristi u elektrotehnici zbog znatno manje mase od bakra. Aluminij se dobiva elektrolizom iz glinice te se najčešće koristi u legurama koje se zatim primjenjuju u mnoštvu industrijskih grana zbog male gustoće, odličnih mehaničkih svojstava, otpornosti prema koroziji, zbog visoke električne i toplinske vodljivosti, zbog specifičnih optičkih svojstava, zbog dobre obradljivosti itd. [6].

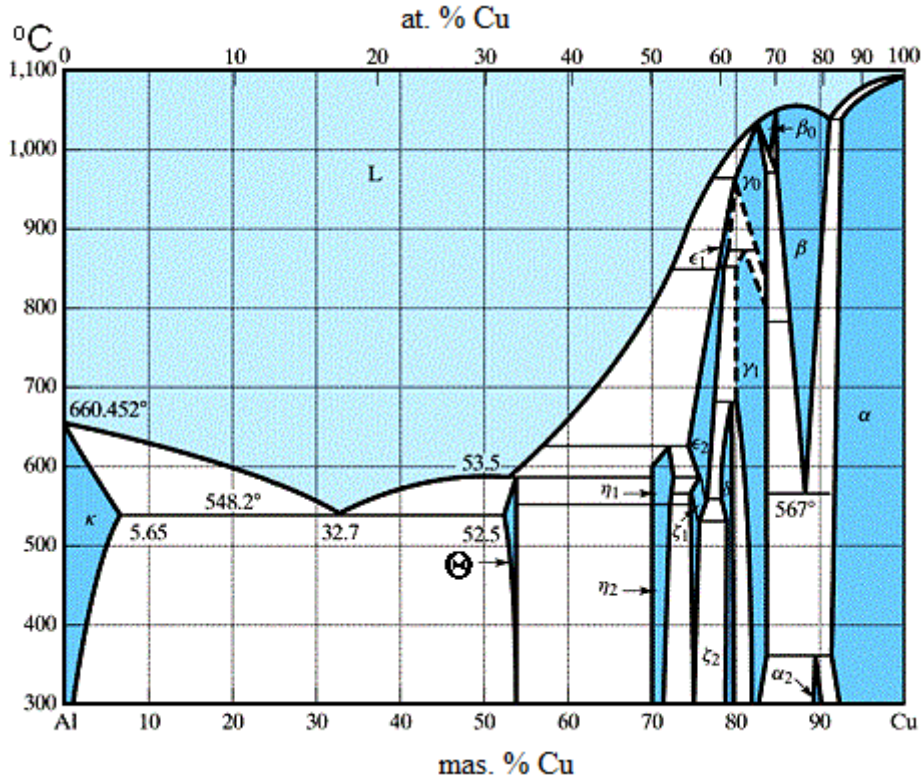


*Slika 2. Aluminij [7]*

### 2.1.2. Fazni dijagram dvokomponentnog sustava bakar - aluminij

Cu - Al spojevi se koriste kao električni konektori u mnogim industrijskim granama zbog dobre korozivne otpornosti i električne provodljivosti [8]. Međutim, mehanička svojstva Cu - Al spojeva mogu biti oslabljena zbog nastanka krhke intermetalne faze. Za otklanjanje ovih intermetalnih faza potrebni su dodatni postupci obrade koji povećavaju cijenu proizvodnje.

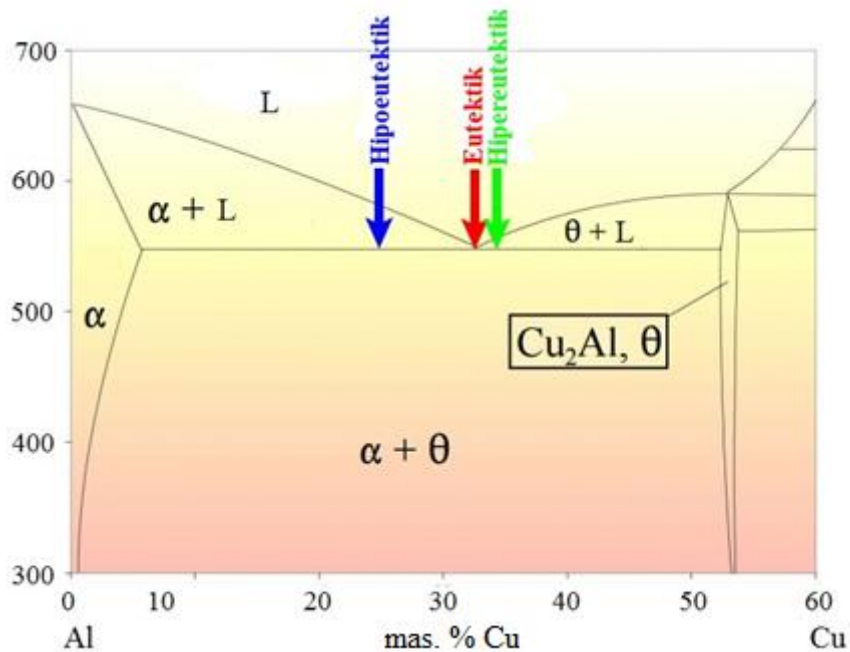
Cu - Al fazni dijagram je prilično kompliciran ali samo kada je u leguri udio bakra iznad otprilike 53 % [9]. Intermetalni spoj  $\text{Al}_2\text{Cu}$  kod 53 % udjela bakra naziva se  $\theta$  faza (slika 3).



Slika 3. Fazni dijagram dvokomponentnog sustava Cu - Al [8, 9]

Na faznom dijagramu Cu - Al se može vidjeti da je  $\beta$  faza stabilna samo na temperaturama višim od 567 °C [2]. Uz to, efekt prisjetljivosti oblika se može odvijati samo na temperaturama ispod 200 °C, a za to je potreban proces gašenja iz područja stabilne  $\beta$  faze. Gašenje će omogućiti dobivanje legure s  $\beta$  fazom koja je metastabilna na temperaturi transformacije. U slučaju gašenja legura na bazi bakra kao i legura na bazi nikla i titana, dovoljno je da proces gašenja bude dovoljno brz da se spriječe difuzijske reakcije. U određenim slučajevima i gašenje zrakom može biti dostatno, npr. u slučaju gašenja Cu - Zn - Al legura.

Na slici 4 prikazan je fazni dijagram koji obuhvaća sve do 60 % masenog udjela bakra, a otprilike na 53 - 54 % se razdvaja posebnom fazom [10]. Ovaj "razdjeljak" označava da se dva dijela dijagrama moraju promatrati zasebno, a sve do njega dijagram je sličan "standardnom" faznom dijagramu.



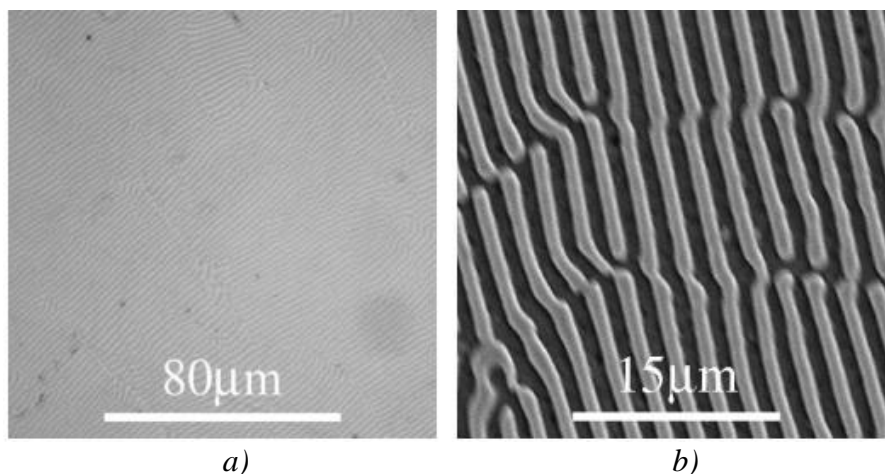
Slika 4. Fazni dijagram dvokomponentnog sustava Cu - Al do 60 mas. % Cu [10]

Eutektički spoj se nalazi na 33 % Cu / 67 % Al i na temperaturi  $T_e \approx 550$  °C. Spoj na 25 % Cu / 75 % Al je poznat kao hipoeutektik, a na 36 % Cu / 64 % Al se naziva hipereutektik [10].

### 2.1.3. Mikrografija faza dvokomponentnog sustava bakar - aluminij

Mikrografiju predstavljaju slike visokih rezolucija koje mogu biti dobivene raznim tehnikama poput optičke mikroskopije, pretražne elektronske mikroskopije ili transmisijske elektronske mikroskopije [10].

Kada se hladi talina *eutektičkog sastava*, dvije faze rastu zajedno kao međupovezana struktura koja formira krutu eutektičku fazu [10]. Ova faza ima lamelarnu strukturu koja se sastoji od mnogo sitnih i tankih alternativnih slojeva dvaju komponenata (slika 5).

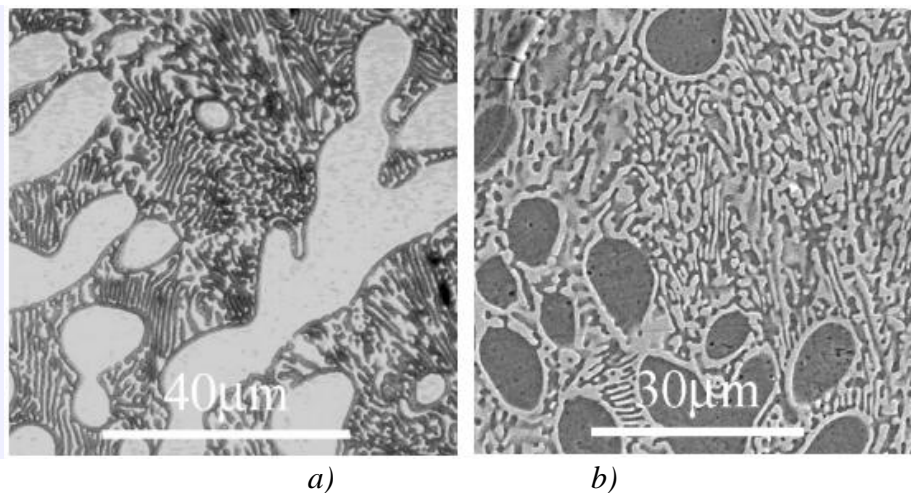


Slika 5. Eutektički sastav 33 % Cu / 67 % Al legure [10]:

a) optička mikroskopija - prikaz  $\theta$  i Al faze koje formiraju lamele; b) pretražna elektronska mikroskopija - prikaz razmaka između lamela (oko 1  $\mu\text{m}$ ) i nepravilnosti lamela

Lamelarna struktura osigurava nastanak vrlo malih difuzijskih područja što znači da atomi ne mogu prijeći neku značajniju udaljenost da bi započeo istodobni nastanak dvije faze [10]. Na optičkoj mikroskopiji (slika 5a) je prikazano združeno nastajanje  $\theta$  i Al faza od kojih nastaju eutektičke lamele, a na pretražnoj elektronskoj mikroskopiji (slika 5b) je prikazana međulamelarna udaljenost kao i nesavršenosti koje su proizvod nepravilnog rasta lamela.

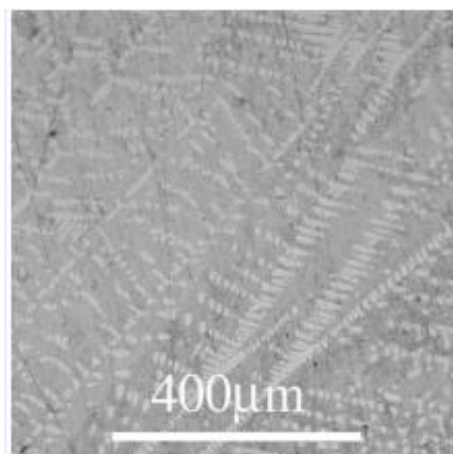
*Hipoeutektički sastav* daje primarni aluminij u obliku dendritskih "ruku" (slika 6a, bijelo područje) [10]. Trup dendrita je presječen s ravninom poliranja pod kutom da bi se dobila izraženija morfologija. Primarna faza se često formira kao dendrit. Postoje krute strukture koje se formiraju iz tekuće faze u obliku grana iz razloga što su takvi oblici energetski više favorizirani. Dendriti će se vrlo rijetko formirati pravilno.



Slika 6. Hipoeutektički sastav 25 % Cu / 75 % Al legure - Prikaz primarne faze aluminija u obliku dendrita (bijelo područje) [10]: a) optička mikroskopija, b) pretražna elektronska mikroskopija

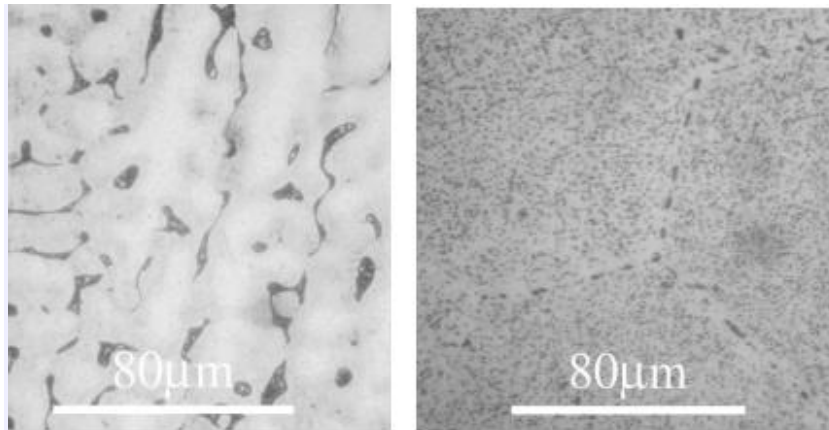
Između dendrita nalazi se eutektik koji čini dvije faze, Al -  $\text{CuAl}_2$  [10]. Ove dvije faze se formiraju zajedno kao susjedne lamele s lateralnom difuzijom materijala preko rastućeg presjeka.

*Hipereutektički sastav* ima formiran primarni dendrit iz  $\theta$  ( $\text{CuAl}_2$ ) faze. Preostala talina se transformira u eutektik na eutektičkoj temperaturi (slika 7) [10].



Slika 7. Hipereutektički sastav 36 % Cu / 64 % Al legure [10]

Pri sastavu 5 % Cu / 95 % Al, slika 8a prikazuje mikrosegregaciju te se dvije faze ne mogu optički odrediti [10]. Vrlo mali udio krute faze nalazi se u talini iz čega proizlazi nastanak ogromnih dendrita s talinom koja segregira između njih.



a)

b)

Slika 8. Prikaz mikrostrukture Cu - Al legure [10]: a) legura sastava 5 % Cu / 95 % Al, b) legura sastava 4 % Cu / 96 % Al nakon precipitacijskog očvršćavanja i gašenja [10]

Na slici 8b je prikazana mikrostruktura legure sastava 4 % Cu / 96 % Al koja je podvrgnuta starenju nakon gašenja da bi se omogućio rast precipitata iz prezasićene krute otopine [10]. Čvrstoća legure je znatno poboljšana pomoću precipitacijskog očvršćivanja.  $\theta$  faza je intermetalni spoj koji ima sastav blizak onomu faze  $\text{CuAl}_2$ . Osiromašenjem bakra u blizini granica ovih precipitata formiraju se precipitacijski slobodne zone.

## 2.2. Glavne karakteristike prisjetljivosti oblika

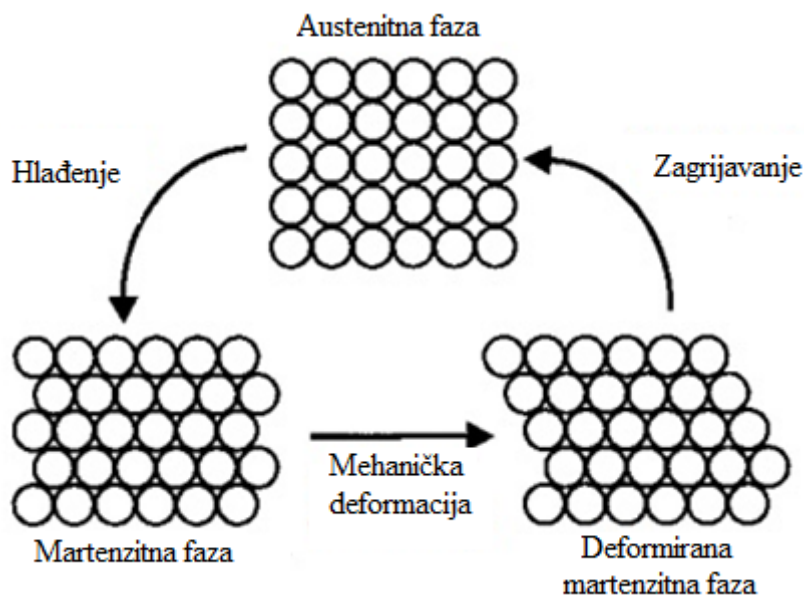
### 2.2.1. Martenzitna transformacija

Martenzitna kristalna struktura predstavlja osnovu za postizanje efekta prisjetljivosti oblika te ju je moguće ostvariti na dva osnovna načina [11]:

- podvrgavanjem legure opterećenju čija je jačina razmjerna temperaturi,
- naglim kaljenjem legure s neke kritične temperature.

Primjenom druge metode, koja je mnogo raširenija, martenzitna struktura nastaje spontano smicanjem atoma legure ili procesima nukleacije i kristalnog rasta (slika 9) [11].

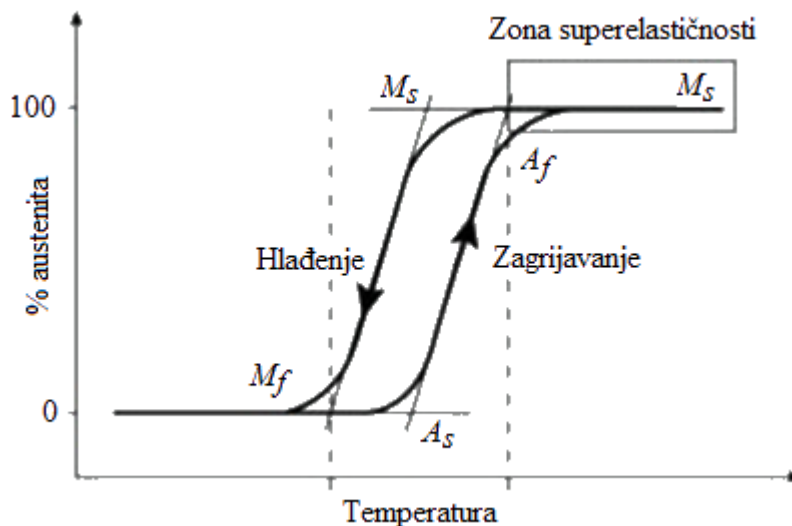
Znači, martenzitna faza predstavlja strukturu bezdifuzijske transformacije prilikom koje je pomicanje bilo kojeg atoma u odnosu na susjedne atome manje od međuatomskog razmaka tj. martenzitna struktura je rezultat koordiniranog kretanja velikih atomskih grupa [11].



Slika 9. Prikaz martenzitne transformacije [12]

Termoelastičnu martenzitnu transformaciju karakteriziraju sljedeće temperature (slika 10) [11]:

- $M_s$  - temperatura početka nastanka martenzita,
- $M_f$  - temperatura završetka nastanka martenzita,
- $A_s$  - temperatura početka nastanka austenita,
- $A_f$  - temperatura završetka nastanka austenita.

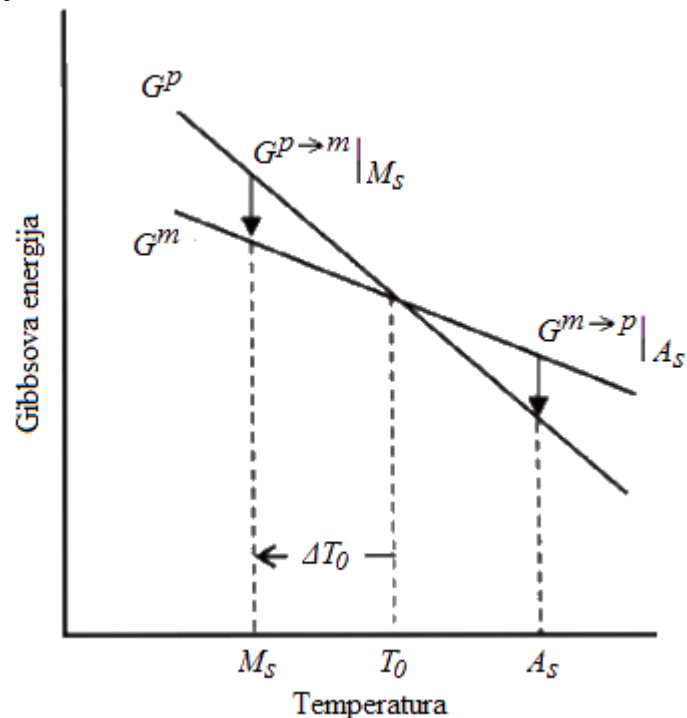


Slika 10. Temperaturna histereza martenzitne transformacije [13]

Tijekom transformacija austenita u martenzit ( $A \rightarrow M$ ) i martenzita u austenit ( $M \rightarrow A$ ) dolazi do pojave temperaturne histereze, jer se transformacije koje se odvijaju zagrijavanjem i hlađenjem legure ne odvijaju na istim temperaturama [14]. U zavisnosti od međusobnog odnosa temperatura  $A_s$  i  $M_s$ , termoelastična martenzitna transformacija može biti [11]:

- prvog reda ( $A_s > M_s$ ), tj.  $A_f > A_s > M_s > M_f$ ,
- drugog reda ( $A_s < M_s$ ), tj.  $A_f > M_s > A_s > M_f$ .

Martenzitna transformacija je povratni kristalografski reorijentacijski proces između dviju stabilnih faza, austenitne i martenzitne [14]. Transformacija se zbiva kada Gibbsova energija martenzita postaje niža od Gibbsove energije austenita pri temperaturi ispod kritične temperature  $T_0$ , koja predstavlja temperaturu termodinamičke ravnoteže pri kojoj su Gibbsove energije obaju faza jednake (slika 11).

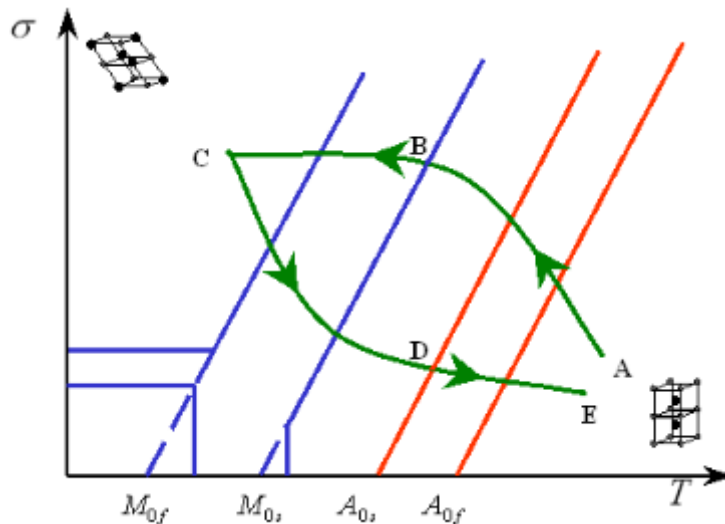


Slika 11. Shematski prikaz Gibbsove energije austenitne i martenzitne faze te njihova ovisnost o temperaturi  $M_s$  i  $A_s$ ,  $\Delta T_s$  je pothlađenje potrebno za nastanak transformacije [14]

### 2.2.2. Pseudoelastičnost i superelastičnost

Pseudoelastičnost ili superelastičnost podrazumijeva takvo ponašanje materijala u kome se eliminiraju sve ugrađene deformacije i materijal zauzima svoj originalni oblik [11].

*Pseudoelastično* ponašanje se primjećuje u oporavku od transformacijske deformacije prilikom rasterećenja iznad temperature  $A_{0s}$  (slika 12). Prisutno je kod martenzita nastalog naprezanjem te prilikom rasterećenja i povratka u austenitnu fazu [15]. Kada se naprezanje i rasterećenje odvija iznad temperature  $A_{0s}$ , tada se materijal samo djelomično oporavi od deformacije. Kada se naprezanje i rasterećenje odvija iznad temperature  $A_{0f}$ , tada se materijal potpuno oporavlja od deformacije nakon rasterećenja.



Slika 12. Prikaz pseudoelastičnog ponašanja legura s prisjetljivosti oblika prilikom termomehaničkog naprezanja [15]

U početku, materijal se nalazi u austenitnoj fazi u točki A, slika 12 [15]. Zatim započinje simultana transformacija i izgradnja martenzitnih varijanti koja završava u točki C. Prilikom rasterećenja, obrnuta transformacija započinje u točki D, a naposljetku u točki E materijal se nalazi ponovno u početnoj austenitnoj fazi. Ako se materijal nalazi u martenzitnoj fazi, a nastanak i dvojnikanje martenzitnih varijanti se počne pojavljivati za vrijeme opterećenja i rasterećenja, zbog povratnih kretanja granica dvojnika dolazi do pojave koja se naziva "gumoliki" efekt, odnosno "rubber like". Ova pojava u materijalima je rijetka, dok je mnogo češća pojava superelastičnosti koja je prisutna u gotovo svim legurama s prisjetljivosti oblika.

*Superelastičnost* je karakteristika materijala u kojoj se on ponaša potpuno elastično. Čim se postigne kritična vrijednost naprezanja, dolazi do transformacije austenita u martenzit [15].

### 2.3. Mehanizmi efekta prisjetljivosti oblika

**Jednosmjerni efekt prisjetljivosti oblika** je prvi put proučio Chang i Read 1951. godine na leguri zlato - kadmij [12]. Kod ovog slučaja je specifično to što se efekt odvija samo za vrijeme zagrijavanja odnosno, u austenitnoj fazi [15]. U prvom koraku se inducira razvoj samoodržive martenzitne strukture pri čemu nema vidljive promjene oblika (deformacije) na makroskopskoj razini. U drugom koraku, mehanička naprezanja koja se induciraju u martenzitnoj fazi pokreću reorijentaciju martenzitnih varijanti što rezultira ogromnom neelastičnom deformacijom bez mogućnosti oporavka nakon rasterećenja. Tek nakon posljednjeg koraka zagrijavanja, nastaje obrnuta transformacija odnosno, oporavak od neelastične deformacije. Pošto su varijante martenzita reorijentirane zbog naprezanja, povratak u austenit proizvodi ogromnu deformacijsku transformaciju koja ima istu amplitudu ali obrnuti smjer od prethodne, a kao rezultat ovoga legura se vraća u svoje početno austenitno stanje.

**Dvosmjerni efekt prisjetljivosti oblika** je rezultat procesa treninga kroz niz termomehaničkih cikličkih ponavljanja [15]. Za razliku od jednosmjernog efekta prisjetljivosti oblika, ovdje se efekt odvija i za vrijeme zagrijavanja i za vrijeme hlađenja. Krute legure prolaze kroz dva stabilna oblika, iz visokotemperaturnog austenitnog oblika u niskotemperaturni martenzitni oblik te obrnuto, bez potrebnog dodatnog naprezanja.



Suprotno prethodno opisanim svojstvima superelastičnosti i jednosmjernje prisjetljivosti oblika, koja su intrinzična, dvosmjerna prisjetljivost oblika je karakteristika materijala koja se mora steći [15]. Osnova ove karakteristike su unutarnja naprezanja koja stvaraju trajne deformacije tijekom treninga. Postupak treninga materijala dovodi do preferencijalnog nastanka i preokretanja određenih martenzitnih varijanti pod opterećenjem. Ova vrsta trajnih deformacija naposljetku proizvodi trajna unutarnja stanja naprezanja koja omogućuju nastanak željene martenzitne varijante bez djelovanja vanjskog opterećenja.

Još jedan efekt cikličkog treninga je razvoj makroskopski vidljive plastične deformacije. Količina ove deformacije je usporediva deformaciji prilikom transformacije oporavka [15]. Trening također dovodi do sekundarnog efekta poput promjene u temperaturama transformacija, promjene u veličini histereze te smanjenja makroskopskih transformacijskih deformacija. Ovi efekti su slični onima koji se mogu promatrati tijekom termomehaničkih testova zamora. Važno je da se definiraju optimalni uvjeti treninga zbog toga što nedovoljan broj cikličkih ponavljanja procesa može dovesti do destabilizacije dvosmjernog efekta prisjetljivosti oblika dok pretjeran broj cikličkih ponavljanja može dovesti do neželjenih pojava koje umanjuju efikasnost treninga.

#### **2.4. Vrste materijala s prisjetljivosti oblika i njihov povijesni razvoj**

Unatoč činjenici da je efekt prisjetljivosti oblika otkriven još 1932. godine na Au - Cd leguri, zainteresiranost za ovaj fenomen nije rasla sve do 1971. godine kada je u Americi („Naval Ordnance Laboratories“) isti efekt primijećen u Ni - Ti leguri [1]. Do danas je razvijeno mnogo legura s prisjetljivosti oblika u čvrstom stanju, filmovima pa čak i pjenastim oblicima. Među njima se samo tri vrste legura koriste za komercijalne svrhe, a to su legure na bazi nikla - titana (Ni - Ti), legure na bazi bakra i legure na bazi željeza.

S inženjerskog stajališta, Ni - Ti legure su prvi izbor zbog svojih visokih performansi i svojstava te dobre biokompatibilnosti [1]. Primjena ove vrste legura je od velike važnosti u medicini. Legure na bazi bakra imaju prednost u tome što su znatno jeftinije i lakše se obrađuju, a neke od njih imaju i "gumoliko" (eng. *rubber like*) svojstvo nakon starenja u martenzitnom stanju. Efekt prisjetljivosti oblika u legurama na bazi željeza je znatno slabiji te je njihova primjena ograničena samo za stezaljke i pričvršćivače, uglavnom zbog vrlo niske cijene. Međutim, postoje informacije o postojanju željezne polikristalinične legure s prisjetljivosti oblika koja pokazuje veliku superelastičnost i vlačnu črstoću [1]. Sve ove legure su termopozitivne odnosno, toplina određuje da li će se proces prisjećanja oblika pokrenuti ili ne. Posljednjih godina, dobar je napredak ostvaren u razvijanju feromagnetnih legura s prisjetljivosti oblika čiji je efekt prisjetljivosti oblika magnetski osjetljiv. Međutim, za razliku od termopozitivnih legura s prisjetljivosti oblika, ove legure nemaju područje u kojem se primjenjuju nego samo inženjersku zainteresiranost.

Prema današnjim trendovima prema mikroelektričnim - mehaničkim sustavima (MEMS) pa čak i nanoelektričnim - mehaničkim sustavima (NEMS), tanki filmovi (uglavnom bazirani na Ni - Ti legurama proizvedenim postupkom taloženja tankog filma raspršivanjem) su postali obećavajući u razvitku nove generacije mikronskih / submikronskih sustava zahvaljujući otkriću da se efekt prisjetljivosti oblika događa i u nanostrukturiranim legurama s prisjetljivosti oblika kod kojih laserske zrake mogu biti korištene za lokalno žarenje i/ili kontrolirani rast tankih filmova [1].

Osim legura s prisjetljivosti oblika velika pažnja je posvećena i za razvitak nekih drugih materijala kao npr. polimera (SMP, eng. *Shape Memory Polymers*). Dobivanje određenih svojstava materijala polimera je znatno jednostavnije, tome u prilog pridonosi i činjenica da su troškovi nabave materijala od kojih su načinjeni i njihove obrade znatno manji [1]. U literaturi postoji mnoštvo polimera s prisjetljivosti oblika koji su do sada otkriveni i proučavani, a novi polimeri s prisjetljivosti oblika se otkrivaju gotovo svaki tjedan ako ne i svaki dan [1].

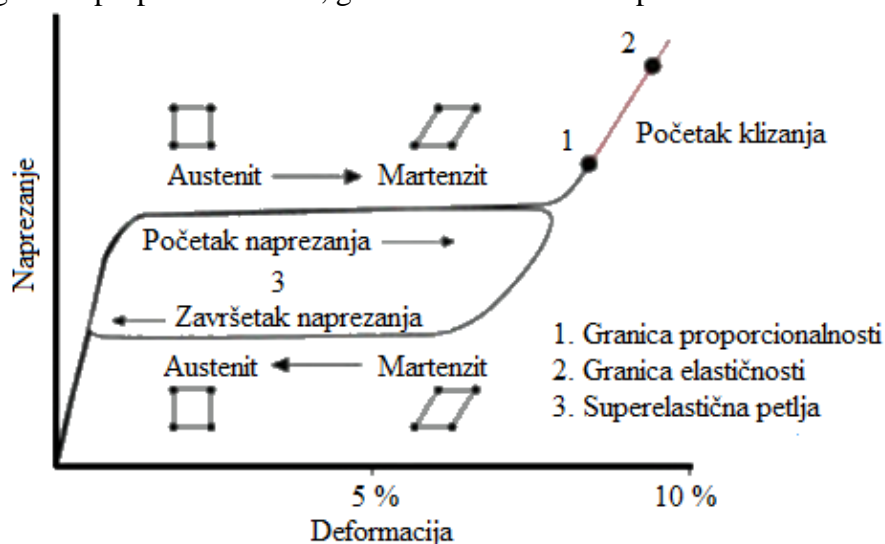
#### 2.4.1. Ni - Ti legura

Ni - Ti legure su vrsta legura s efektom prisjetljivosti oblika koje su izrađene od nikla i titana u jednakim omjerima te su dobile komercijalni naziv "Nitinol" [13, 16]. Legure na bazi nikla i titana dominiraju komercijalnim tržištem zbog toga što je njihov efekt prisjetljivosti oblika najizraženiji, a osim toga imaju i bolja pseudoelastična svojstva [17]. Legure na bazi nikla i titana općenito imaju superiornija svojstva od ostalih legura s prisjetljivosti oblika, a posebno se ističu duktilnost, izdržljivost, korozijska otpornost, biokompatibilnost i bolja mogućnost recikliranja. U tablici 1 prikazana su neka opća svojstva nitinola.

Tablica 1. Opća svojstva nitinola [13]

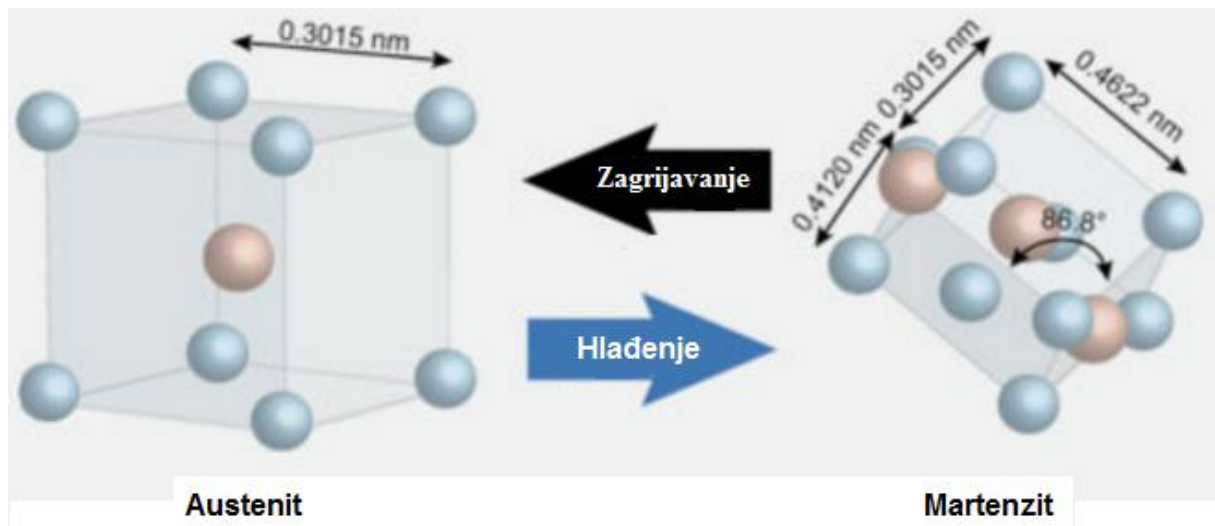
Svojstvo	(M) martenzit / (A) austenit
Talište (°C)	1310
Gustoća (g / cm <sup>3</sup> )	6,5
Električna otpornost (μΩcm)	76 (M) / 82 (A)
Termalna ekspanzija (10 <sup>-6</sup> / °C)	6,6 (M) / 11 (A)
Toplinska provodljivost (W / m°C)	18
Modul elastičnosti (GPa)	40 (M) / 75 (A)

Komercijalne legure nitinola imaju do 8 % superelastičnosti odnosno, postotka oporavka nakon deformacije te su sposobne obaviti veliku količinu rada u odnosu na sam volumen materijala [13]. Na slici 13 prikazan je dijagram naprezanje - deformacija s označenim područjem granice proporcionalnosti, granice elastičnosti i superelastičnosti.



Slika 13. Shematski prikaz superelastične transformacije nitinola [13]

Kada je nitinol pod utjecajem visoke temperature on se tada sastoji od austenitne faze s volumno centriranom kubičnom rešetkom, a kada se hladi austenit prelazi u martenzit s monoklinskom kristalnom rešetkom preko promjenjive smicajne transformacije (slika 14) [17].



Slika 14. Shematski prikaz martenzitne transformacije u nitinol leguri [13]

Ova jedinstvena svojstva Ni - Ti legura s prisjetljivosti oblika se iskorištavaju u inženjerske svrhe već nekoliko desetljeća [18]. U novije vrijeme značajne su primjene u područjima za detekciju i prevenciju od mogućih sudara / udaraca zbog svoje superelastičnosti i sposobnosti raspodjele energije.

Npr. ove legure se često koriste za prigušenje buke i udaraca, u uređajima za zaštitu od seizmičkih aktivnosti, za izradu cijevi za vodu i ulje, u automobilskoj industriji, robotici, telekomunikaciji, izradi motora, medicini itd. [16, 18].

Postupci izrade Ni - Ti legure odnosno, nitinola su jako složeni i skupi isključivo zbog nekontroliranog spajanja te visoke reaktivnosti elementarnog titana [16]. Postoje dva glavna postupka taljenja za izradu nitinola koja se koriste sve do danas, a to su:

- *Vakuum - elektrolučno pretaljivanje* u kojem se koristi električni luk usmjeren između sirovog materijala i vodom hlađene bakrene oplata. Postupak se izvodi u visokom vakuumu te kalupu od bakra koji se hladi vodom te se ne zahtjeva uvođenje ugljika.
- *Vakuum - indukcijsko pretaljivanje* u kojem se koriste sekundarna magnetska polja koja zagrijavaju sirovi materijal u lončiću. Postupak se također izvodi u visokom vakuumu uz izuzetak da se ovdje uvodi ugljik.

U praksi se ne može odrediti koji je postupak bolji iz razloga što oba imaju određene prednosti i nedostatke u odnosu jedan na drugog [16].

Postupci strojne obrade nitinola koriste konvencionalnu opremu i tehnike glodanja, okretanja, brušenja itd [16]. Za ove postupke se strogo preporuča korištenje alata izrađenih od alatnog čelika i sredstava za hlađenje. Nitinol se također može obrađivati laserom ili EDM (eng. *Electric Discharge Machining*) postupkom.

#### 2.4.2. Legure na bazi bakra

Iako legure s prisjetljivosti oblika na bazi nikla i titana imaju odlična svojstva međutim, one su relativno skupe u odnosu na legure na bazi bakra [19]. Dobra svojstva električne i toplinske provodljivosti zajedno s laganim oblikovanjem, čine legure s prisjetljivosti oblika na bazi bakra dobrim alternativnim izborom. Legure na bazi bakra imaju manju histerezu od Ni - Ti legura te temperature transformacija znatno ovise o kemijskom sastavu. Neophodno je ostvariti preciznu promjenu sastava od  $10^{-3}$  do  $10^{-4}$  at. % da bi se postigle ponovljive transformacije u rasponu od 5 °C. Glavne legure s prisjetljivosti oblika bazirane na bakru su Cu - Al i Cu - Zn sustavi.

**Alfa Cu - Al** legure su poznate po tome što se u njima pojavljuju brojne anomalije u njihovim fizikalnim svojstvima kao što su tvrdoća, električna otpornost, specifična toplina itd. Do danas su provedena brojna istraživanja na tu temu, npr. tako je otkriven fenomen da se tvrdoća hladno obrađivane legure povećava poslije žarenja u posebnim uvjetima [20]. Ovaj fenomen je zatim dobio ime "Anneal - hardening" odnosno, otvrdnjavanje žarenjem. Kuwano i suradnici [20] navode da se otvrdnjavanje žarenjem može objasniti pomoću segregacije otapajućih atoma. Međutim, karakteristike ovih segregacija nisu do danas razjašnjene.

U legurama koje pokazuju ovakvu vrstu anomalija fizikalnih svojstava, redosljed i grupiranje kao i relaksacija od naprezanja te rast koherentnih domena također se pojavljuju prilikom žarenja što sprječava razjašnjenje podrijetla ovih anomalija [20].

Ove legure se transformiraju u martenzit pri temperaturama nižim od sobne. Dodatak aluminijske binarnoj leguri ovog tipa može znatno povećati temperature transformacije [19]. Promjena udjela aluminijske u leguri između 5 % i 10 % može uzrokovati porast temperature transformacije od -180 °C do 100 °C. Međutim, prvobitna faza ima snažnu tendenciju da se razgradi u druge ravnotežne faze kada se pregrije ili ostari. Zbog toga, radne temperature u primjeni ne smiju prelaziti 100 °C. Dodatak trećeg elementa (aluminijska za Cu - Zn sustav, nikla ili berilija za Cu - Al sustav) omogućava da se ostvari martenzitna transformacija i postave željene temperature transformacije pomoću određenog udjela u kemijskom sastavu [2].

**Cu - Zn - Al** legure su toliko osjetljive pri toplinskim obradama da gašenje može izazvati razgradnju faze ili promjene temperature transformacije [19]. Njihova mehanička svojstva su ograničena na iznose naprezanja do oko 200 MPa zbog mogućnosti proklizavanja. Ukoliko vrijednosti naprezanja ne prelaze ovu gornju granicu, Cu - Zn - Al legura ima savršena svojstva, prisjetljivost oblika i superelastičnost ali deformacije prilikom transformacije su ograničene na 3 - 4 %. Legure Cu - Zn - Al se najčešće primjenjuju zbog toga što su jako duktilne u odnosu na ostale legure na bazi bakra.

**Cu - Al - Ni** legure su manje osjetljive na stabilizaciju i efekt starenja [19]. Slično kao i kod Cu - Zn - Al legura, temperature faznih transformacija se mijenjaju s promjenom udjela aluminijske i nikla u kemijskom sastavu. Promjena udjela aluminijske od 14 % do 14,5 % u leguri mogu promijeniti temperaturu martenzitne transformacije od -140 °C do 100 °C. Relativna promjena u temperaturama transformacija nije toliko značajna i histereza ostaje konstantna. Ovu leguru je teže proizvesti te se mangan često dodaje kako bi se poboljšala duktilnost, a titan da bi se dobila željena veličina zrna. Međutim, glavni nedostatak Cu - Al - Ni legura je slaba duktilnost. Ovaj efekt utječe na mehaničko ponašanje na način da legura podliježe oštećenjima pri naprezanjima od 280 MPa. Deformacije prilikom transformacije su ograničene na 3 %. Legura Cu - Al - Ni također ima loše ponašanje kod naprezanja koja se ponavljaju u ciklusima.

**Cu - Al - Be** legure su proučavane proteklih nekoliko godina [19]. Dodatak berilija snižava iznos temperatura na krivulji transformacije Cu - Al faznog dijagrama [21]. Niski udjeli berilija ne utječu na sastav niti na početne temperature transformacije. Ove legure imaju izvrsno svojstvo toplinske otpornosti kao što to ima legura Cu - Al - Ni te imaju podesivu transformaciju pomoću povećanja udjela legirajućih elemenata kao što to ima legura Cu - Zn - Al. Toplinska obrada može se primijeniti na ovoj leguri kako bi se kontrolirala i stabilizirala martenzitna faza što bi rezultiralo u mogućoj primjeni u područjima visokih temperatura.

Od nedavno, nekoliko drugih legura s prisjetljivosti oblika na bazi bakra su razvijene, kao npr. Cu - Al - Mn koja ima dobru duktilnost te Cu - Al - Nb koja je prikladna za primjenu na visokim temperaturama [19].

**Cu - Al - Mn** legure imaju dobru duktilnost i deformabilnost s udjelom aluminija u kemijskom sastavu manjim od 18 at. % [21]. Pri niskim udjelima aluminija, oporavak od deformacija se također poboljša zbog toga što početna austenitna faza posjeduje nizak stupanj pravilne raspoređenosti što pridonosi u korist martenzitnoj transformaciji. Početna faza duktilne Cu - Al - Mn legure se nalazi u binarnom području Cu - Al, koja se znatno proširuje ukoliko se doda 8 % mangana te 17 % aluminija što omogućuje bolju kontrolu veličine zrna. Ove legure također imaju izraženu veliku superelastičnost koja je usporediva s Ni - Ti legurom. Dodatak nikla ovoj leguri poboljšava finoću zrna i superplastičnost u određenim temperaturnim područjima. Dodatak nekih drugih elemenata u tragovima može poboljšati svojstva prisjetljivosti oblika, ali snižava temperature transformacija.

**Cu - Sn** legure prolaze kroz martenzitnu transformaciju koja nije savršeno termoelastična te podliježe brzom degradaciji svojstava prisjetljivosti oblika tijekom procesa starenja na niskim temperaturama [21]. Dodatak mangana ovoj leguri rezultira u boljoj toplinskoj stabilnosti nego kod Cu - Zn - Al legura, a osim toga povećava početno austenitno područje i duktilnost.

### 2.4.3. Legure na bazi željeza

Legure na bazi željeza su treća grupa najistaknutijih legura s prisjetljivosti oblika poslije legure Ni - Ti te legura na bazi bakra [21]. Ova grupa legura ima prednost što se lagano obrađuju uz niske troškove nabave i same obrade pošto se mogu izrađivati i u čeličanama koje proizvode konvencionalni čelik. Po tome je ova grupa legura dobila ime čelik s prisjetljivosti oblika (SMS, eng. *Shape Memory Steel*). U ovu grupu spadaju: Fe - Pt, Fe - Pd, Fe - Mn - Si, Fe - Mn - Al, Fe - Ni - C i Fe - Ni - Co - Ti.

Fe - Ni - Co - Ti i Fe - Mn - Si su glavne legure na bazi željeza sa sposobnošću prisjetljivosti oblika [19]. Osim njih tu je i FeNi<sub>31</sub>Co<sub>10</sub>Ti<sub>3</sub> koja pokazuje ista svojstva nakon određene toplinske obrade. U tablici 2 dane su neke osnovne prednosti i nedostaci tri najistaknutije grupe legura s prisjetljivosti oblika.

Tablica 2. Osnovne prednosti i nedostaci legura s prisjetljivosti oblika [21]

<i>Procesni faktori</i>	<i>Ni - Ti legure</i>	<i>Cu legure</i>	<i>Fe legure</i>
Maksimalni oporavak od deformacije	8 %	5 %	< 5 %
Cijena	Visoka	Niska	Niska
Efekt prisjetljivosti oblika	Visok	Srednji	Nizak
Obradivost	Srednje	Loše	Dobro
Izrada	Loša	Dobra	Srednja

**Fe - Mn** legure imaju slab efekt prisjetljivosti oblika i veliku histerezu. Efekt prisjetljivosti oblika ovisi o udjelu mangana u leguri [21]. Dodatak trećeg legirajućeg elementa (npr. Si, C, Cr, Co, Ni) pospješuje svojstva i efekt prisjetljivosti oblika.

**Fe - Mn - Si** legure pokazuju veći potencijal u komercijalnoj primjeni [19]. Silicij se primarno dodaje zbog toga što povećava efekt prisjetljivosti oblika te povećava iznos kritičnog naprezanja u austenitu. Kada su podvrgnute ponavljajućim termomehaničkim obradama, ove legure imaju potpun efekt prisjetljivosti oblika. Deformacije prilikom transformacije faza iznose između 2,5 % i 4,5 %. Ova legura je postala najistraživanijom legurom na bazi željeza unatoč širokoj toplinskoj histerezi, uglavnom zbog niskih troškova i lakoće u proizvodnji i povezivanju s drugim materijalima [21]. Kapacitet prisjetljivosti oblika varira ovisno o temperaturama žarenja. Visoke temperature pospješuju transformaciju austenita u epsilon martenzit zbog smanjivanja gustoće dislokacija u strukturi, dok niske temperature žarenja degradiraju transformaciju. Fe - Mn - Si - Cr i Fe - Mn - Si - Cr - Ni legure su učestale legure ove grupe te imaju povećan postotak oporavka od deformacije, ali slaba ostala svojstva. Fe - Mn - Si legure pokazuju poboljšan oporavak od deformacije ukoliko se podvrgnu odgovarajućem toplinskom treningu, legiranju i tehnici obrade. Međutim ova legura ne pokazuje svojstvo superelastičnosti zbog toga što prilikom martenzitetne transformacije, austenit prelazi u epsilon martenzit.

**Fe - Ni - Co - Ti** legure - efekt prisjetljivosti oblika u ovoj leguri se promatra nakon toplinske obrade (starenja) u austenitnoj fazi kako bi nastale dvije fazne strukture austenita te koherentnih uključaka  $(Ni, Co)_3Ti$  [21]. Precipitacija finih čestica  $(Ni, Co)_3Ti$  je uvjet za pojavu efekta prisjetljivosti oblika kod ove legure. Rezultat toga je smanjenje toplinske histereze, a smicanje ovih čestica rezultira nastankom tetragonalne martenzitetne strukture. Veći udio kobalta u kemijskom sastavu ove legure osiromašuje leguru od nikla i sprječava precipitaciju  $(Ni, Co)_3Ti$ . Toplinski obrađena Fe - Ni - Co - Ti legura ima tendenciju da bude krhka zbog taloženja precipitata na granicama zrna te se na taj način smanjuje deformabilnost legure.

Nedavno provedena istraživanja su potvrdila visoku superelastičnost kod novih legura na bazi željeza [21]. Superelastičnost veća od 13 % zapažena je kod legure Fe - 28Ni - 17Co - 11,5Ti - 0,05B, te veća od 6 % kod legure Fe - 34Mn - 15Al - 7,5Ni [21]. Međutim, slab oporavak od deformacije je prisutan kod svih legura s prisjetljivosti oblika na bazi željeza. To je uzrokovano interakcijama između naprezanjem nastalog martenzita i velikog broja dvojnika. Smanjenje gustoće dvojnika može pomoći povećanju postotka oporavka od deformacije.

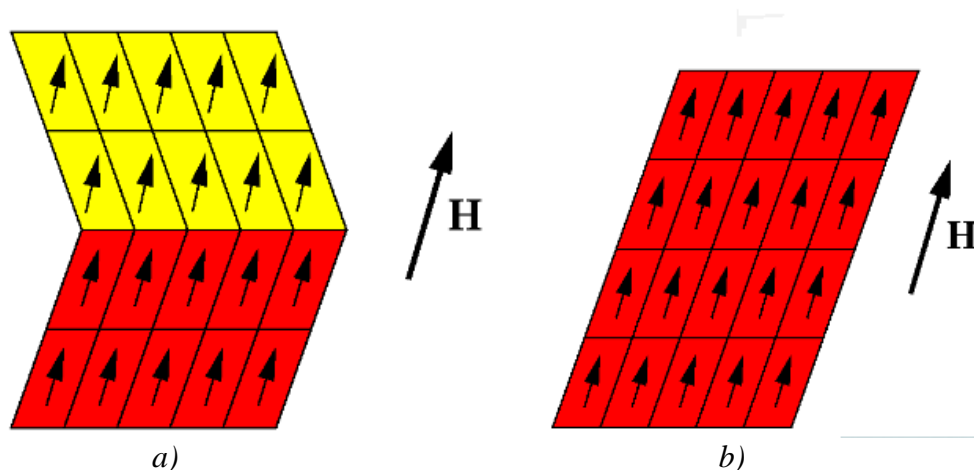
#### 2.4.4. Ni - Al i $\beta$ - Ti legure

**Ni - Al** legura čiji je kemijski sastav "equiatomski" odnosno, oba elementa imaju podjednak udjel, ima sve uvjete za nastanak efekta s prisjetljivosti oblika s dobrom otpornošću od korozije i visokih temperatura [21]. Međutim, ova legura je ipak krhka na temperaturama transformacije iznad sobne temperature što ovisi o udjelu aluminija. Dodatak željeza povećava duktilnost bez promjene u martenzitnoj transformaciji, samo se mijenjaju temperature transformacija. Niže temperature transformacija Ni - Al - Fe legure mogu se osigurati dodatkom mangana ili nižim udjelom aluminija u kemijskom sastavu.

**Beta Ti** legure (Ti - Nb, Ti - Mo i Ti - V) su dobro poznate od početka 80 - ih godina prošlog stoljeća prilikom istraživanja Ni - Ti legura. Hiperosjetljivost i otrovnost Ni - Ti legura je vodila prema novim istraživanjima legura koje ne sadrže nikal te koje imaju bolju biokompatibilnost [21]. Cilj novih istraživanja bio je stabilizirati fazu titana s odgovarajućom količinom stabilizatora. Dobiveni rezultat bio bi legura s poremećajem u strukturi odnosno, volumno centrirana kristalna rešetka austenitne strukture koja se transformira u ortorombski ili heksagonalni martenzit prilikom hlađenja. Efekt prisjetljivosti oblika je također otkriven u legurama Ti - Nb, Ti - Mo i Ti - V. Međutim, Ti - Mo legure su osjetljive i lako nastaju krhke faze dok Ti - V legure nisu prikladne za primjenu zbog toksičnosti. Legure Ti - Nb pri povećanju Nb za 1 % u kemijskom sastavu, smanjuju  $M_s$  temperaturu te se stabilizacija superelastičnog ponašanja može postići s većim iznosom kritičnog naprežanja. Promjene u temperaturama transformacija se mogu povezati s kombiniranim efektom očvršćivanja prilikom toplinske obrade i prilikom starenja. Ove legure titana je lakše obrađivati i u toplom i u hladnom stanju za razliku od Ni - Ti legura, ali imaju veliku histerezu s lošim efektom prisjetljivosti oblika.

#### 2.4.5. Magnetne legure s prisjetljivosti oblika

Deformacija u ovim legurama se razlikuje od opće magnetostrikcije (pojave pri kojoj se mijenja duljina feromagnetnog materijala prilikom izlaganja magnetskom polju) [22, 23]. Kod opće magnetostrikcije, deformacija se povezuje s promjenom dimenzija uzorka pri utjecaju nekog vanjskog magnetskog polja na njega te se zahtjeva strukturno homogen uzorak, dok se kod magnetnih legura s prisjetljivosti oblika (MSMA, eng. *Magnetic Shape Memory Alloys*) zahtjeva posebna mikrostruktura koja daje martenzitnu transformaciju. U martenzitnoj fazi, ove legure posjeduju dvije varijante orijentirane u različitim smjerovima u odsutnosti vanjskog magnetskog polja ili naprežanja. Promjena oblika se pojavljuje u martenzitnoj fazi kada je prisutan utjecaj vanjskog magnetskog polja koje reorijentira dvojne varijante martenzita ukoliko je magnetokristalinična anizotropija (MCA, eng. *Magnetocrystalline Anisotropy*) veća od naprežanja na granici dvojnika (slika 15).



Slika 15. Utjecaj magnetskog polja na varijante martenzita [22]:  
 a)  $MCA < \text{naprezanja}$  - nema promjene oblika,  
 b)  $MCA > \text{naprezanja}$  - pojava promjene oblika

Magnetne legure s prisjetljivosti oblika se mogu deformirati do 6 % ukoliko se na njih primjeni vanjsko magnetsko polje [24]. U odnosu na termopozitivne legure s prisjetljivosti oblika, magnetne legure s prisjetljivosti oblika imaju veću frekvenciju efekta prisjetljivosti oblika što ih čini pogodnim za primjenu u aktuatorima.

Najistaknutije magnetne legure s prisjetljivosti oblika su Ni - Mn - Ga i Fe - Pd. Provedeno je mnogo istraživanja diljem svijeta, međutim malo je konkretnih primjera primjene ovih legura zbog kompleksnog dinamičkog ponašanja te zbog problema u pojednostavljenju procesa njihove proizvodnje [24].

Neka od glavnih karakteristika magnetnih legura s prisjetljivosti oblika su [25]:

- deformacije do 6 %,
- maksimalno naprezanje do 3 MPa,
- minimalno magnetsko polje za maksimalnu deformaciju 500 kA / m,
- energetska efikasnost od 90 %,
- temperature primjene od  $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$  do  $60\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,
- promjena magnetske permeabilnosti i električne otpornosti prilikom deformacije.

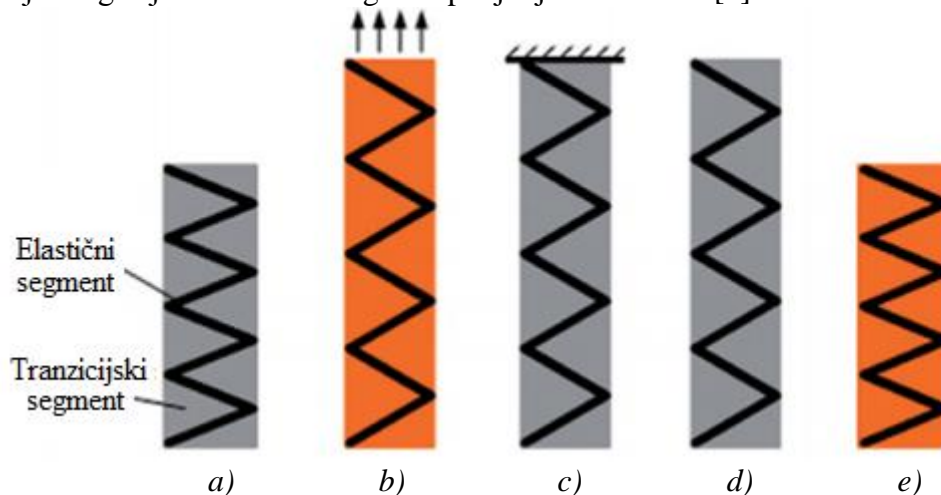
#### 2.4.6. Polimeri s prisjetljivosti oblika

Dobivanje željenih svojstava u polimerima je mnogo lakše u odnosu na legure, a trošak izrade i nabave samog materijala je mnogo manji [1]. U literaturi postoji mnoštvo polimera s prisjetljivosti oblika koji su do sada otkriveni i proučavani, a novi polimeri s prisjetljivosti oblika se otkrivaju gotovo svaki tjedan ako ne i svaki dan [1].

Polimeri s prisjetljivosti oblika su mnogo lakši i imaju mnogo bolji oporavak od naprezanja, a efekt prisjetljivosti oblika može biti pokrenut raznim utjecajima, odnosno s više njih odjednom, poput ultraljubičastog (UV) i infracrvenog (IR) zračenja, udjela vlage, otapala, promjene pH vrijednosti [1]. Mnogi polimeri s prisjetljivosti oblika su prirodno biokompatibilni i biorazgradivi što daje mnogo slobode u manipuliranju polimera s prisjetljivosti oblika kako bi se mogli primjenjivati u raznim područjima. Termoplastični poliureten kojeg je izradio S. Hayashi u Japanu, se uspješno primjenjuje preko 15 godina [1].



Mehanizam koji pokreće efekt prisjetljivosti oblika (slika 16) u polimerima s prisjetljivosti oblika je drugačiji u odnosu na legure s prisjetljivosti oblika [1].



Slika 16. Mehanizam efekta prisjetljivosti oblika u termopozitivnom polimeru s prisjetljivosti oblika: a) tvrd na niskoj temperaturi; b) mekan na visokoj temperaturi; c) ponovno tvrd nakon hlađenja; d) privremeni (deformirani) oblik; e) povratak u prvobitni oblik prilikom zagrijavanja

Kod polimera mehanizam prisjetljivosti oblika se bazira na dvosegmentnom sustavu u kojem je jedan segment uvijek krut / elastičan, dok je drugi segment mekan / duktilan ili tvrd, ovisno o tome koji se poticaj koristi za pojavu efekta prisjetljivosti oblika [1]. Prvi segment se naziva elastični segment dok se drugi naziva tranzicijski segment. Polimeri s prisjetljivosti oblika imaju mnogo bolji oporavak poslije deformacije i širi raspon temperatura oporavka. Osim toga, moguće je dobiti više raznolikih oblika preko višestrukog efekta prisjetljivosti oblika pomoću odgovarajuće programirane procedure. Mehanizam koji je zaslužan za ovo je baziran na otpuštanju potencijalne energije "korak po korak", koja je pohranjena u elastičnom segmentu prilikom programiranja.

#### 2.4.7. Kompoziti i hibridi s prisjetljivosti oblika

*Kompoziti s prisjetljivosti oblika* (SMC, eng. *Shape Memory Composites*) sadrže barem jednu vrstu materijala s prisjetljivosti oblika, a to može biti legura ili polimer kao jedna komponenta te ukoliko su joj svojstva dobro poznata, moguće je lagano dizajnirati kompozit [1]. Uz pažljivo dizajniranje i integriranjem novih mehanizama, moguće je postići i neke nove efekte kao što je to npr. samoiscjeljivanje.

*Hibridi s prisjetljivosti oblika* (SMH, eng. *Shape Memory Hybrids*) su lakše dostupni i pogodniji za rad ljudima bez znanstvenog / inženjerskog znanja [1]. Ovi materijali se sastoje od konvencionalnih materijala s dobro poznatim svojstvima, koje je moguće lako pronaći te koji individualno nemaju sposobnost prisjetljivosti oblika. Hibridi s prisjetljivosti oblika su također, kao i polimeri, bazirani na dvosegmentnom sustavu u kojem je jedan segment uvijek elastičan dok je drugi (tranzicijski) sposoban promijeniti tvrdoću ako je prisutan odgovarajući utjecaj. Međutim, treba paziti da selektirani tranzicijski segmenti kod hibrida s prisjetljivosti oblika imaju minimalnu kemijsku interakciju s elastičnim segmentom, ukoliko ga je nemoguće potpuno izbjeći.

## 2.5. Primjena legura s prisjetljivosti oblika

Legure s prisjetljivosti oblika kao relativno novi funkcionalni materijali imaju široku mogućnost primjene. Zbog njihovih iznimnih svojstava pronalaze primjenu u mnogim industrijskim sektorima [14]:

- strojarska industrija,
- cijevne spojnice, šipke za mostove, elementi za prigušenje vibracija,
- elektroindustrija,
- kardiovaskularna kirurgija (filtri krvnih žila), ortopedska kirurgija (implantati), stentovi, vijci, fiksatori kralježnice), ortodontske naprave, okviri naočala,
- moda i dekoracija itd.

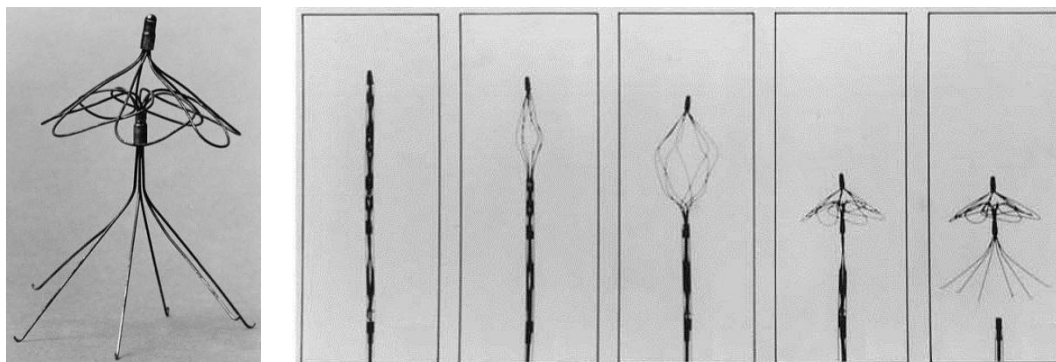
Ove legure se koriste i za izradu mehanizama za premještanje platformi i pumpi za fluide, za termičke upozoravajuće naprave, za izradu termostata, kontrolne opreme za zagrijavanje i hlađenje, za termopokretače počevši, od prozora staklenika do požarnih vrata, uređaja za automatsko otvaranje prozora toplih laboratorija i sušionica, za aktiviranje ventilatora u tvornicama, za otvaranje ventila hladnjaka u dizel kamionima i kontrolnih ventila u sustavima zagrijavanja toplim zrakom, kao i za brojne druge termomehaničke i termostatičke naprave (sustavi za daljinsku regulaciju i kontrolu) [11].

Očekuje se da će primjena legura na bazi bakra koje imaju efekt prisjetljivosti oblika biti još veća u budućnosti, zbog prihvatljive cijene materijala i jednostavnije proizvodnje, tako da vrijeme ovih legura tek dolazi [11].

### 2.5.1. Biokompatibilnost

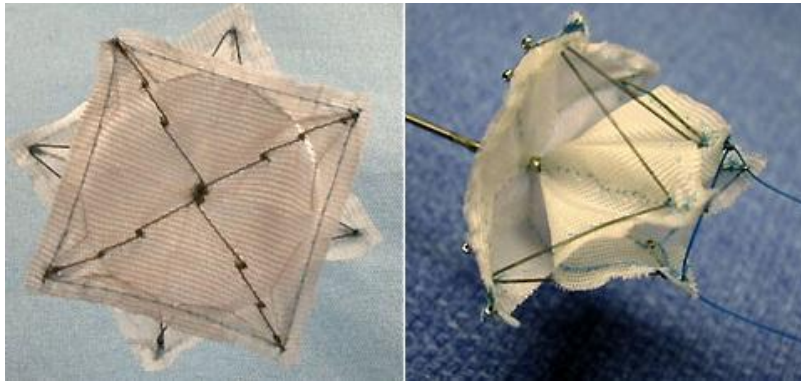
Biokompatibilnost je sposobnost materijala da ostane biološki neškodljiv za vrijeme svog prisustva i / ili zadaće u živom organizmu [26]. Ovo je glavni faktor zbog čega se naprave izrađene od legure s prisjetljivosti oblika koriste u ljudskom organizmu. Biokompatibilni materijali ne proizvode alergijske reakcije u organizmu i ne oslobađaju ione u krvotok. Ni - Ti legure s prisjetljivosti oblika se najviše primjenjuju u ovu svrhu.

Prvi kardiovaskularni uređaj izrađen od legure s prisjetljivosti oblika je bio "Simon filter" (slika 17) koji je imao ulogu da spriječi začepljenje krvnih žila, odnosno za prevenciju od plućne embolije [26]. Zadaća ovog uređaja je da filtrira krvne ugruške koji prolaze krvotokom, a filter se uvodi u krvotok pomoću efekta prisjetljivosti oblika.



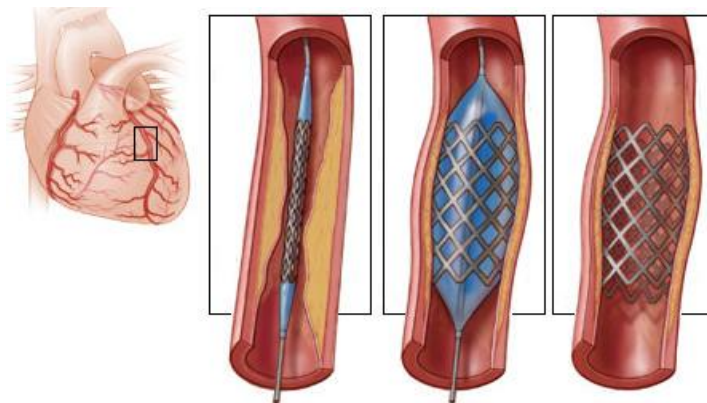
Slika 17. Simon filter [26, 27]

Nakon toga, izumljeni su još neki uređaji koji su funkcionirali na sličan način, npr. uređaj protiv začepljenja atrijalne septalne okluzije u srcu (slika 18) [26].



Slika 18. Uređaj protiv začepljenja atrijalne septalne okluzije u srcu [28]

Samoekspandirajući stentovi, nazvani po stomatologu C. T. Stentu, su još jedan primjer primjene legura s prisjetljivosti oblika [26]. Stentovi se koriste za održavanje unutarnjeg promjera krvnih žila. Cilindrični kostur koji je napravljen od legure s prisjetljivosti oblika se uvodi u krvnu žilu u svom komprimiranom martenzitnom obliku. Kako se kostur zagrijava zbog tjelesne temperature, on počinje da mijenja oblik te se širi (slika 19). Stentovi mogu biti korišteni ne samo za angioplastiku krvnih žila radi prevencije od opterećenja drugih žila, nego i za liječenje od aneurizma, odnosno potporu oslabljenim krvnim žilama.



Slika 19. Samoekspandirajući stentovi [29]

Legure s prisjetljivosti oblika imaju velik broj primjena u ortopediji kao npr. implatanti između kralježaka koji pružaju lokalnu potporu i sprječavaju moguće nagle traumatične pokrete tijekom procesa zacjeljivanja [26]. Efekt prisjetljivosti oblika omogućuje pacijentima da unatoč tome zadrže određen stupanj slobode kretanja. Na slici 20 je prikazan implantant koji se na lijevoj strani slike nalazi u martenzitnom stanju dok se na desnoj strani slike nalazi u svom početnom austenitnom stanju.



*Slika 20. Implatanti za krelježnicu [26]*

Još jedna primjena legura s prisjetljivosti oblika u ortopediji je povezana za proces zacjeljivanja slomljenih i oštećenih kostiju (slika 21) [26]. Spojnica od legure s prisjetljivosti oblika se postavlja na mjesta na kojima se želi da brže zacijele. Prilikom zagrijavanja, spojnice imaju tendenciju da se zatvore te na taj način povezuju odvojene dijelove kostiju. Prilikom ovog procesa, koristi se vanjski izvor topline za zagrijavanje, a ne temperatura tijela.



*Slika 21. Spojnice na frakturama kostiju [26]*

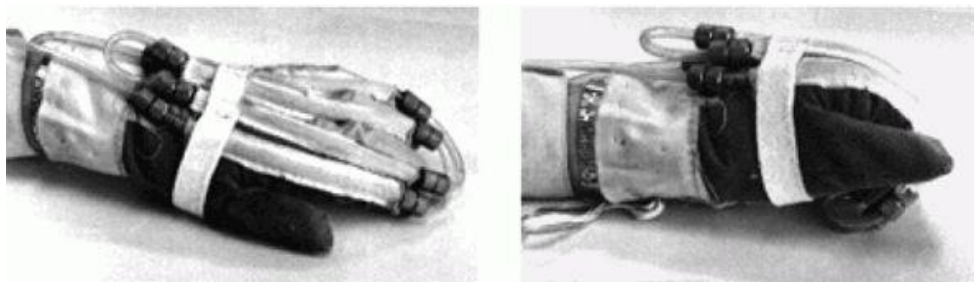
Ove spojnice se uglavnom koriste za ozljede na teško dostupnim mjestima poput predjela lica, nosa, čeljusti, očiju. One se postavljaju na frakture te se pričvršćuju vijcima [26].

Efekt prisjetljivosti oblika se iskorištava i u stomatologiji gdje se izrađuju zubne ogrlice od Ni - Ti legure, a prvu je razvio 1972. godine G. Andreasen [30]. Pomoću efekta prisjetljivosti oblika se omogućuje djelovanje stalne pomične sile na zube, a krajnji rezultat su poravnani i ojačani zubi (slika 22).



*Slika 22. Ni - Ti zubna ogrlica za ispravljanje i ojačavanje zubi [27]*

Efekt prisjetljivosti oblika se također iskorištava u fizioterapiji mišića. Na slici 23 su prikazane rukavice u kojima se ugrađene žice od legure s prisjetljivosti oblika na područjima prstiju.



*Slika 23. Rukavica s ugrađenim žicama od legure s prisjetljivosti oblika za vježbanje mišića [26]*

Ove žice proizvode pokrete koji odgovaraju originalnim pokretima mišića ruke zahvaljujući dvosmjernom efektu prisjetljivosti [26]. Kada se rukavica zagrije, duljina žica se skraćuje, a kada se hladi žice se vrate u svoj početni oblik. Na ovaj način se vježbaju i ojačavaju mišići ruke.

Sličan koncept se nalazi i u primjeru bioničke (robotske) ruke, gdje se prvi puta legura s prisjetljivosti oblika primijenila 1984. godine u Hitachi robotskoj ruci, koja je imala do 10 puta manju masu od prijašnjih ruku [3]. Međutim, primjeri bioničkih ruku od legure s prisjetljivosti oblika nisu pronašli rješenja i ispunili sve zahtjeve za komercijalnu primjenu. Slabe točke u ovom području primjene su niska energetska efikasnost, spora reakcija i velika histereza [30].

Protetkih godina medicinska industrija je najviše pažnje usmjerila prema izradi novog operacijskog pribora koji je manje invazivan i pruža bolju fleksibilnost [26].

### 2.5.2. Zaštita od lomljenja

Mobiteli su u današnje vrijeme prisutni u svim javnim sektorima. Njihove antene koje su nekada izrađivane od nehrđajućeg čelika, danas se izrađuju samo od superelastične Ni - Ti legure (nitinola) zbog izvrsne otpornosti od trajnih deformacija i slučajnih nezgoda (slika 24) [31].



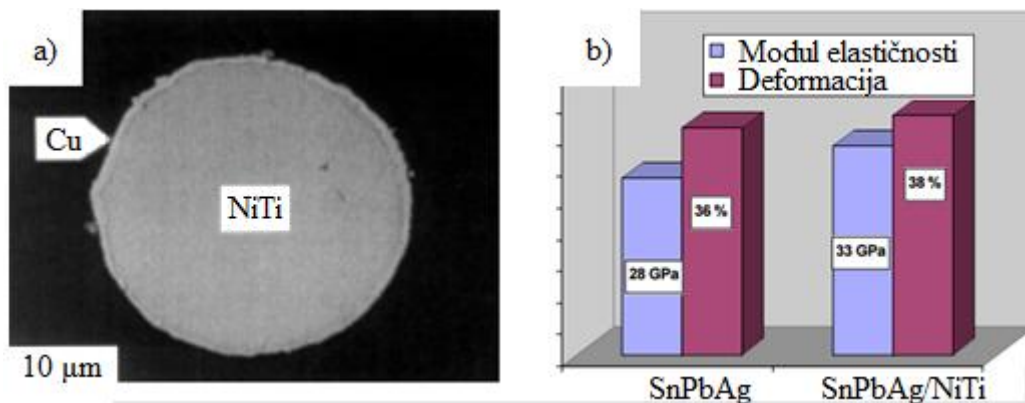
*a) antene izrađene od nitinola; b) naočale izrađene od nitinola.*

Isti princip se upotrebljava za izradu superelastičnih naočala pri čemu značajnu ulogu ima obrada u hladnom stanju kako bi se poboljšala superelastičnost na niskim temperaturama [31]. Uglavnom se koristi obogaćivanje niklom ili dodatak drugog legirajućeg elementa kako bi se ostvarila željena svojstva.

### 2.5.3. Elektronika

Još jedno nedavno otkriveno područje primjene superelastičnog svojstva legura s prisjetljivosti oblika je u elektrotehnici gdje se Ni - Ti prah dodaje lemu Sn - Pb - Ag legure kako bi se postigla veća otpornost prema temperaturnom zamoru [31]. Naime, poluvodiči u strujnim krugovima u današnje vrijeme postaju sve manji i gušće raspoređeni pa stoga raste potreba da se kontroliraju promjene u temperaturi.

Konvencionalni lem koji povezuje elektronske komponente na pločama često pregori i raspadne se ukoliko je prisutno veće naprezanje inducirano promjenom u koeficijentu toplinske ekspanzije između elektronskih komponenti i ploče [31]. Kako bi se ostvarila disperzija tih naprezanja, koriste se Ni - Ti čestice koje su površinski obložene slojem bakra prije nego što se uvedu u Sn - Pb - Ag lem (slika 25). Na ovaj se način postiže bolja čvrstoća i duktilnost bez značajne promjene u električnoj provodljivosti.



Slika 25. Primjena Ni - Ti legure u Sn - Pb - Ag leguri za lemljenje [31]:  
a) sloj bakra na površini Ni - Ti čestice; b) utjecaj konvencionalnog lema i lema s dodatkom Ni - Ti čestica na modul elastičnosti i deformaciju

### 2.5.4. Aktuatori

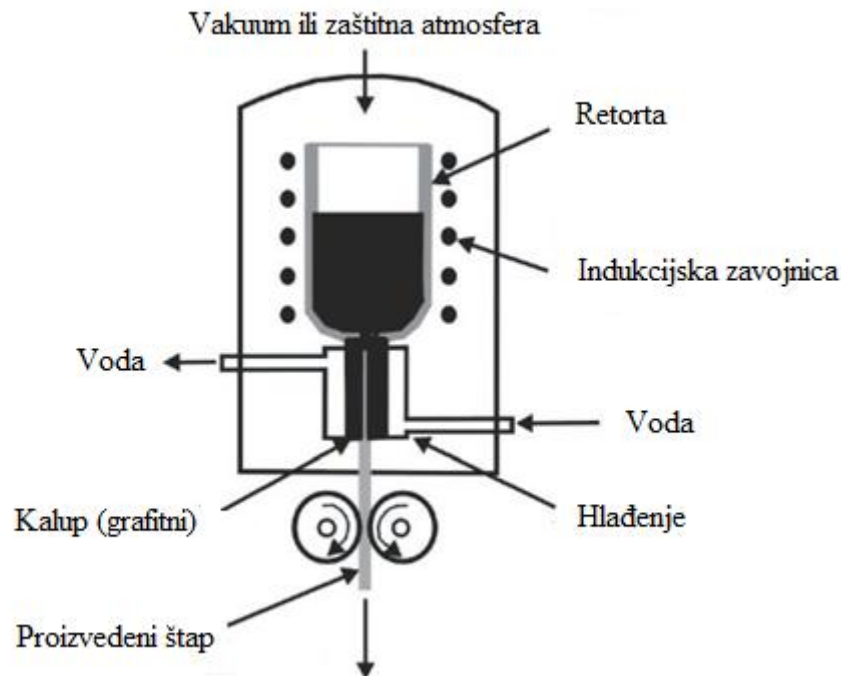
Aktuatori su uređaji koji izvršavaju zadatak kao npr. pomicanje nekog objekta zahvaljujući određenoj promjeni u okolini (temperaturi, tlaku, itd.) [32]. Aktuatori izrađeni od legure s prisjetljivosti oblika imaju zadaću da pojednostave i izvršavaju nove funkcije, poboljšaju ponašanje u primjeni, povećaju pouzdanost, smanje cijenu nabave materijala, smanje mehaničku kompleksnost, veličinu i masu [29]. Glavna područja primjene su u automobilske i zrakoplovnoj industriji, sustavima za prigušavanje itd.

U modernim automobilima, više od 200 aktuatora se koristi za kontroliranje rada motora, ponašanje prijenosa i ovjesa, za poboljšanje sigurnosti i komfora u vožnji [32, 33]. Konvencionalni elektromagnetski aktuatori za ovu svrhu nemaju optimalnu težinu, obujam i pouzdanost te stoga aktuatori izrađeni od legure s prisjetljivosti oblika predstavljaju izvrsnu zamjenu za njih jer su znatno lakši i kompaktniji [33]. Aktuatori izrađeni od legure s prisjetljivosti oblika proizvode veću silu po jedinici volumena te podnose veća aktuatora naprezanja. Osim toga, takvi aktuatori mogu funkcionirati i kao senzori i kao aktuatori istodobno. Međutim, njihova je primjena ograničena na mjestima gdje energetska učinkovitost i brzina nije ključna.

### 3. EKSPERIMENTALNI DIO

#### 3.1. Lijevanje Cu - Al legure

U okviru ovog diplomskog rada proizvedena i analizirana je Cu - Al legura. Lijevanje i analiza Cu - Al legure predstavljala je međustupanj u konačnom dobivanju Cu - Al - Mn - Zn legure s efektom prisjetljivosti oblika. Proizvodnja Cu - Al legure provedena je postupkom kontinuiranog vertikalnog lijevanja (slika 26).



Slika 26. Shematski prikaz uređaja za kontinuirano vertikalno lijevanje

Najprije je proizveden Cu - Al ingot dimenzija  $\varnothing 110 \times 180$  mm koji je pretaljen te kontinuirano lijevan. S vakuum indukcijskom peći spojen je uređaj za kontinuirano vertikalno lijevanje kojim je legura kontinuirano lijevana u oblik cilindrične šipke promjera 8 mm. Za proizvodnju Cu - Al legure korišten je bakar čistoće 99,9 % i aluminij čistoće 99,5 %. Kemijski sastav dobivenih šipki iz Cu - Al legure, koja je proučavana u ovom radu, bio je 90,9 % Cu i 9,1 % Al.

#### 3.2. Toplinska obrada Cu - Al legure

Nakon lijevanja dio lijevanih uzoraka Cu - Al legure (oznaka  $L$ ) je toplinski obrađen žarenjem u elektrootpornoj komornoj peći (oznake uzoraka  $K_1$  i  $K_2$ ), slika 28. Uzorak  $K_1$  je žaren na  $900\text{ }^\circ\text{C}$  u trajanju 15 minuta te nakon toga hlađen u vodi. Uzorak  $K_2$  je žaren na  $900\text{ }^\circ\text{C}$  u trajanju 30 minuta te nakon toga hlađen u vodi (slika 29). Na ovaj način dobiveni su kaljeni uzorci koji su zatim metalografski pripremljeni kako bi se provele potrebne analize mikrostrukture i ispitala svojstva.



*Slika 28. Fotografija elektrootporne komorne peći za žarenje*



*Slika 29. Fotografija posude za hlađenje žarenih uzoraka*



### 3.3. Metalografska priprema

Metalografska priprema uzoraka započela je rezanjem uzoraka na odgovarajuću duljinu (približno 10 mm) pomoću rezalice prikazane na slici 30.



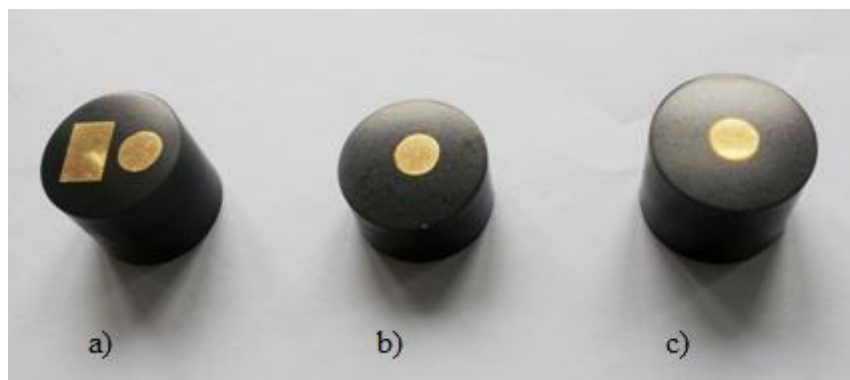
*Slika 30. Fotografija rezalice Isomet proizvođača Buehler*

Da bi se uzorci mogli ispitati na optičkom i pretražnom elektronskom mikroskopu bilo ih je potrebno uložiti toplim postupkom u vodljivu masu KonductoMet na uređaju Simplimet<sup>®</sup> 1000 proizvođača Buehler (slika 31) pod tlakom 290 bara i temperaturom 150 °C.



*Slika 31. Fotografija uređaja Simplimet<sup>®</sup> 1000 proizvođača Buehler*

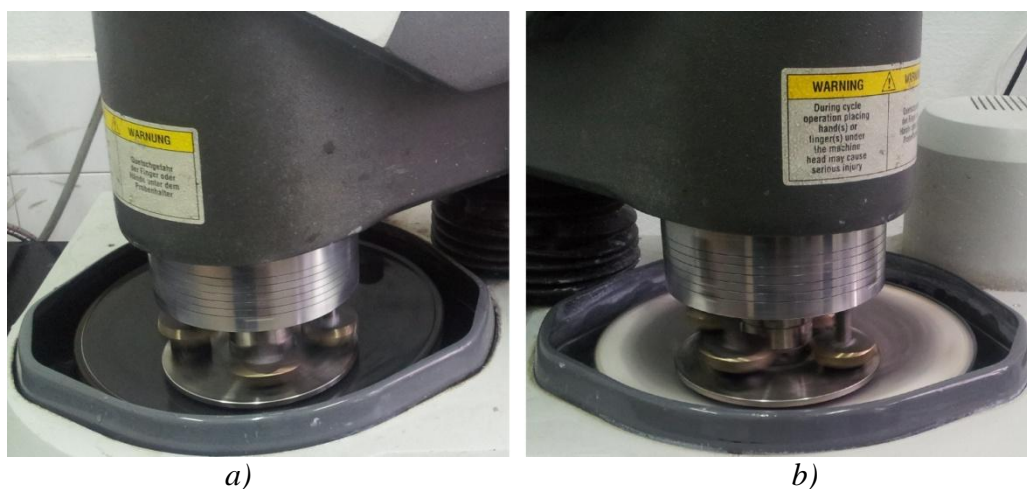
Vodljiva masa KonductoMet je fenolna smola popunjena ugljikom, crne je boje i koristi se za ulaganje uzoraka koji se analiziraju na pretražnom elektronskom mikroskopu kada je za analize nebitan sadržaj ugljika [34, 35]. Uloga vodljive mase je da spriječi interferencije u sastavu metala koje se mogu pojaviti prilikom analize uzoraka. Na slici 32 prikazani su uzorci Cu - Al legure nakon ulaganja u vodljivu masu.



Slika 32. Fotografije uzoraka uloženi toplim postupkom u vodljivu masu KonductoMet:  
 a) uzdužni i poprečni presjek uzorka L (lijevano stanje),  
 b) poprečni presjek uzorka  $K_1$  (900 °C / 15 ' / H<sub>2</sub>O),  
 c) poprečni presjek uzorka  $K_2$  (900 °C / 30 ' / H<sub>2</sub>O)

Nakon završetka toplog postupka ulaganja uzoraka dobiveni su uzorci spremni za daljnju metalografsku pripremu. Na slici 32a nalazi se uzorak L te se može vidjeti njegov uzdužni i poprečni presjek, dok se na slici 32b i 32c nalaze uzorci  $K_1$  i  $K_2$  i njihovi pripadajući poprečni presjeci.

Uzorcima je zatim bilo potrebno pripremiti površinu postupkom brušenja i poliranja na uređaju Phoenix Beta proizvođača Buehler (slika 33) na brusnim papirima gradacije 120, 240, 400, 600, 800, 1000 i 1200 (u trajanju 3 minute) te pri 100 okretaja po minuti i opterećenju 20 N uz konstantan dotok vode.



Slika 33. Fotografija uređaja Phoenix Beta proizvođača Buehler za metalografsku pripremu:  
 a) brušenje uzoraka, b) poliranje uzoraka

Poliranje se provodilo pomoću filca i vodene emulzije glinice Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (0,3 μm Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) kod opterećenja 20 N u trajanju od 5 minuta. Nakon poliranja uzorci su isprani pod mlazom vode, zatim oprani u alkoholu te osušeni u struji vrućeg zraka.

Posljednja faza metalografske pripreme uzoraka bila je nagrivanje u otopini za nagrivanje 5g FeCl<sub>3</sub> + 26 mL metanola + 20 mL HCl u trajanju 5 sekundi. Na ovaj način dolaze do izražaja granice zrna na površini uzoraka te završava njihova metalografska priprema.

### 3.4. Optička mikroskopija

Metalografska ispitivanja provedena su najprije na optičkom mikroskopu Olympus GX 51 s digitalnom kamerom Olympus DP70 i sustavom za automatsku obradu slike AnalySIS<sup>®</sup> Materials Research Lab (slika 34).



*Slika 34. Fotografija optičkog mikroskopa Olympus GX 51 s digitalnom kamerom Olympus DP70*

Optička mikroskopija podrazumijeva pregled povećane slike uzoraka koristeći se vidljivom svjetlošću i sustavom leća. Princip rada se svodi na refleksiju svjetlosti koja prolazi kroz sustav leća, a kao rezultat nastaje povećana slika koja se može snimiti s ugrađenom digitalnom kamerom i prikazati na računalu pomoću računalnog softvera. Na ovaj način se mogu dobiti vrlo kvalitetne snimke mikrostrukture koje omogućuju proučavanje nastalih faza ili grešaka, mjerenja granica zrna poluautomatskom metodom itd.

Pomoću optičkog mikroskopa dobivene su snimke na dva različita mjesta kod svakog ispitivanog uzorka (poprečnog presjeka uzorka lijevanog stanja  $L$ , te poprečnih presjeka uzorka  $K_1$  ( $900\text{ }^\circ\text{C} / 15\text{ '} / \text{H}_2\text{O}$ ) i  $K_2$  ( $900\text{ }^\circ\text{C} / 30\text{ '} / \text{H}_2\text{O}$ )) pri povećanjima 50, 100, 200 i 500 puta.

### 3.5. Pretražna elektronska mikroskopija

Metalografska analiza je također provedena na pretražnom elektronskom mikroskopu (SEM) Tescan VEGA 5136 MM LSH opremljenim s energetske disperzijskim spektrometrom (EDS) u Laboratoriju za fiziku i strukturalna ispitivanja Metalurškog fakulteta (slika 35). Princip rada je takav da se uzorci postavljaju u komoru SEM - a nakon čega se ona zatvara te se uvodi vakuum. Katoda koja se nalazi u emisijskoj komori emitira snop pobuđenih elektrona koji se usmjerava prema uzorku pomoću magnetskih leća.



a)



b)

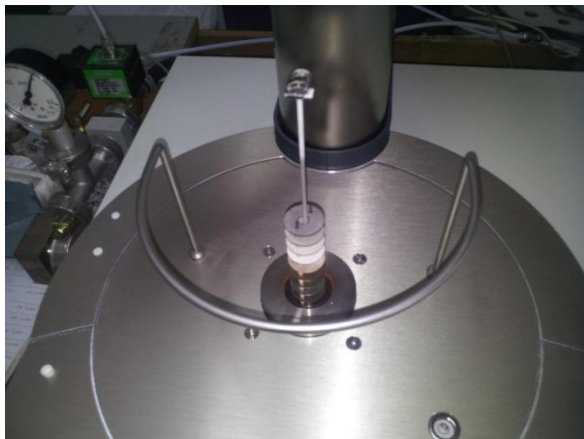
Slika 35. Fotografija pretražnog elektronskog mikroskopa (SEM) Tescan VEGA 5136 MM LSH  
a) postavljanje uzoraka u komoru mikroskopa,  
b) metalografska analiza mikrostrukture uzoraka

Ubrzani elektroni u SEM - u nose sa sobom značajnu količinu kinetičke energije koja se raspršuje i daje različite signale prilikom sudara (interakcije) elektrona i uzorka koji se nalazi u komori [36]. Takvi signali mogu uključivati signale sekundarnih elektrona (SE) koji su zaslužni za dobivanje SEM snimki, signale povratnih elektrona (BSE), signale raspršenih povratnih elektrona (EBSD) koji se zaslužni za određivanje kristalne strukture i orijentacije minerala, signale fotona (EDS) koji su karakteristika rendgenskih zraka zaslužnih za mogućnost određivanja udjela kemijskih elemenata, signala vidljivog svjetla (CL) te signala topline.

Sekundarni i povratni elektroni se uglavnom koriste za prikaz uzoraka [36]: sekundarni elektroni najbolje prikazuju morfologiju i topografiju na uzorcima dok povratni elektroni najbolje prikazuju kontrast mikrostrukture, odnosno omogućuju brzo određivanje faza. Rendgenske zrake nastaju prilikom neelastičnog sudara slobodnih elektrona s elektronima u orbitalama (ljuskama) atoma uzorka pri čemu se oni izbijaju. Kada drugi pobuđeni elektroni zauzmu nastalo prazno mjesto koje je u stanju niže energije, oni oslobađaju rendgenske zrake koje su točno određene valne duljine koja pak ovisi o razlici energetske razine elektrona za svaku ljusku u svakom pojedinom kemijskom elementu, tj. svaki element proizvodi karakteristične rendgenske zrake kada je pobuđen elektronskim snopom. Mikrografska analiza SEM - om je nedestruktivna, odnosno prilikom nje ne dolazi do gubitka volumena uzoraka te ih je stoga moguće jako brzo analizirati.

### 3.6. Diferencijalna pretražna kalorimetrija

Diferencijalna pretražna kalorimetrija (DSC) prati promjenu toplinskog toka između referentnog materijala i materijala koji se analizira te omogućuje praćenje svih faznih transformacija kroz koje prolazi materijal tijekom zagrijavanja ili hlađenja. Ova tehnika toplinske analize je korištena na uređaju STA 449 F1 Jupiter<sup>®</sup> proizvođača Netzsch (slika 36) kako bi se za uzorke  $L$ ,  $K_1$  i  $K_2$  odredile eventualne temperature faznih transformacija.



a)



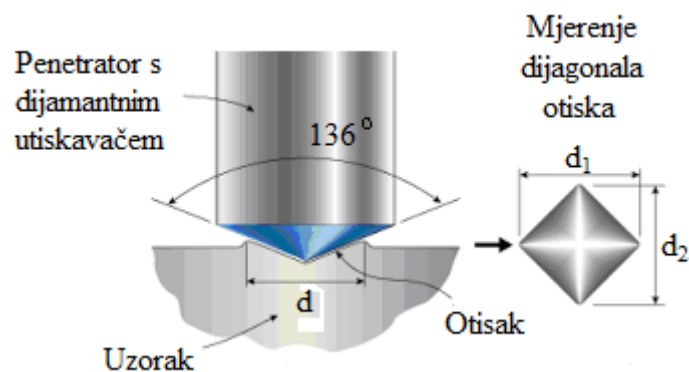
b)

Slika 36. Fotografija uređaja za simultanu toplinsku analizu STA DSC / TG  
a) postavljanje uzoraka na DSC / TG nosač, b) STA DSC / TG u radu

Simultana tehnika toplinske analize (STA) kombinira dvije tehnike, diferencijalnu pretražnu kalorimetriju i termogravimetriju. Za razliku od DSC tehnike, termogravimetrija prati promjenu mase s promjenom temperature. Uzorci se stavljaju u posudicu te potom na DSC nosač zajedno s referentnim materijalom, u ovom slučaju posudica je od  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Nakon toga se spušta i zatvara peč uređaja te se uvodi plin argon koji ima ulogu da zaštiti vagu koja se nalazi u uređaju i da osigura inertnu atmosferu oko uzorka. Zagrijavanje i hlađenje uzoraka je izvedeno brzinom od  $10\text{ }^\circ\text{C}$  po minuti (zagrijavanje je provedeno do  $900\text{ }^\circ\text{C}$ ).

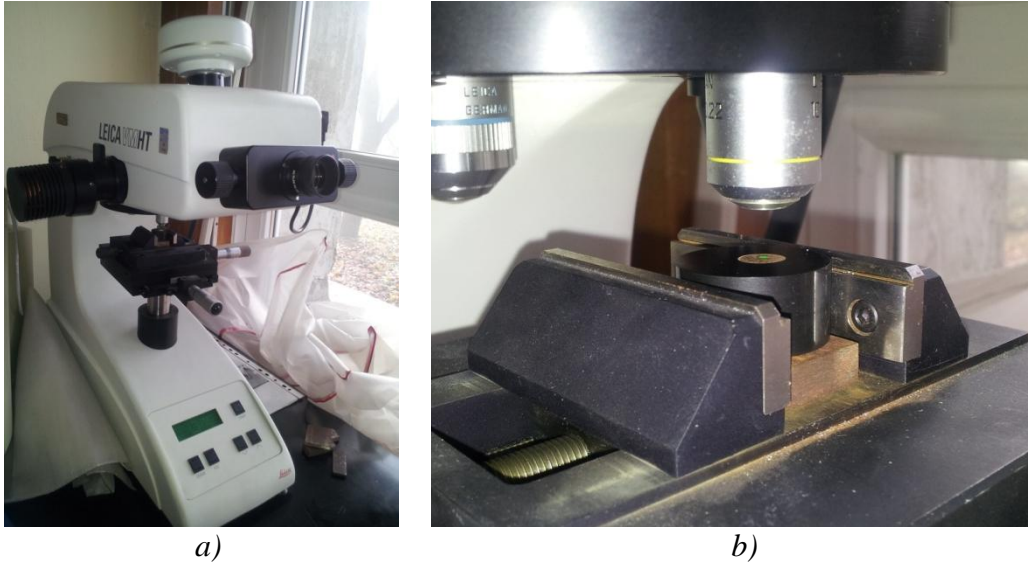
### 3.7. Mjerenje mikrotvrdoće

Za mjerenje mikrotvrdoće korištena je metoda po Vickersu. Kod Vickersove metode mjerenja tvrdoće koristi se penetrator s dijamantnim utiskivačem u obliku pravilne četverostrane piramide i vršnog kuta od  $136^\circ$  (slika 37) [37]. Otisak ispitivanja tvrdoće izgleda poput konkavne (negativne) piramide kvadratne osnovice. Princip mjerenja tvrdoće se svodi na poluautomatsko mjerenje duljine dvaju dijagonala otiska, a kao referentna vrijednost uzima se njihova aritmetička sredina.



Slika 37. Shematski prikaz mjerenja mikrotvrdoće metodom po Vickersu [38]

Mjerenje mikrotvrdoće ispitivanih uzoraka Cu - Al legure se provelo na mikrotvrdomeru Leica VMHT koristeći se pritom metodom po Vickersu (slika 38).

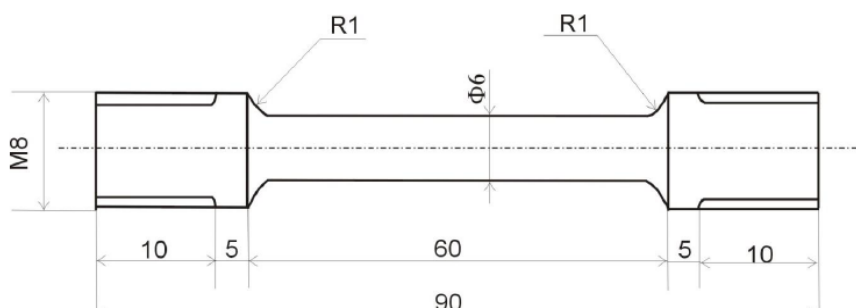


Slika 38. Mjerenje mikrotvrdoće: a) fotografija tvrdomjera Leica VMHT; b) postavljanje uzorka na nosač tvrdomjera i pregled njegove mikrostrukture pod povećanjem

Uzorak za mjerenje mikrotvrdoće se postavlja najprije u nosač te se zatim površina uzorka promatra pod povećanjem kako bi se pronašlo poželjno mjesto za utiskivanje i ispitivanje tvrdoće. Zatim se iznad površine uzorka postavi penetrator s dijamantnim utiskivačem te se postavi sila i brzina utiskivanja. Za ispitivane uzorke Cu - Al legure koristila se sila 9,804 N u vremenu utiskivanja 10 sekundi. Nakon toga se otisak na površini promatrao pod povećanjem te su mu se mjerile dijagonale poluautomatskom metodom iz čega se naposljetku dobivala mikrotvrdoća po Vickersu.

### 3.8. Ispitivanje mehaničkih svojstava

Za ispitivanje mehaničkih svojstava korišteni su uzorci (epruvete) Cu - Al legure kružnog poprečnog presjeka (slika 39). Slikom 40 prikazani su pripremljeni uzorci Cu - Al legure za mehanička ispitivanja.



Slika 39. Shematski izgled epruvete za mehanička ispitivanja



Slika 40. Fotografija uzoraka Cu - Al legure za ispitivanje mehaničkih svojstava;

a) lijevani uzorci L;

b) toplinski obrađeni uzorci  $K_1$  (900 °C / 15' / H<sub>2</sub>O)

c) toplinski obrađeni uzorci  $K_2$  (900 °C / 30' / H<sub>2</sub>O)

Mehanička ispitivanja su provedena na kidalici Zwick 50 kN (slika 41) statičko - vlačnim postupkom s ciljem određivanja osnovnih mehaničkih svojstava. Ispitivana mehanička svojstva su se određivala na temelju praćenja promjene dimenzija ispitivanih uzoraka u ovisnosti od sile koja se na njih primjenjuje sve do nastanka loma. Početne i konačne dimenzije uzoraka su izmjerene pomičnim mjerilom dok se ovisnost produljenja o sili konstantno grafički očitavala na dijagramu sila - produljenje tijekom provođenja ispitivanja. Iz dobivenih podataka bilo je moguće očitati i izračunati potrebne vrijednosti mehaničkih svojstava (granica razvlačenja, vlačna čvrstoća, istezanje i kontrakcija) te dobivene rezultate međusobno usporediti kako bi se odredio utjecaj žarenja na mehanička svojstva ispitivane Cu - Al legure.



a)



b)

Slika 41. Ispitivanje mehaničkih svojstava:

a) fotografija kidalice Zwick 50 kN, b) postavljanje uzoraka u čeljust kidalice

## 4. REZULTATI I RASPRAVA

### 4.1. Utjecaj toplinske obrade na mikrostrukturu Cu - Al legure

#### 4.1.1. Rezultati optičke mikroskopije

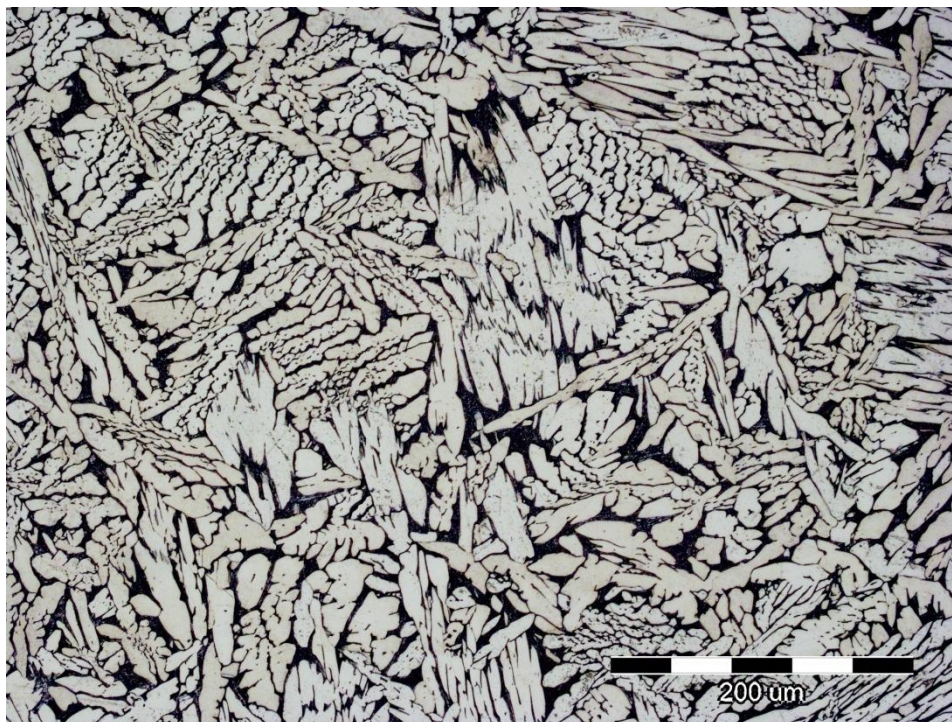
Na slikama 42 - 47 prikazane su mikrografije dobivene optičkom mikroskopijom proučavane Cu - 9,1Al legure, odnosno njezina 3 stanja: lijevano stanje  $L$ , toplinski obrađeno stanje  $K_1$  ( $900\text{ }^\circ\text{C} / 15\text{ '} / \text{H}_2\text{O}$ ) i toplinski obrađeno stanje  $K_2$  ( $900\text{ }^\circ\text{C} / 30\text{ '} / \text{H}_2\text{O}$ ).

Svakom od navedenih stanja priložene su mikrografije s dvije različite pozicije na kojima se jasno mogu vidjeti granice zrna (faza) i njihov oblik. Lijevano stanje na slikama 42 i 43 pokazuje uobičajenu mikrostrukturu Cu - 9,1Al legure po cijelom presjeku, međutim toplinski obrađeno stanje  $K_1$  ( $900\text{ }^\circ\text{C} / 15\text{ '} / \text{H}_2\text{O}$ ) na slikama 44 i 45 pokazuje mjestimičnu pojavu produljenja i stanjivanja zrna u obliku pravilno orijentiranih iglica (poput martenzita). Toplinski obrađeno stanje  $K_2$  ( $900\text{ }^\circ\text{C} / 30\text{ '} / \text{H}_2\text{O}$ ) na slikama 46 i 47 također prikazuje uobičajenu mikrostrukturu po cijelom presjeku Cu - 9,1Al legure gdje se također mogu mjestimično primijetiti pravilno orijentirana igličasta zrna no ne toliko izražena kao u prethodnom slučaju za stanje  $K_1$ .

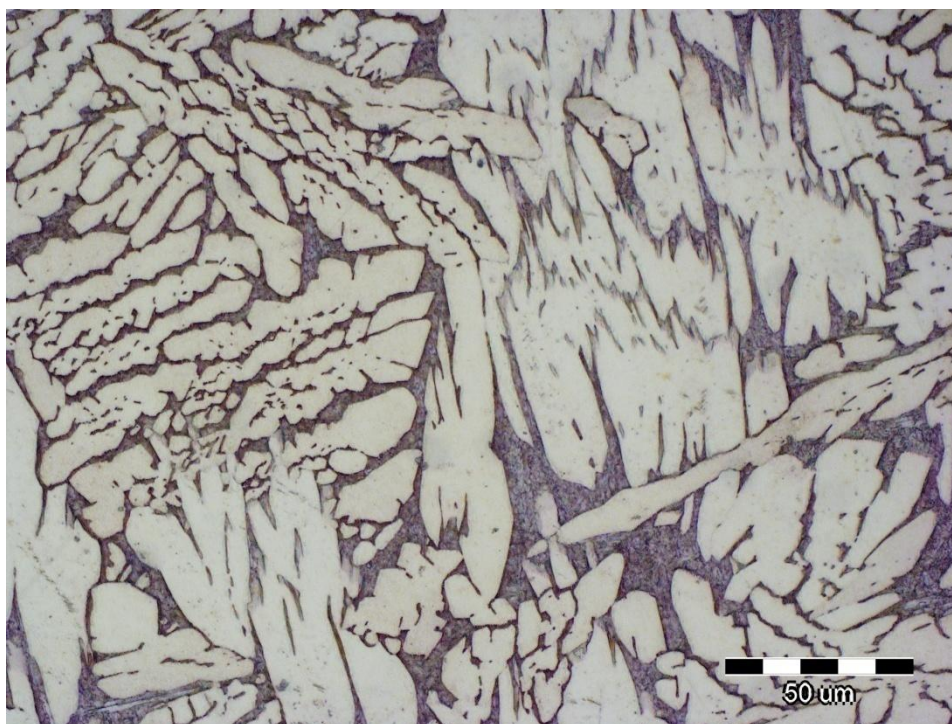
Detaljnija analiza mikrografija dobivenih optičkom mikroskopijom u lijevanom stanju Cu - 9,1Al legure pokazuje dvofaznu mikrostrukturu  $\alpha + \beta$ . Dvofazna mikrostruktura se zadržava i nakon toplinske obrade iako dolazi do određene promjene morfologije  $\alpha$  - faze (igličasti oblik).

Prema literaturi [39] hlađenjem taline 90 % Cu - 10 % Al u ravnotežnim uvjetima nastaje  $\alpha + \beta$  faza. Pri tom se eutektička reakcija odvija pri  $1037\text{ }^\circ\text{C}$  i 8,5 % Al te pri  $565\text{ }^\circ\text{C}$  i 11,8% Al dolazi do transformacije  $\beta$  faze u  $\gamma_2$  fazu. Tijekom hlađenja u neravnotežnim uvjetima  $\beta$  može biti zamijenjena martenzitnom fazom  $\beta'$ . Cenoz i Gutierrez [39] navode da prema faznom dijagramu Cu - Al za leguru sastava 90 % Cu - 10 % Al pri temperaturi oko  $500\text{ }^\circ\text{C}$  mogu istovremeno postojati  $\alpha$  i  $\beta$  faza. Ukoliko je  $\beta$  - faza ohlađena dovoljno brzo ona transformira u  $\alpha$  - fazu sličnog sastava. Hlađenjem taline najprije nastaje kruta  $\beta$  - faza, a oko  $930\text{ }^\circ\text{C}$  započinje precipitacija  $\alpha$  - faze iz  $\beta$  - faze. Rast  $\alpha$  - faze je ovisan o brzini odvođenja topline. Ovisno o brzini hlađenja  $\alpha$  - faza može postojati u dva morfološka oblika: igličastom i sferičnom. Igličasti oblik  $\alpha$  - faze nastaje sporijim hlađenjem dok kod većih brzina hlađenja nastaje sferični oblik  $\alpha$  - faze [40].



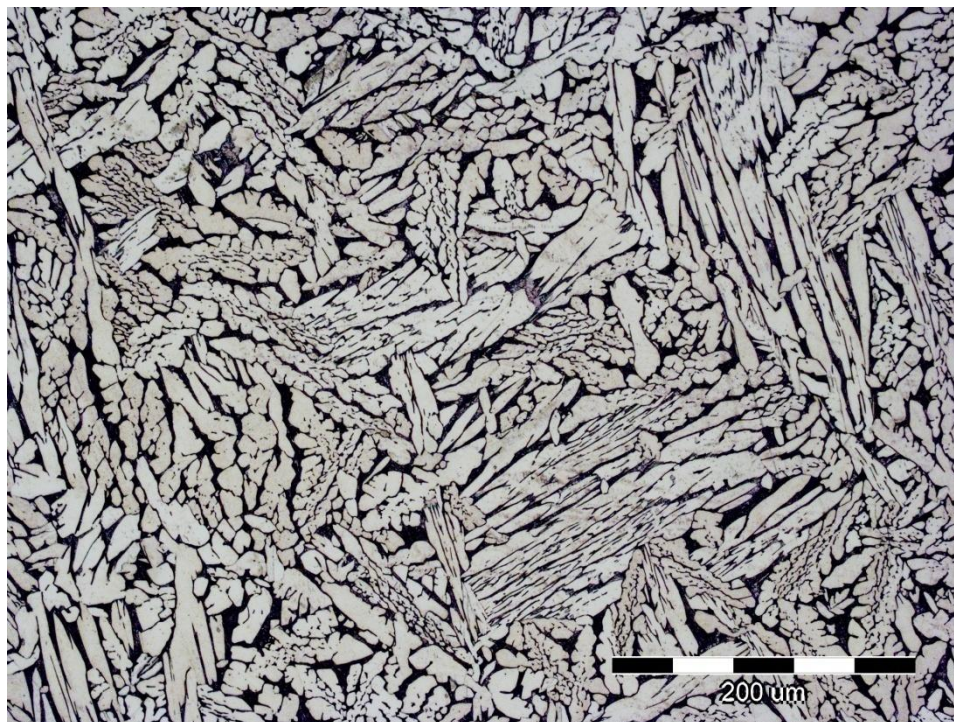


a)

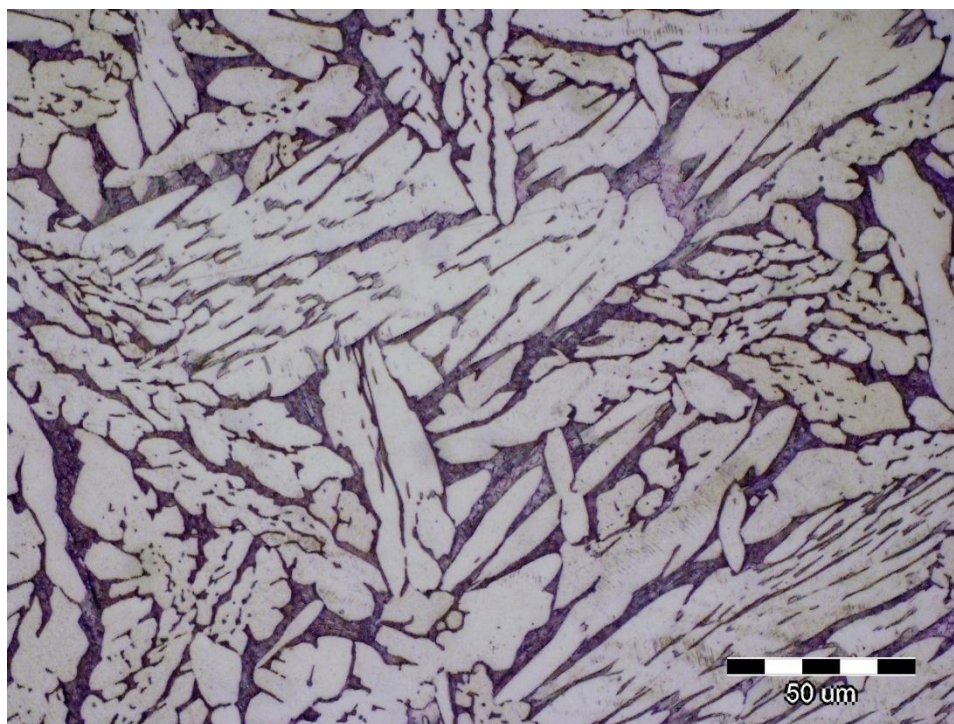


b)

*Slika 42. Optičke mikrografije poprečnog presjeka lijevanog stanja Cu - 9,1Al legure pri povećanjima 200x (a) i 500x (b), pozicija 1*



a)

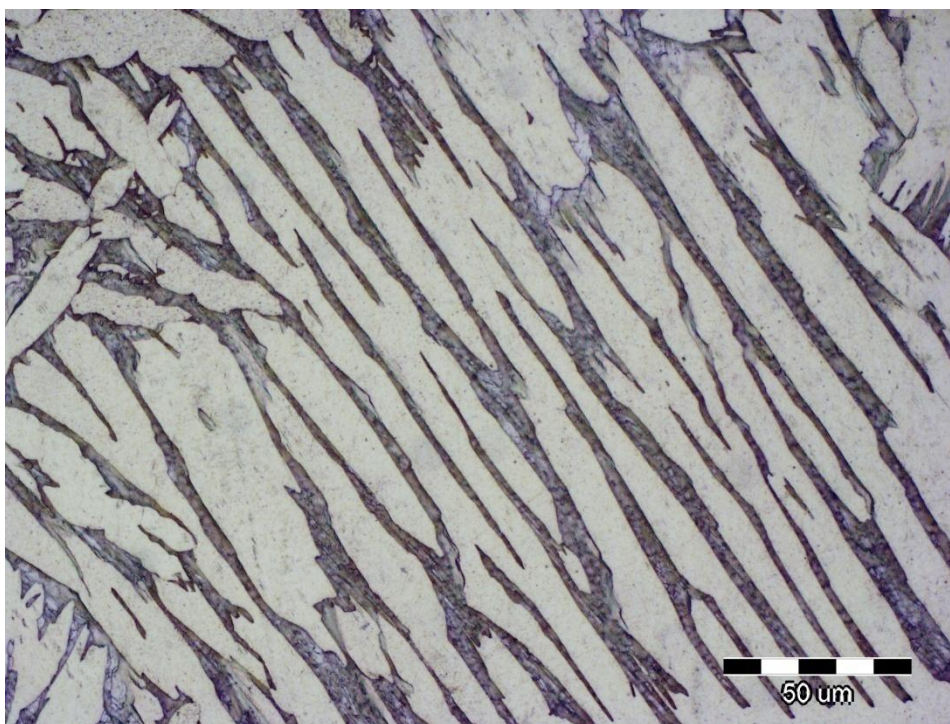


b)

*Slika 43. Optičke mikrografije poprečnog presjeka lijevanog stanja Cu - 9,1Al legure pri povećanjima 200x (a) i 500x (b), pozicija 2*

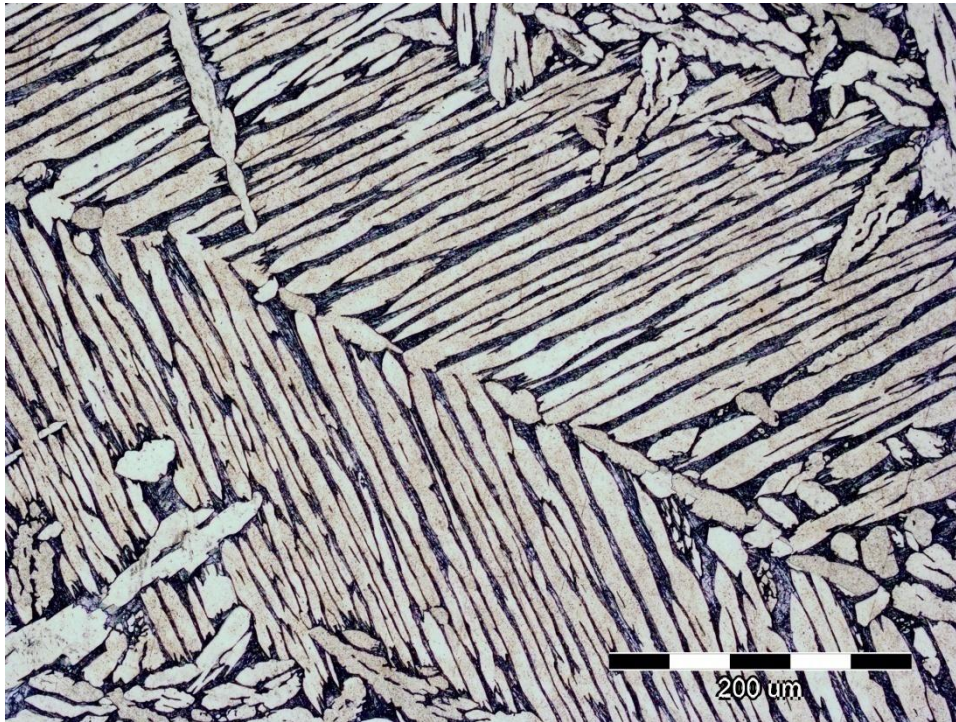


a)



b)

*Slika 44. Optičke mikrografije poprečnog presjeka kaljenog uzorka  $K_1$  ( $900\text{ }^\circ\text{C} / 15\text{ '} / \text{H}_2\text{O}$ ) Cu - 9,1Al legure pri povećanjima 200x (a) i 500x (b), pozicija 1*

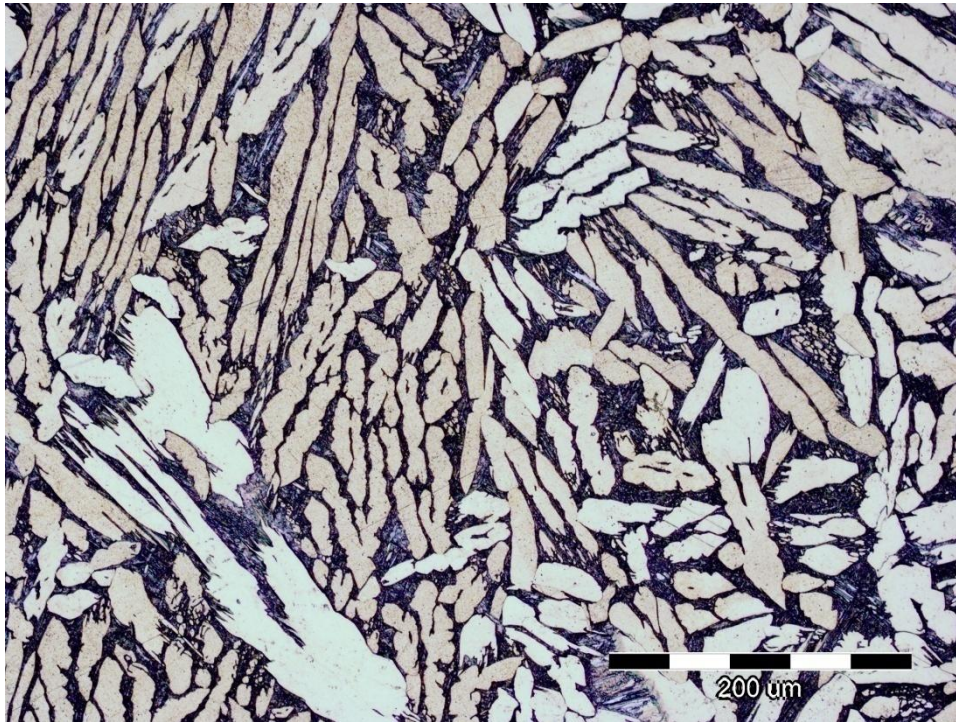


a)

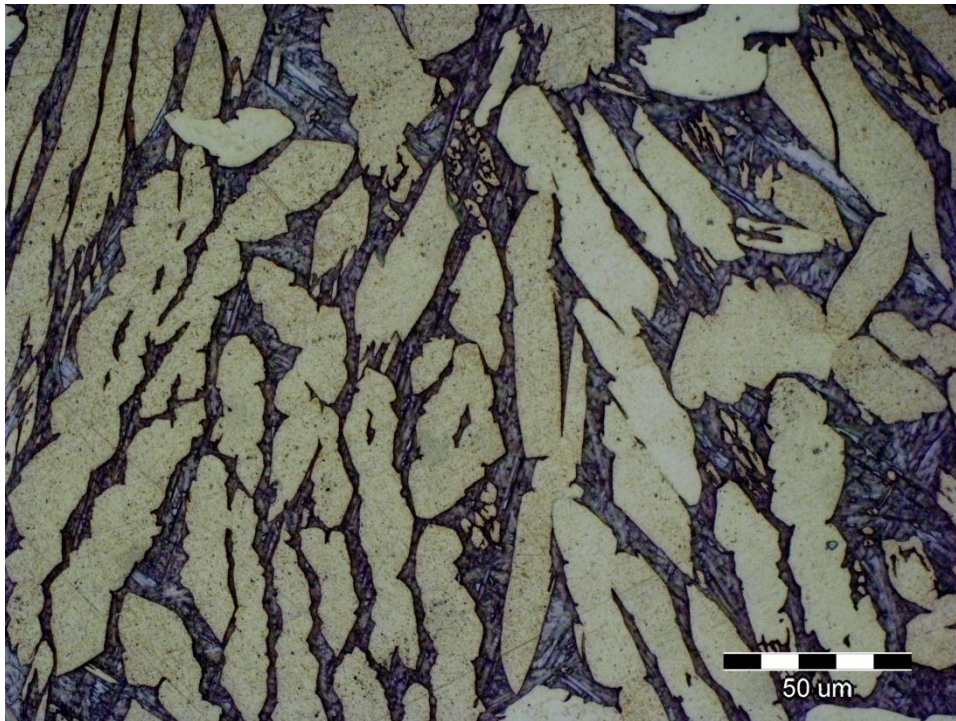


b)

*Slika 45. Optičke mikrografije poprečnog presjeka kaljenog uzorka K<sub>1</sub> (900 °C / 15 ' / H<sub>2</sub>O) Cu - 9,1Al legure pri povećanjima 200x (a) i 500x (b), pozicija 2*

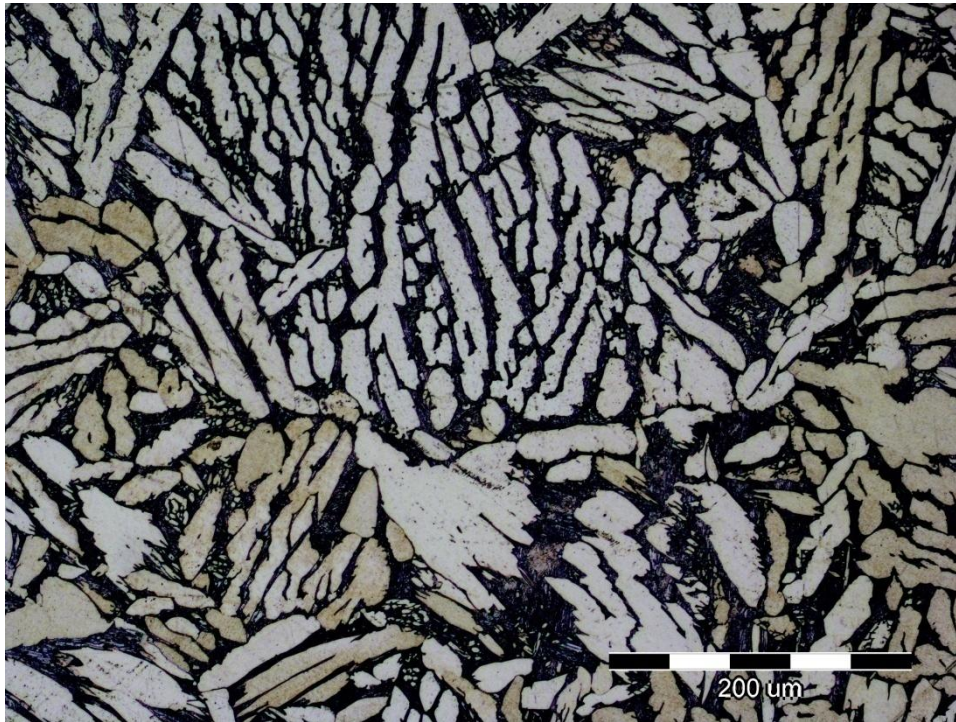


a)

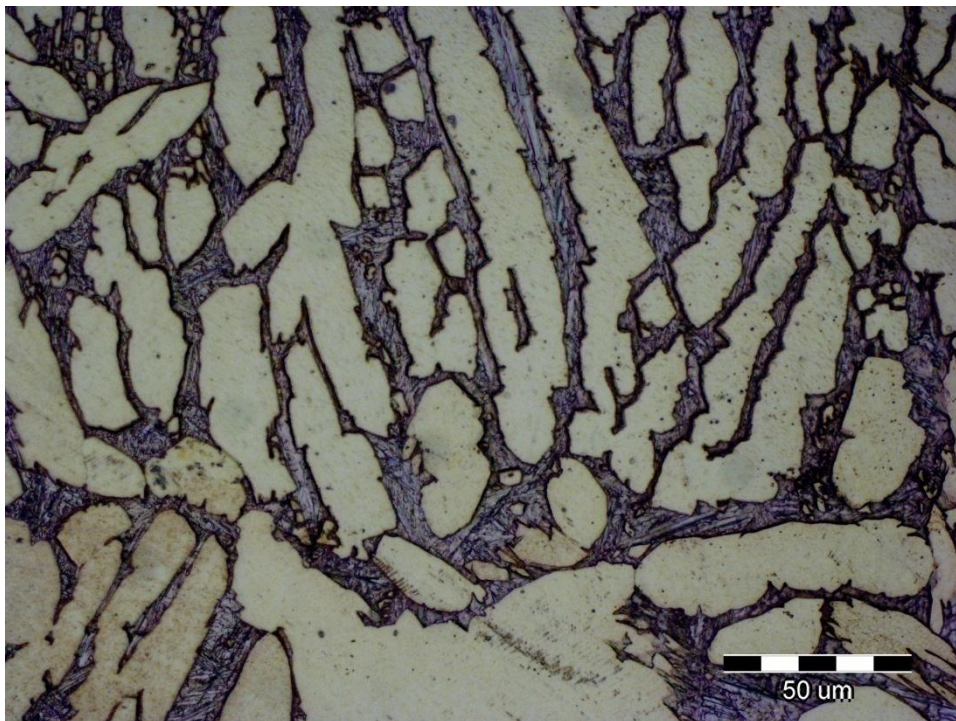


b)

*Slika 46. Optičke mikrografije poprečnog presjeka kaljenog uzorka K<sub>2</sub> (900 °C / 30 ' / H<sub>2</sub>O) Cu - 9,1Al legure pri povećanjima 200x (a) i 500x (b), pozicija 1*



a)



b)

*Slika 47. Optičke mikrografije poprečnog presjeka kaljenog uzorka  $K_2$  ( $900\text{ }^\circ\text{C} / 30' / \text{H}_2\text{O}$ ) Cu - 9,1Al legure pri povećanjima 200x (a) i 500x (b), pozicija 2*

#### 4.1.2. Rezultati pretražne elektronske mikroskopije

SEM mikrografije mogu detaljnije prikazati mikrostrukturne promjene koje su uočene optičkom mikroskopijom za proučavanu Cu - 9,1Al leguru, odnosno njezina 3 stanja: lijevano stanje  $L$ , toplinski obrađeno stanje  $K_1$  (900 °C / 15 ' / H<sub>2</sub>O) i toplinski obrađeno stanje  $K_2$  (900 °C / 30 ' / H<sub>2</sub>O).

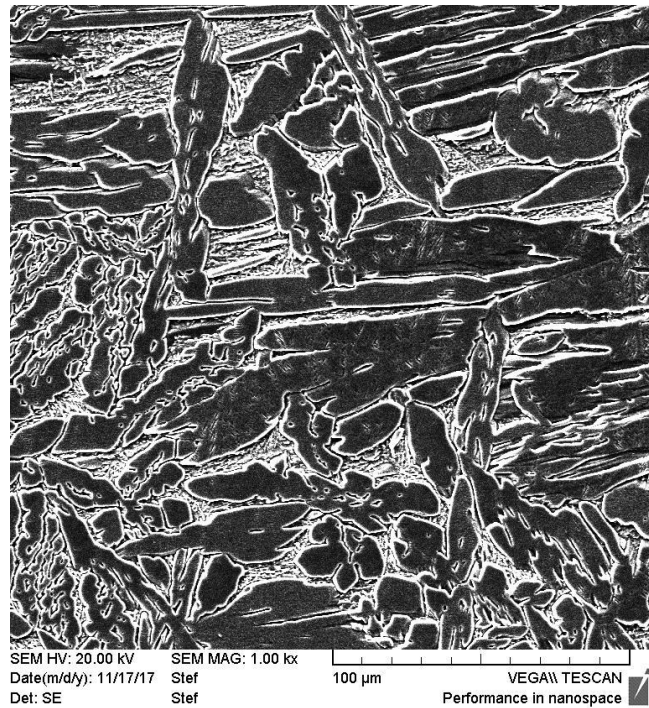
Za svako od navedenih stanja provedena je i EDS analiza na različitim pozicijama te se analizirao kemijski sastav, odnosno udio bakra i aluminija.

SEM mikrografije lijevanog stanja na slici 48 i 49a pokazuje uobičajenu  $\alpha + \beta$  mikrostrukturu Cu - 9,1Al legure po cijelom presjeku. Iz EDS analize (tablica 3) može se uočiti kako nema značajne razlike u kemijskom sastavu na sve četiri ispitivane pozicije.

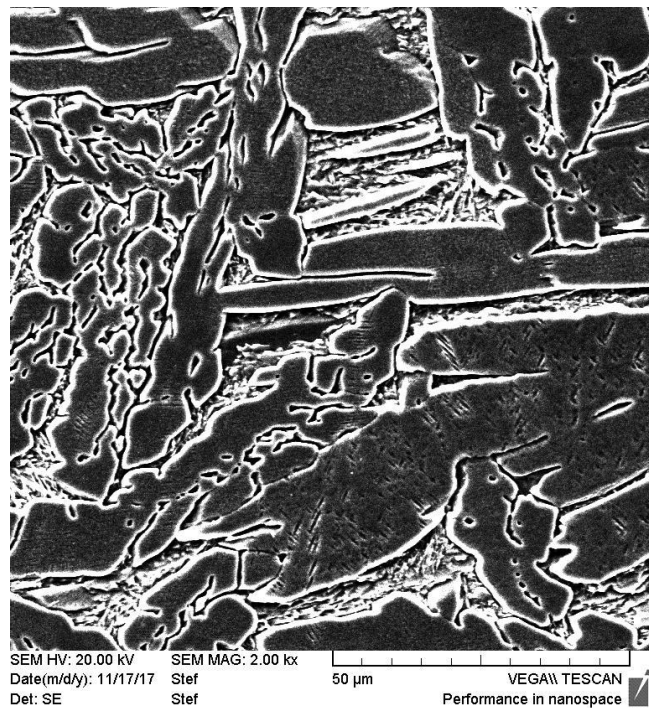
Toplinski obrađeno stanje  $K_1$  (900 °C / 15 ' / H<sub>2</sub>O) je prikazano slikama 50 i 51a te pokazuje mjestimičnu pojavu pravilno orijentiranih iglica sličnih martenzitu. Iz EDS analize (tablica 4) mogu se primijetiti određene promjene kemijskog sastava samo na ispitivanoj poziciji 3.

Toplinski obrađeno stanje  $K_2$  (900 °C / 30 ' / H<sub>2</sub>O) je prikazano slikama 52 i 53a te također prikazuje uobičajenu  $\alpha + \beta$  mikrostrukturu po cijelom presjeku Cu - 9,1Al legure gdje se također mogu mjestimično primijetiti pravilno orijentirana igličasta zrna  $\alpha$  - faze. Iz EDS analize (tablica 5) mogu se također primijetiti određene promjene kemijskog sastava samo na ispitivanoj poziciji 4.

Detaljnijom analizom svih SEM mikrografija i EDS rezultata može se istaknuti da je vertikalno kontinuiranim lijevanjem uspješno proizveden štap ( $\phi$ 8 mm) s homogenom mikrostrukturom sa sadržajem bakra 92,42 - 93,34 % i aluminija 6,66 - 7,58 % (tablica 3). Nešto manji udio aluminija dobiven EDS analizom (u odnosu na kemijski sastav Cu - 9,1Al legure) može se povezati s greškom EDS mjerenja (mjeri se kemijski sastav u točki, a ne na određenoj površini). Također, SEM mikrografija potvrđuje nastanak dvofazne  $\alpha + \beta$  mikrostrukture te nastanak igličastog oblika  $\alpha$  - faze nakon toplinske obrade. Nakon toplinske obrade samo na jednoj poziciji je uočena određena promjena kemijskog sastava (tablica 4 i 5) u iznosu od nekoliko postotaka.



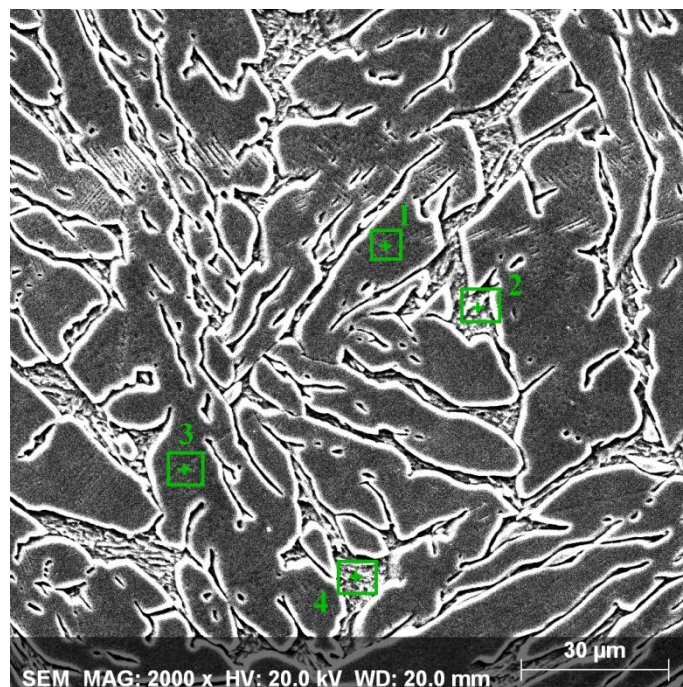
a)



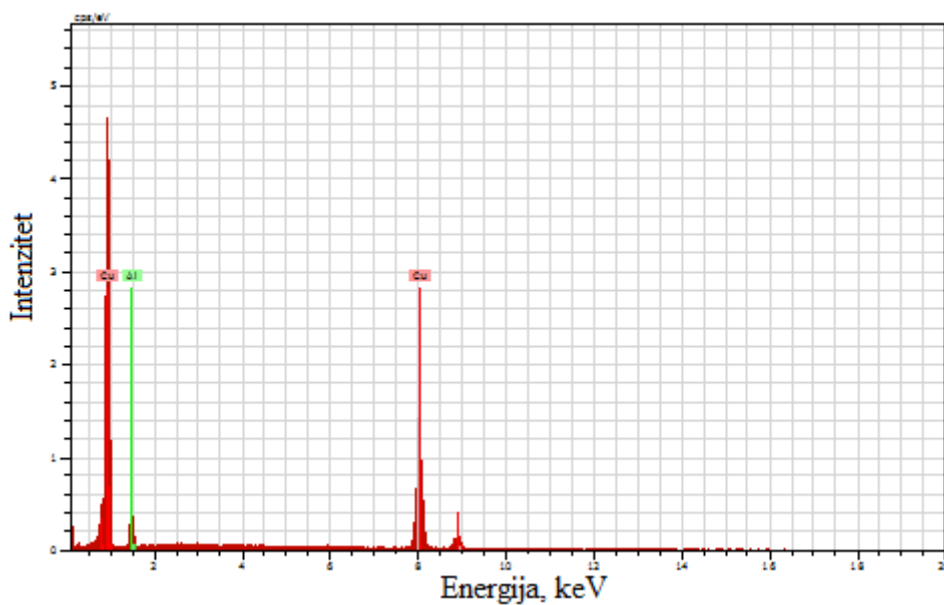
b)

*Slika 48. SEM mikrografije poprečnog presjeka lijevanog stanja Cu - 9,1Al legure kod različitih povećanja, pozicija 1: a) 1000 X, b) 2000 X*





a)

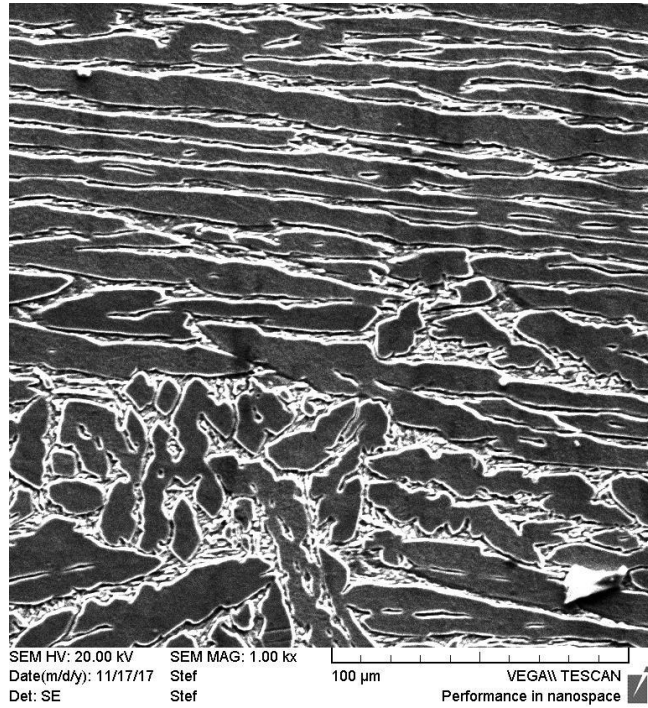


b)

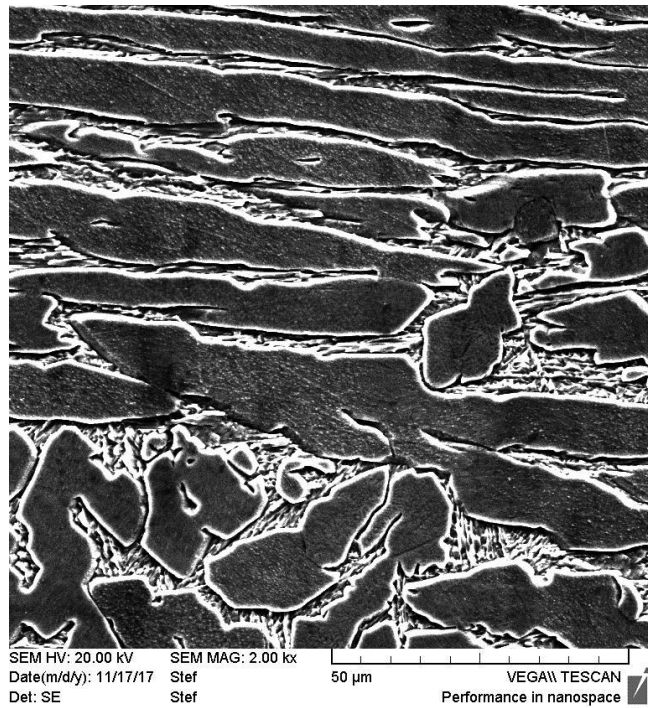
Slika 49. SEM mikrografija lijevane Cu - 9,1Al legure (a) kod povećanja 2000 X i energetska disperzijski spektar (b) pozicije 2

Tablica 3. Rezultati EDS analize lijevane Cu - 9,1Al legure, mas. % (pozicije označene na slici 49a)

Pozicija	Kemijski sastav, mas. %	
	Cu	Al
1	93,10	6,90
2	93,34	6,66
3	92,42	7,58
4	93,01	6,99

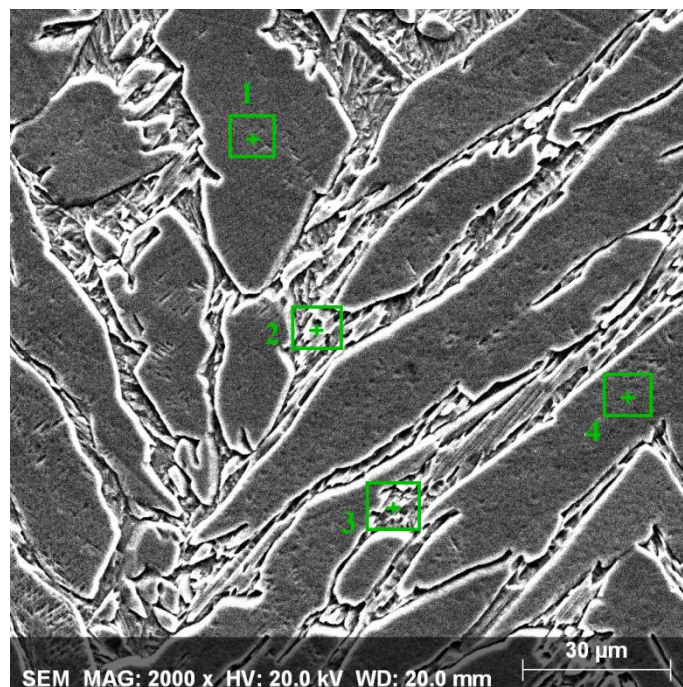


a)

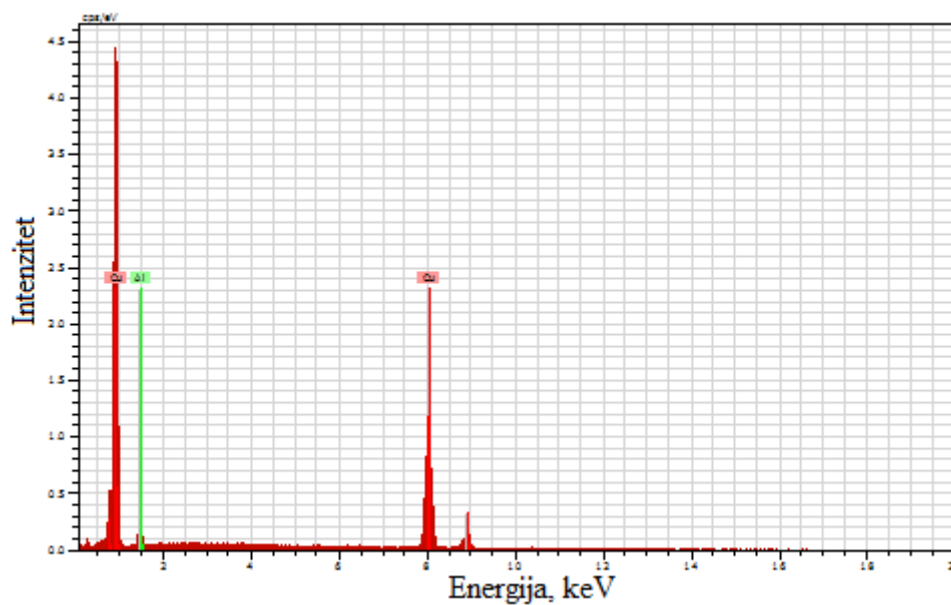


b)

*Slika 50. SEM mikrografije poprečnog presjeka uzorka nakon kaljenja  $K_1$  ( $900\text{ }^\circ\text{C} / 15' / \text{H}_2\text{O}$ ) Cu - 9,1Al legure kod različitih povećanja, pozicija I: a) 1000 X, b) 2000 X*



a)

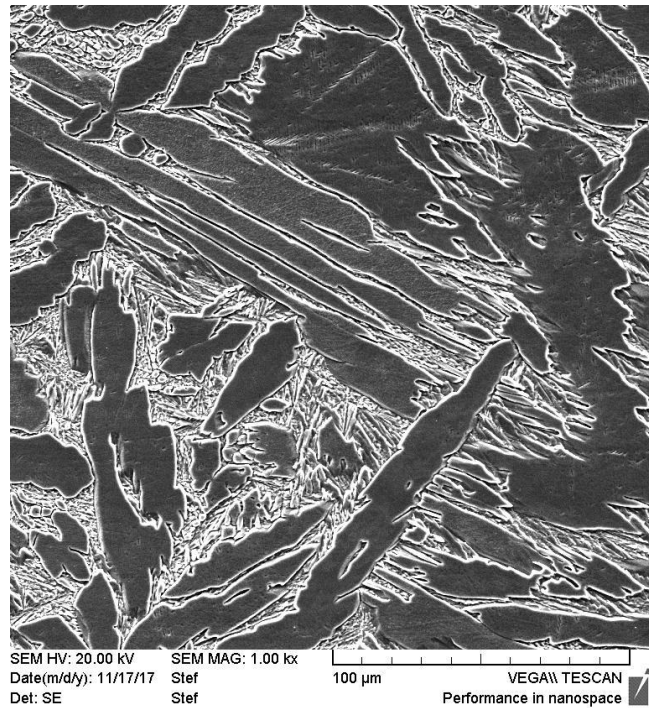


b)

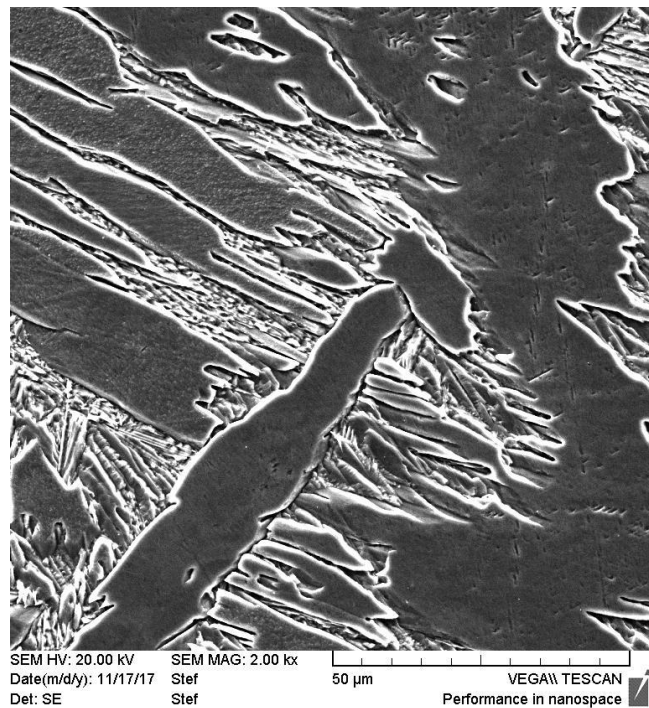
Slika 51. SEM mikrografija kaljenog uzorka  $K_1$  ( $900\text{ }^\circ\text{C} / 15' / \text{H}_2\text{O}$ ) Cu - 9,1Al legure (a) i energetska disperzijski spektar (b) pozicije 2

Tablica 4. Rezultati EDS analize kaljenog uzorka  $K_1$  ( $900\text{ }^\circ\text{C} / 15' / \text{H}_2\text{O}$ ) Cu - 9,1Al legure, mas. % (pozicije označene na slici 51a)

Pozicija	Kemijski sastav, mas. %	
	Cu	Al
1	93,50	6,50
2	92,24	7,76
3	87,07	12,93
4	93,57	6,43

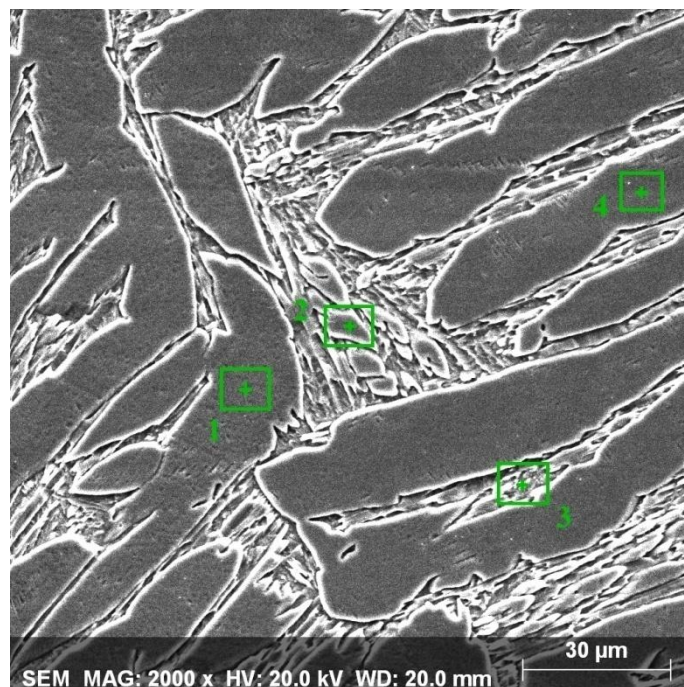


a)

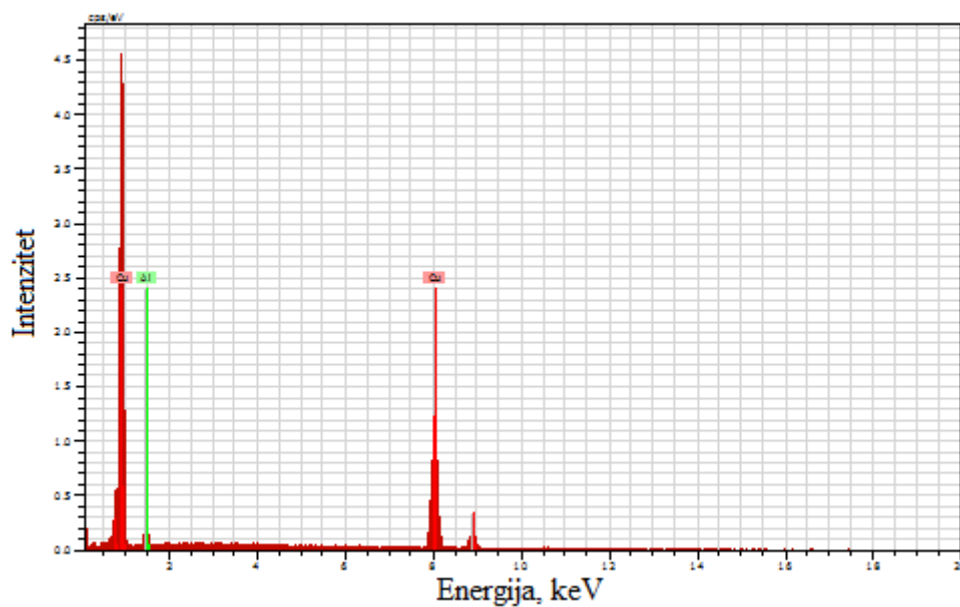


b)

*Slika 52. SEM mikrografije poprečnog presjeka nakon kaljenja  $K_2$  ( $900\text{ }^\circ\text{C} / 30' / \text{H}_2\text{O}$ ) Cu - 9,1Al legure kod različitih povećanja, pozicija 1: a) 1000 X, b) 2000 X*



a)



b)

Slika 53. SEM mikrografija kaljenog uzorka  $K_2$  ( $900\text{ }^\circ\text{C} / 30\text{ '} / \text{H}_2\text{O}$ ) Cu - 9,1Al legure (a) i energetska disperzijski spektar (b) pozicije 2

Tablica 5. Rezultati EDS analize kaljenog uzorka  $K_2$  ( $900\text{ }^\circ\text{C} / 30\text{ '} / \text{H}_2\text{O}$ ) Cu - 9,1Al legure, mas. % (pozicije označene na slici 53a)

Pozicija	Kemijski sastav, mas. %	
	Cu	Al
1	93,23	6,77
2	92,22	7,78
3	93,32	6,68
4	89,82	10,18

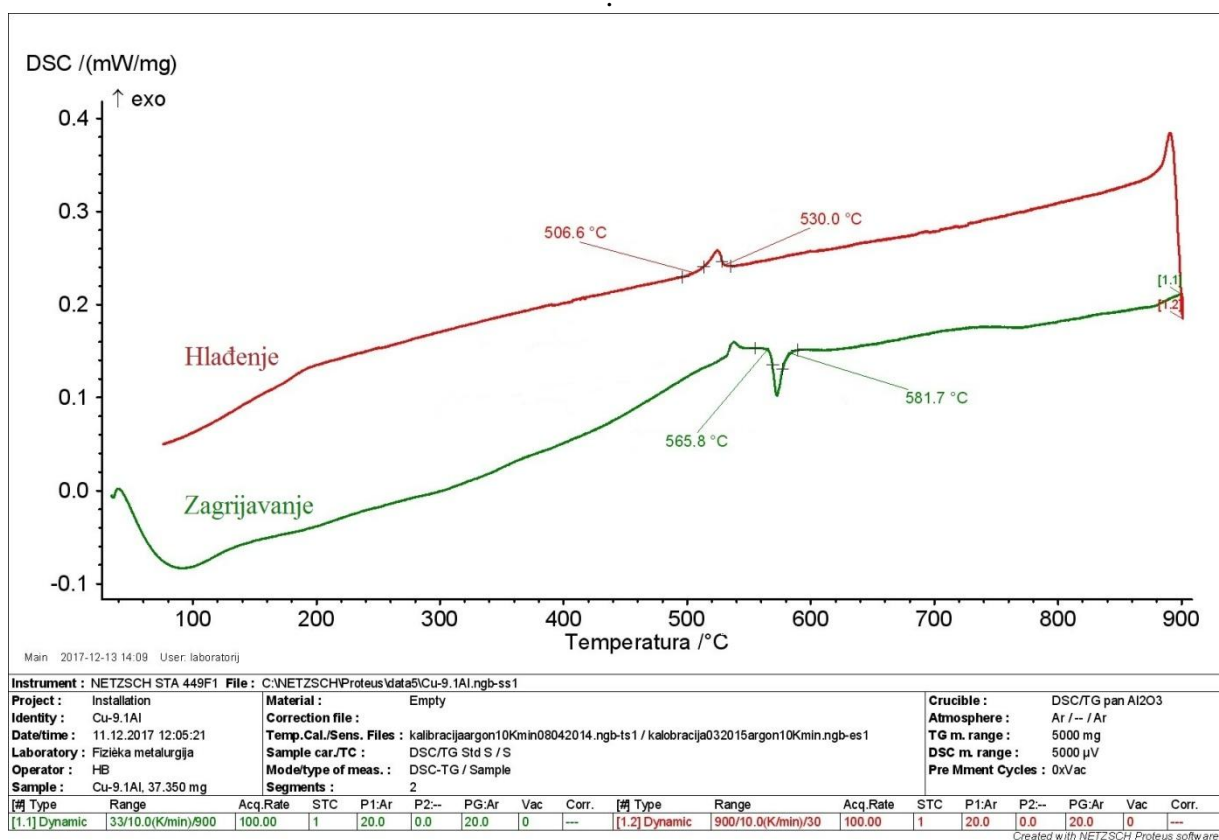
#### 4.1.3. Rezultati diferencijalno pretražne kalorimetrije

DSC analiza prati promjenu toplinskog toka te se kao rezultat dobiva krivulja zagrijavanja i hlađenja. Na dobivenim krivuljama svaka značajnija promjena (pik) može ukazivati na faznu transformaciju ili precipitaciju.

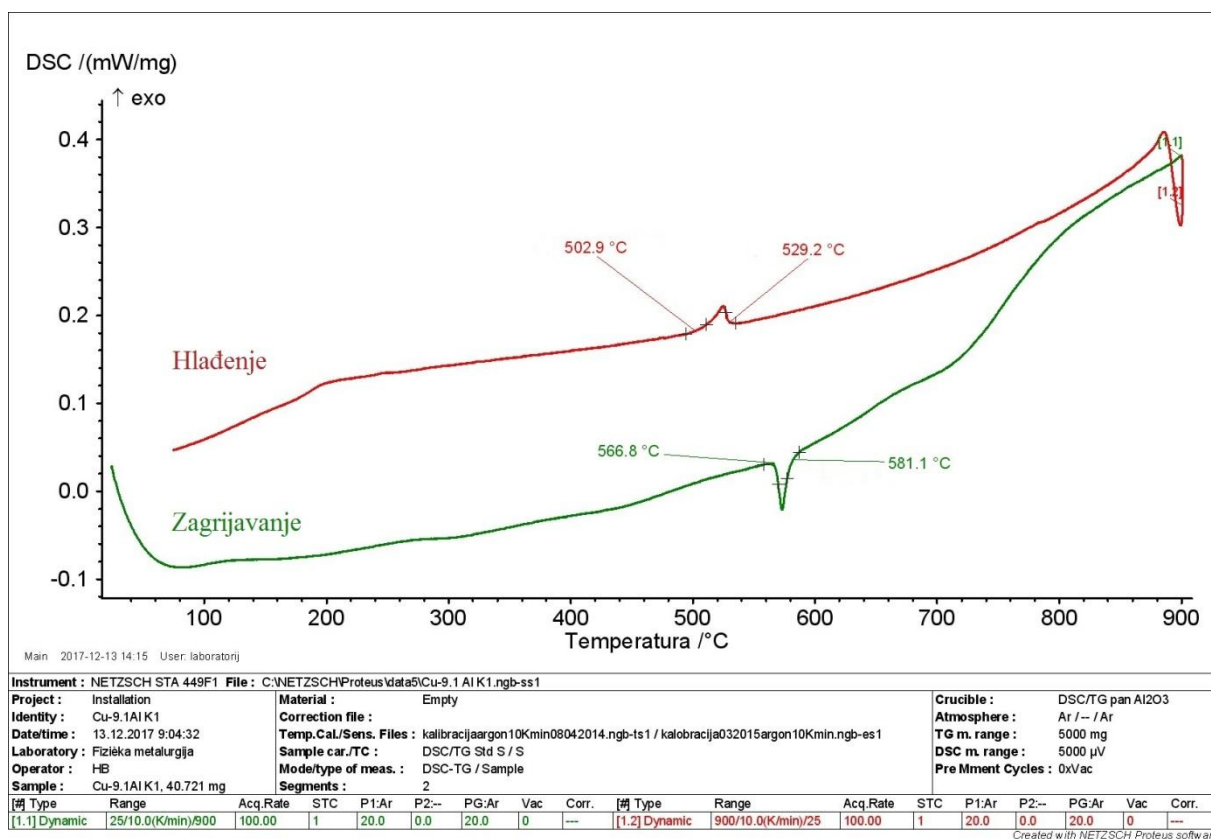
DSC analizom proučavana je Cu - 9,1Al legura, odnosno njezina 3 stanja: lijevano stanje  $L$ , toplinski obrađeno stanje  $K_1$  (900 °C / 15' / H<sub>2</sub>O) i toplinski obrađeno stanje  $K_2$  (900 °C / 30' / H<sub>2</sub>O). Za svako stanje dobivene su krivulje zagrijavanja i hlađenja (slike 54 - 56).

Iz dobivenih rezultata može se vidjeti da kod sva tri navedena stanja dolazi do iste, tj. gotovo identične promjene toplinskog toka na približno istoj temperaturi.

Na slici 54 može se vidjeti kako na krivulji zagrijavanja lijevanog stanja Cu - 9,1Al legure dolazi do prve značajnije promjene toplinskog toka s endotermnim pikom koji započinje na temperaturi 565,8 °C, a završava na temperaturi 581,7 °C. Na krivulji hlađenja može se primijetiti jedna egzotermna promjena s početkom na temperaturi 530 °C i završetkom na temperaturi 506,6 °C.

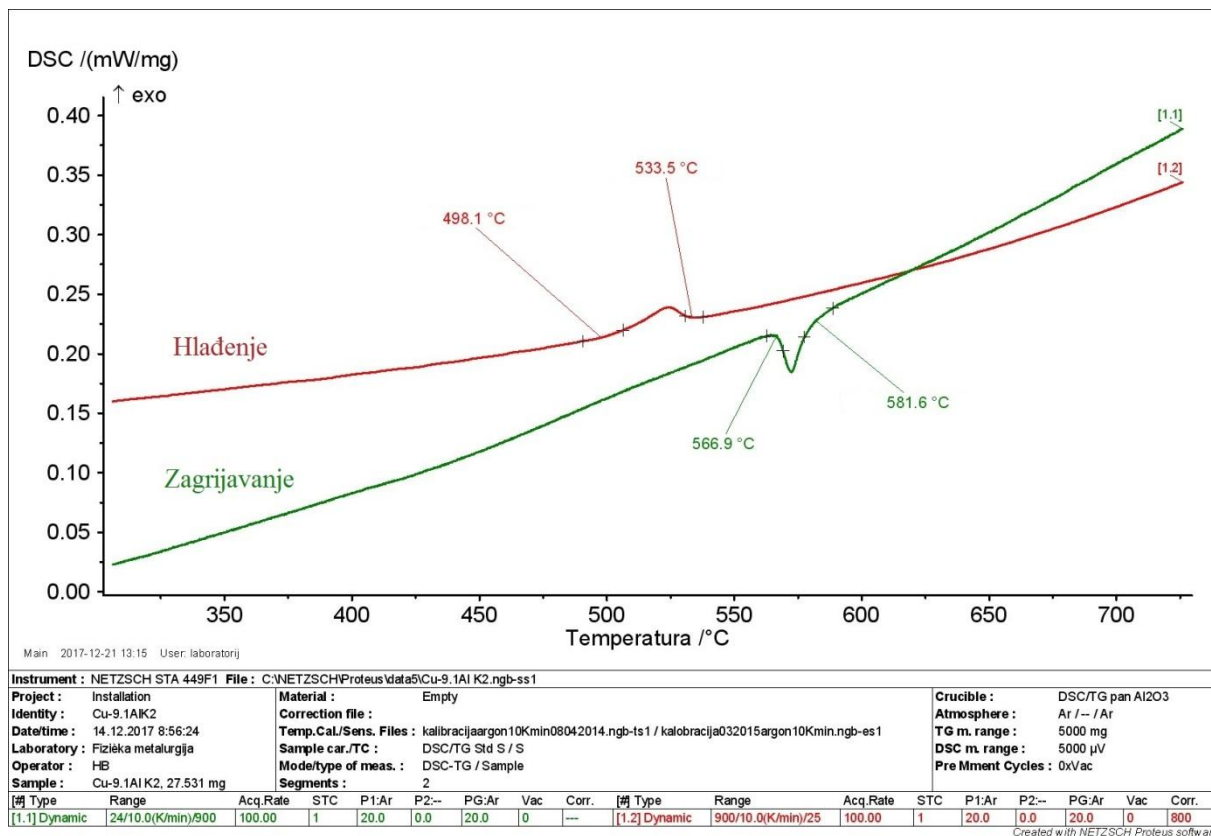


Slika 54. DSC krivulja zagrijavanja i hlađenja lijevanog stanja Cu - 9,1Al legure



Slika 55. DSC krivulja zagrijavanja i hlađenja kaljenog uzorka  $K_1$  ( $900\text{ °C} / 15\text{ '} / \text{H}_2\text{O}$ ) Cu - 9,1Al legure

Na slici 55 može se vidjeti kako na krivulji zagrijavanja toplinski obrađenog stanja  $K_1$  ( $900\text{ °C} / 15\text{ '} / \text{H}_2\text{O}$ ) Cu - 9,1Al legure dolazi do prve značajnije promjene toplinskog toka (endotermni pik) na temperaturi  $566,8\text{ °C}$  te transformacija završava na temperaturi  $581,1\text{ °C}$ . U odnosu na lijevano stanje može se primijetiti kako nema promjena u temperaturama početka i završetka endotermne reakcije. Na krivulji hlađenja može se primijetiti također jedna egzotermna promjena s početkom na temperaturi  $529,2\text{ °C}$  i završetkom na temperaturi  $502,9\text{ °C}$ .



Slika 56. DSC krivulja zagrijavanja i hlađenja kaljenog uzorka  $K_2$  (900 °C / 30' /  $H_2O$ ) Cu - 9,1Al legure

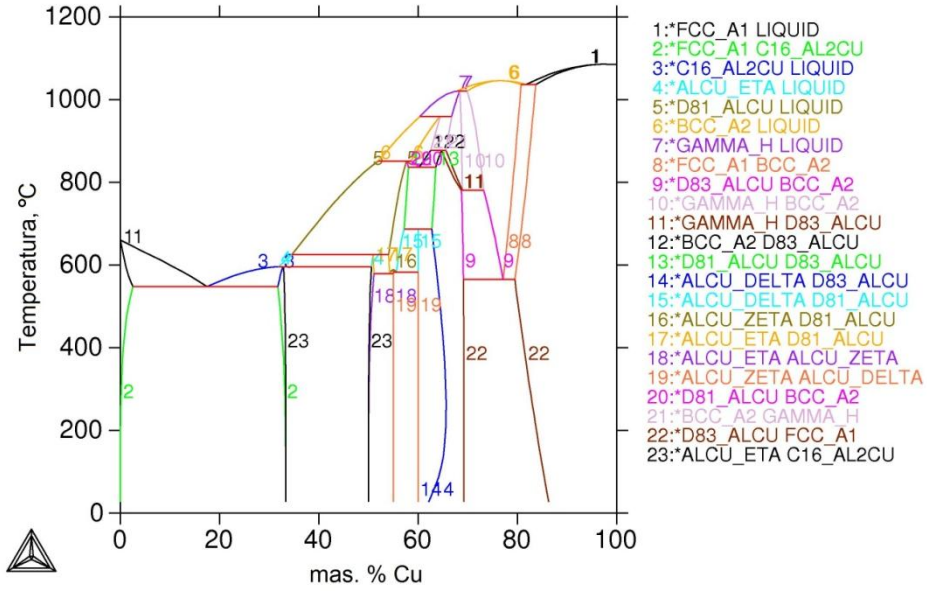
Na slici 56 može se vidjeti kako na krivulji zagrijavanja toplinski obrađenog stanja  $K_2$  (900 °C / 30' /  $H_2O$ ) Cu - 9,1Al legure dolazi do značajnije promjene toplinskog toka (endotermni pik) na temperaturi 566,9 °C te transformacija završava na temperaturi 581,6 °C. Na krivulji hlađenja može se primijetiti jedna značajnija promjena s početkom na temperaturi 533,5 °C i završetkom na temperaturi 498,1 °C (egzotermni pik).

Analizom DSC krivulja dobivenih tijekom zagrijavanja ispitivanih uzoraka može se primijetiti odvijanje endotermne reakcije kod iste temperature što vjerojatno predstavlja  $\alpha \rightarrow \beta$  transformaciju. Nasuprot tome, na DSC krivuljama hlađenja nastaje egzotermni pik na svim uzorcima na približno istoj temperaturi što vjerojatno predstavlja  $\beta \rightarrow \alpha$  transformaciju.

Na slici 57a prikazan je izračun faznog dijagrama za binarnu leguru Cu - Al u ravnotežnim uvjetima s pripadajućim fazama koji je dobiven pomoću računalnog softvera Thermo - Calc te je također na slici 57b prikazan dio faznog dijagrama u području do 15 % Al. Prikazan je izračun svih teorijskih faza koje se mogu javiti za binarni sastav Cu - Al prema izračunu minimalne Gibbsove energije (slika 57a). Ovdje se može posebno istaknuti dio FCC A1 koji predstavlja  $\alpha$  - fazu i dio BCC A2D83 koji predstavlja  $\beta$  - fazu. Analizom vertikalnog presjeka (slika 57b) za istraživani sastav Cu - 9,1Al legure može se vidjeti da na temperaturi iznad 600 °C postoji dvofazno  $\alpha + \beta$  područje. Pri tom BCC A2 predstavlja visokotemperaturnu  $\beta$  - fazu. Na sobnoj temperaturi prema slici 57b isto postoji dvofazna mikrostruktura koja se sastoji od  $\beta$  - faze (D83 AlCu - niskotemperaturna) i  $\alpha$  - faze.

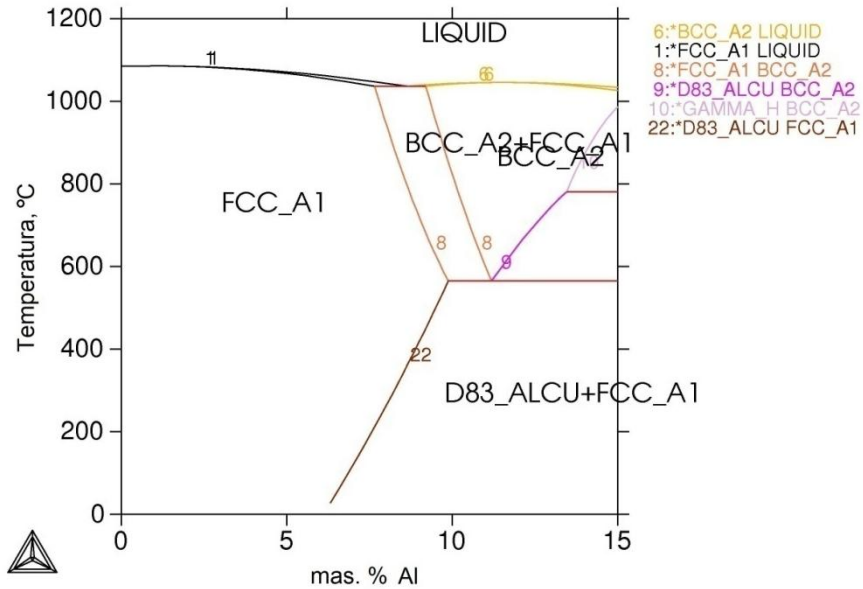


THERMO-CALC (2017.12.13:13.45) :  
 DATABASE:TCBIN  
 P=1E5, N=1



a)

THERMO-CALC (2017.12.13:14.02) :  
 DATABASE:TCBIN  
 P=1E5, N=1



b)

Slika 57. Izračun faznog dijagrama binarne legure Cu - Al (a) i vertikalni presjek u području bogatom bakrom za leguru Cu - Al (b)

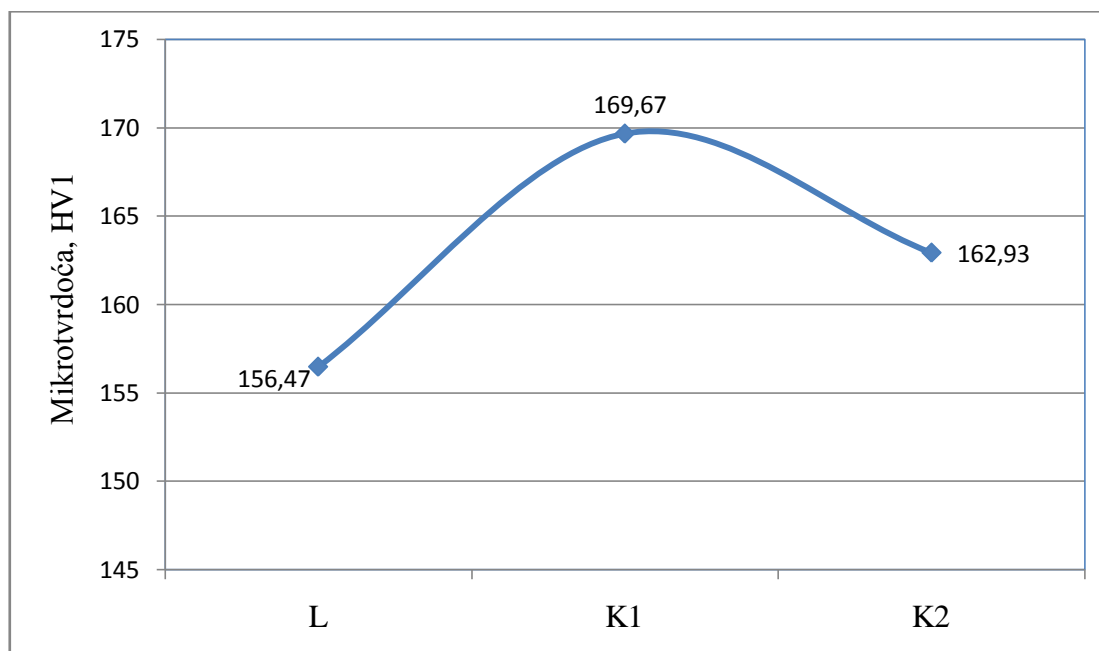
#### 4.2. Utjecaj toplinske obrade na mikrotvrdoću Cu - Al legure

Rezultati ispitivanja mikrotvrdoće metodom po Vickersu dobiveni su za 3 stanja Cu - 9,1Al legure: lijevano stanje  $L$ , kaljeno stanje  $K_1$  ( $900\text{ }^\circ\text{C} / 15' / \text{H}_2\text{O}$ ) i kaljeno stanje,  $K_2$  ( $900\text{ }^\circ\text{C} / 30' / \text{H}_2\text{O}$ ), tablica 6.

Tablica 6. Rezultati mjerenja mikrotvrdoće, HV1

Uzorak	Izmjerena mikrotvrdoća, HV1	Srednja vrijednost mikrotvrdoće, HV1
Lijeivano stanje, $L$	157,2	156,47
	156,6	
	155,6	
Kaljeno stanje, $K_1$ ( $900\text{ }^\circ\text{C} / 15' / \text{H}_2\text{O}$ )	169,5	169,67
	169,5	
	170,0	
Kaljeno stanje, $K_2$ ( $900\text{ }^\circ\text{C} / 30' / \text{H}_2\text{O}$ )	162,4	162,93
	163,0	
	163,4	

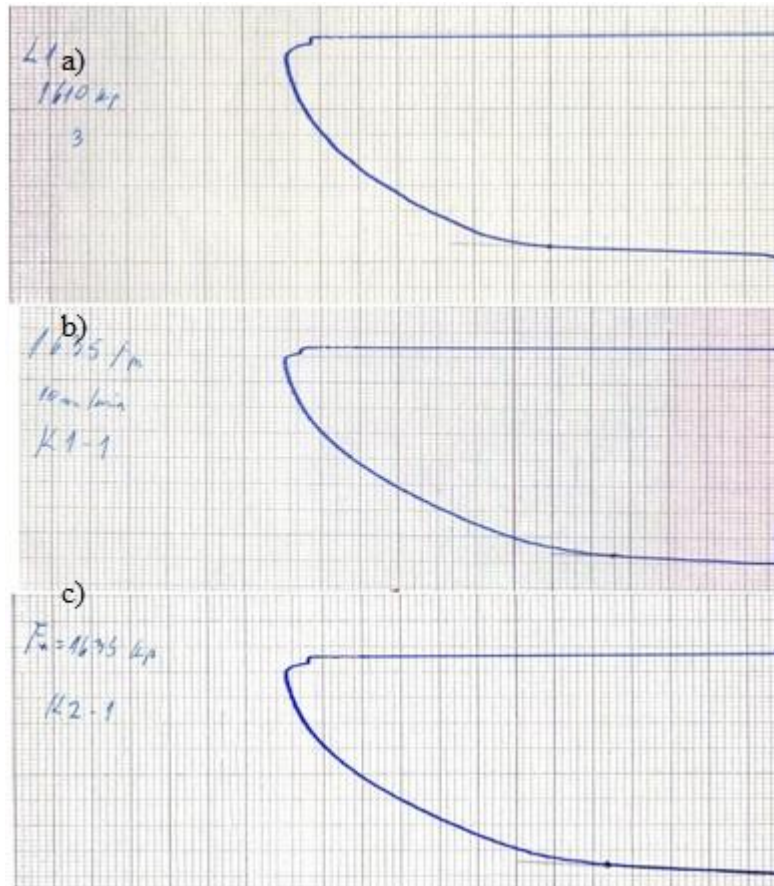
Iz tablice 6 i slike 58 može se primijetiti kako lijevano stanje ima najnižu mikrotvrdoću čija srednja vrijednost iznosi 156,47 HV1 dok najvišu vrijednost mikrotvrdoće ima kaljeno stanje  $K_1$  čija srednja vrijednost iznosi 169,67 HV1. Također se može primijetiti kako kaljeno stanje  $K_2$  ima nešto nižu vrijednost mikrotvrdoće u odnosu na kaljeno stanje  $K_1$ . Međutim, razlike u mikrotvrdoći između navedenih toplinski obrađenih stanja se nalaze u okvirima uobičajenog rasipanja mjerenja stoga se može reći da su razlike u mikrotvrdoći između navedenih neznatne.



Slika 58. Ovisnost mikrotvrdoće Cu - 9,1Al legure o toplinskoj obradi:  $L$  (Lijeivano stanje),  $K_1$  ( $900\text{ }^\circ\text{C} / 15' / \text{H}_2\text{O}$ ),  $K_2$  ( $900\text{ }^\circ\text{C} / 30' / \text{H}_2\text{O}$ )

### 4.3. Utjecaj toplinske obrade na mehanička svojstva Cu - Al legure

Utjecaj toplinske obrade na mehanička svojstva Cu - 9,1Al legure je određen statičko vlačnim pokusom. Nakon završetka statičko vlačnog pokusa dobiveni su grafički ocrtni dijagrami sila - produljenje za svaki uzorak (slika 59).



Slika 59. Dijagrami sila - produljenje dobivenih statičko vlačnim pokusom:  
a) lijevano stanje L, b) kaljeno stanje  $K_1$  ( $900\text{ }^{\circ}\text{C} / 15' / \text{H}_2\text{O}$ ),  
c) kaljeno stanje  $K_2$  ( $900\text{ }^{\circ}\text{C} / 30' / \text{H}_2\text{O}$ )

Rezultati mehaničkog ispitivanja dobiveni su za 3 stanja Cu - 9,1Al legure: lijevano stanje L, kaljeno stanje  $K_1$  ( $900\text{ }^{\circ}\text{C} / 15' / \text{H}_2\text{O}$ ) i kaljeno stanje  $K_2$  ( $900\text{ }^{\circ}\text{C} / 30' / \text{H}_2\text{O}$ ).

Tablice 7 - 9 uključuju vrijednosti izmjerenih promjera epruveta prije i nakon ispitivanja ( $d_0$  i  $d_1$ ), vrijednosti izmjerenih duljina epruveta prije i nakon ispitivanja ( $l_0$  i  $l_1$ ), vrijednosti poprečnih presjeka prije i nakon ispitivanja ( $S_0$  i  $S_1$ ) te vrijednost sile ( $F_m$ ) za kidanje.

Pomoću navedenih izmjerenih vrijednosti dobivene su vrijednosti vlačne čvrstoće ( $R_m$ ), procijenjene granice razvlačenja ( $R_p$ ), istežanja ( $A$ ) i kontrakcije ( $Z$ ). Kao konačne vrijednosti, koje se zatim uspoređuju, navedene su srednje vrijednosti svih pojedinačnih mjerenja.

Vrijednosti mehaničkih svojstava su izračunate iz slijedećih jednadžbi:

Granica razvlačenja:

$$R_p = \frac{F_p}{S_0} \text{ [MPa]}$$

Vlačna čvrstoća:

$$R_m = \frac{F_m}{S_0} \text{ [MPa]}$$

Istezanje:

$$A = \frac{l_1 - l_0}{l_0} \text{ [%]}$$

Kontrakcija:

$$Z = \frac{S_0 - S_1}{S_0} \text{ [%]}$$

Tablica 7. Rezultati ispitivanja mehaničkih svojstava lijevanog stanja Cu - 9,1Al legure

Uzorak	$d_0$ mm	$d_1$ mm	$l_0$ mm	$l_1$ mm	$S_0$ mm <sup>2</sup>	$S_1$ mm <sup>2</sup>	$F_m$ N	$R_m$ MPa	$F_p$ N	$R_p$ MPa	A %	Z %
L - 1	5,99	4,20	56,69	74,76	28,166	13,847	15794,1	560,753	42820,65	1520,30	31,875	50,836
L - 2	5,96	4,05	55,79	74,7	27,884	12,876	15794,1	566,412	42379,20	1519,81	33,895	53,824
L - 3	6,02	4,35	56,06	73,53	28,449	14,854	15794,1	555,178	42379,20	1489,67	31,163	47,786
Sr. vri.	5,99	4,20	56,18	74,33	28,166	13,859	15794,1	560,781	42526,35	1509,93	32,311	50,815

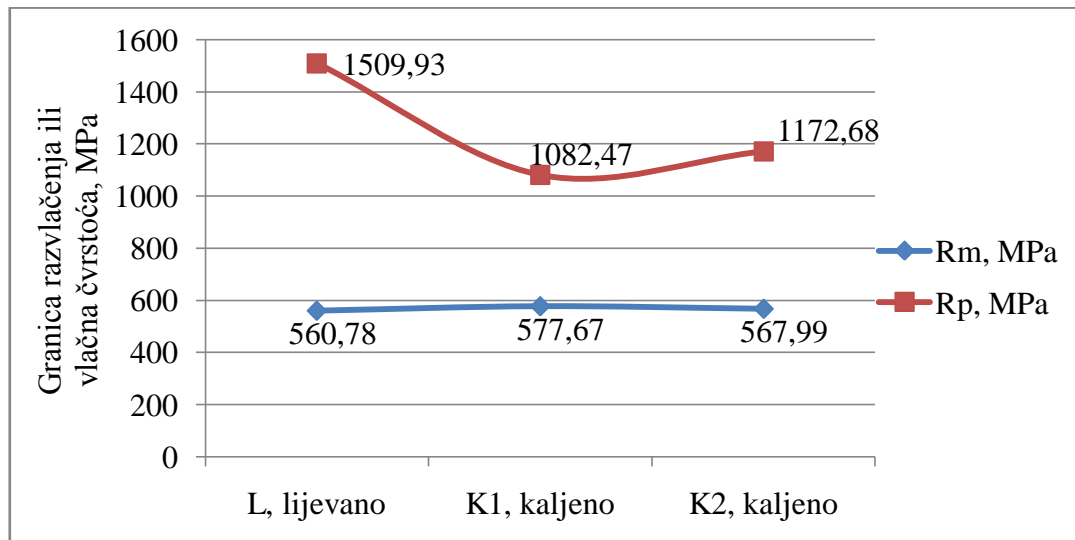
Tablica 8. Rezultati ispitivanja mehaničkih svojstava kaljenog uzorka  $K_1$  (900 °C / 15 ' / H<sub>2</sub>O) Cu - 9,1Al legure

Uzorak	$d_0$ mm	$d_1$ mm	$l_0$ mm	$l_1$ mm	$S_0$ mm <sup>2</sup>	$S_1$ mm <sup>2</sup>	$F_m$ N	$R_m$ MPa	$F_p$ N	$R_p$ MPa	A %	Z %
$K_1$ - 1	6,01	4,36	55,06	73,10	28,354	14,923	16039,4	565,677	31401,81	1107,48	32,764	47,371
$K_1$ - 2	5,97	4,70	56,13	70,63	27,978	17,341	16137,5	576,789	28694,25	1025,60	25,833	38,021
$K_1$ - 3	5,90	4,07	56,12	73,91	27,326	13,003	16137,5	590,556	30450,24	1114,34	31,670	52,413
Sr. vri.	5,96	4,38	55,77	72,55	27,886	15,089	16104,8	577,674	30182,10	1082,47	30,100	45,935

Tablica 9. Rezultati ispitivanja mehaničkih svojstava kaljenog uzorka  $K_2$  (900 °C / 30 ' / H<sub>2</sub>O) Cu - 9,1Al legure

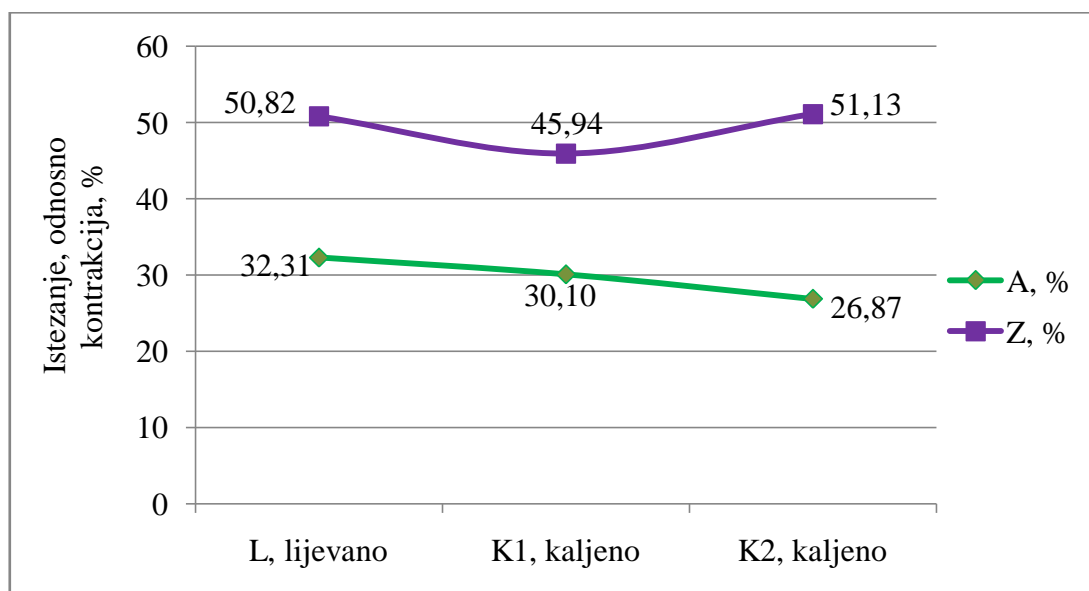
Uzorak	$d_0$ mm	$d_1$ mm	$l_0$ mm	$l_1$ mm	$S_0$ mm <sup>2</sup>	$S_1$ mm <sup>2</sup>	$F_m$ N	$R_m$ MPa	$F_p$ N	$R_p$ MPa	A %	Z %
$K_2$ - 1	6,02	4,13	56,57	73,40	28,449	13,390	16039,4	563,799	33304,95	1170,70	29,751	52,934
$K_2$ - 2	6,01	4,36	56,37	69,76	28,354	14,923	16039,4	565,676	35208,09	1241,72	23,754	47,371
$K_2$ - 3	6,00	4,11	56,49	71,80	28,260	13,230	16235,6	574,506	31244,85	1105,62	27,102	53,078
Sr. vri.	6,01	4,20	56,48	71,65	28,354	13,858	16104,8	567,994	33252,63	1172,68	26,869	51,128

Na slici 60 može se vidjeti utjecaj toplinske obrade na granicu razvlačenja ( $R_p$ ) i vlačnu čvrstoću ( $R_m$ ). Analizom slike 60 može se uočiti da toplinska obrada neznatno utječe na vlačnu čvrstoću (vrijednosti od 560 do 577 MPa). Nasuprot tome, granica razvlačenja pokazuje znatan pad nakon toplinske obrade. U lijevanom stanju granica razvlačenja je iznosila 1509,9 MPa, dok nakon toplinske obrade pada na 1082,47 MPa, odnosno 1172,68 MPa.



Slika 60. Ovisnost vlačne čvrstoće ( $R_m$ ) i granice razvlačenja ( $R_p$ ) o toplinskoj obradi Cu - 9,1Al legure

Na slici 61 može se vidjeti utjecaj toplinske obrade na istezanje ( $A$ ) i kontrakciju ( $Z$ ). Najveće istezanje zabilježeno je kod lijevanog stanja  $L$  (32,31 %) te opada u slučajevima toplinski obrađenih stanja  $K_1$  i  $K_2$  (30,10 % i 26,87 %). Što se tiče kontrakcije može se prvo primijetiti pad kod kaljenog stanja  $K_1$  (45,94 %) u odnosu na lijevano stanje  $L$  (50,82 %), zatim porast za kaljeno stanje  $K_2$  (51,13 %) gdje je zabilježen najveći iznos kontrakcije. Navedene promjene u iznosu kontrakcije podudaraju se s promjenom vrijednosti granice razvlačenja.



Slika 61. Ovisnost istezanja ( $A$ ) i kontrakcije ( $Z$ ) o toplinskoj obradi Cu - 9,1Al legure

## 5. ZAKLJUČAK

Nakon provedenih ispitivanja utjecaja žarenja na svojstva kontinuirano lijevane Cu - 9,1Al legure može se zaključiti slijedeće:

- Optičkom i pretražnom elektronskom mikroskopijom utvrđeno je postojanje dvofazne  $\alpha + \beta$  mikrostrukture koja se zadržava i nakon toplinske obrade iako dolazi do određene mjestimične promjene morfologije  $\alpha$  - faze (igličasti oblik) što ovisi o brzini hlađenja.
- Detaljnijom analizom EDS rezultata potvrđeno je da je vertikalnim kontinuiranim lijevanjem uspješno proizveden štap ( $\phi$  8 mm) s homogenom mikrostrukturom.
- Analizom DSC krivulja dobivenih tijekom zagrijavanja ispitivanih uzoraka uočeno je odvijanje endotermne reakcije kod približno iste temperature (566 - 581 °C) što vjerojatno predstavlja  $\alpha \rightarrow \beta$  transformaciju. Nasuprot tome, na DSC krivuljama hlađenja nastaje egzotermni pik na svim uzorcima na približno istoj temperaturi (498 - 533 °C) što vjerojatno predstavlja  $\beta \rightarrow \alpha$  transformaciju.
- Postojanje dvofazne  $\alpha + \beta$  mikrostrukture (iznad i ispod 600 °C) za istraživani sastav Cu - Al legure potvrđeno je pomoću faznog dijagrama dobivenog proračunom programskog paketa Thermo - Calc.
- Razlike u mikrotvrdoći između lijevanog (156,47 HV1) i toplinski obrađenih stanja (169,67 HV1 i 162,93 HV1) mogu se smatrati u okvirima uobičajenog rasipanja mjerenja pa se može pretpostaviti da su razlike u mikrotvrdoći neznatne.
- Mehanička ispitivanja su pokazala da toplinska obrada neznatno utječe na vlačnu čvrstoću. Nasuprot tome, granica razvlačenja pokazuje znatan pad nakon toplinske obrade kaljenja. Istezanje lagano opada u slučajevima toplinski obrađenih stanja dok se promjene u iznosu kontrakcije podudaraju s promjenom vrijednosti granice razvlačenja.

## 6. LITERATURA

- [1] W. M. Huang, Z. Ding, C. C. Wang, J. Wei, Y. Zhao, H. Purnawali, Shape Memory Materials, *Materials Today* **13** (2010), 54 - 61, <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1369702110701280> (1.11.2017).
- [2] C. LExcellent, Shape - memory Alloys Handbook, John Wiley&Sons Inc., Hobogen, 2013, 11 - 47.
- [3] K. Andrianesis, Y. Koveos, G. Nikolakopoulos, A. Tzes, Experimental Study of a Shape Memory Alloy Actuation System for a Novel Prosthetic Hand, University of Patras, Greece, [https://www.researchgate.net/publication/221905642\\_Experimental\\_Study\\_of\\_a\\_Shape\\_Memory\\_Alloy\\_Actuation\\_System\\_for\\_a\\_Novel\\_Prosthetic\\_Hand](https://www.researchgate.net/publication/221905642_Experimental_Study_of_a_Shape_Memory_Alloy_Actuation_System_for_a_Novel_Prosthetic_Hand) (1.11.2017).
- [4] <https://www.thoughtco.com/copper-facts-chemical-and-physical-properties-606521> (29.11.2017).
- [5] <https://www.thoughtco.com/aluminum-or-aluminium-facts-606496> (3.12.2017).
- [6] Z. Lenhard, Metalurgija obojenih metala II, Metalurški fakultet Sisak, Sisak, 2008, <https://www.simet.unizg.hr/hr/nastava/predavanja/diplomski-sveucilisni-studij-metalurgija/1-godina-diplomskog-studija/metalurgija-obojenih-metala-ii/view> (2.12.2017).
- [7] <http://www.lemetco.de/index.php/aluminium-58.html> (3.12.2017).
- [8] [https://www.researchgate.net/figure/282539567\\_fig1\\_Fig-1-Phase-diagram-of-Al-Cu-binary-system-Xia-et-al-2008-Sujin-et-al-2014](https://www.researchgate.net/figure/282539567_fig1_Fig-1-Phase-diagram-of-Al-Cu-binary-system-Xia-et-al-2008-Sujin-et-al-2014) (3.12.2017).
- [9] [https://www.tf.uni-kiel.de/matwis/amat/iss/kap\\_8/illustr/i8\\_2\\_1.html](https://www.tf.uni-kiel.de/matwis/amat/iss/kap_8/illustr/i8_2_1.html) (3.12.2017).
- [10] [http://mutuslab.cs.uwindsor.ca/schurko/introphyschem/lectures/240\\_119\\_supp.pdf](http://mutuslab.cs.uwindsor.ca/schurko/introphyschem/lectures/240_119_supp.pdf) (4. 12. 2017).
- [11] Napredni Shape - memory CuZnAl materijali za multifunkcionalnu primenu, Institut za rudarstvo i metalurgiju, Bor, 2011, <http://www.irmbor.co.rs/images/projekti/OI172037/tr1y2011p172037.pdf> (29.11.2017).
- [12] A. Landlein, S. Kelch, Shape - Memory Effect, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **41** (2002), 2034 - 2057, <http://wwwcourses.sens.buffalo.edu/ce435/Landlein02.pdf> (29.11.2017).
- [13] <http://www.memry.com/nitinol-iq/> (29.11.2017).
- [14] I. Ivanić, M. Gojić, S. Kožuh, Slitine s prisjetljivosti oblika (I. dio): najznačajnija svojstva, *Kemija u industriji* **63** (2014) 9 - 10, 323 - 239.
- [15] <http://smart.tamu.edu/overview/smaintro/detailed/detailed.html> (29.11.2017).
- [16] <http://www.samaterials.com/37-nitinol> (29.11.2017).
- [17] O. M. Akselsen, Joining of Shape Memory Alloys, SINTEF Materials and Chemistry, Norway, [https://www.researchgate.net/publication/221905640\\_Joining\\_of\\_Shape\\_Memory\\_Alloys](https://www.researchgate.net/publication/221905640_Joining_of_Shape_Memory_Alloys) (29.11.2017).
- [18] J. Zurbitu, S. Kustov, A. Zabaleta, E. Cesari, J. Aurrekoetxea, Thermo - Mechanical Behaviour of NiTi at Impact, Mondragon, Spain, [https://www.researchgate.net/publication/221909556\\_Thermo-Mechanical\\_Behaviour\\_of\\_NiTi\\_at\\_Impact](https://www.researchgate.net/publication/221909556_Thermo-Mechanical_Behaviour_of_NiTi_at_Impact) (7. 11.2017).
- [19] D. C. Lagoudas, Shape Memory Alloys Modeling and Engineering Applications, Springer, Texas, USA, 2008.
- [20] N. Kuwano, Y. Tomokiyo, C. Kinoshita, T. Eguchi, Study of Annealing Effects on Cold-Worked  $\alpha$  Phase of Cu-Al Alloys, [https://www.jstage.jst.go.jp/article/matertrans1960/15/5/15\\_5\\_338/pdf](https://www.jstage.jst.go.jp/article/matertrans1960/15/5/15_5_338/pdf) (25.10.2017).
- [21] 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), 1582 - 1592.
- [22] <http://www.cfps.mpg.de/2649727/magnetic-shape-memory-alloys> (29.11.2017).
- [23] <http://proleksis.lzmk.hr/35631/> (10.01.2018).

- [24] A. Hubert, N. Calchand, Y. Le Gorrec, J. Y. Gauthier, Magnetic Shape Memory Alloys as Smart Materials for Micro - Positioning Devices, Advanced Electromagnetics Symposium, AES'12., Telecom Paristech, Paris, France, 2012, 1 - 10,  
[https://www.researchgate.net/publication/264193220\\_Magnetic\\_Shape\\_Memory\\_Alloys\\_as\\_smart\\_materials\\_for\\_micro-positioning\\_devices](https://www.researchgate.net/publication/264193220_Magnetic_Shape_Memory_Alloys_as_smart_materials_for_micro-positioning_devices) (5.12.2017).
- [25] [https://en.wikipedia.org/wiki/Magnetic\\_shape-memory\\_alloy](https://en.wikipedia.org/wiki/Magnetic_shape-memory_alloy) (29.11.2017).
- [26] L. G. Machado, M. A. Savi, Medical Applications of Shape - Memory Alloys, Brazilian Journal of Medical and Biological Research **36** (2003), 683 - 691,  
<http://www.scielo.br/pdf/bjmb/v36n6/4720.pdf> (29.11.2017).
- [27] <http://aibolita.com/uploads/posts/2015-03/46q-116.jpg> (29.11.2017).
- [28] [https://apps.childrenshospital.org/clinical/mml/viewBLOB.cfm?MEDIA\\_ID=1885](https://apps.childrenshospital.org/clinical/mml/viewBLOB.cfm?MEDIA_ID=1885) (2.12.2017).
- [29] [https://img.webmd.com/dtmcms/live/webmd/consumer\\_assets/site\\_images/media/medical/hw/h9991269\\_001.jpg](https://img.webmd.com/dtmcms/live/webmd/consumer_assets/site_images/media/medical/hw/h9991269_001.jpg) (29.11.2017).
- [30] [https://en.wikipedia.org/wiki/Shape-memory\\_alloy](https://en.wikipedia.org/wiki/Shape-memory_alloy) (29.11.2017).
- [31] M. H. Wu, L. M. Schetky, Industrial Applications for Shape Memory Alloys, Proceedings of the International Conference on Shape Memory and Superelastic Technologies, Pacific Grove, California, 2000, 171 - 182,  
[http://www.memry.com/sites/default/files/documents/Nitinol\\_Industrial\\_Applications\\_SMST00.pdf](http://www.memry.com/sites/default/files/documents/Nitinol_Industrial_Applications_SMST00.pdf) (29.11.2017).
- [32] D. Stoeckel, Shape Memory Actuators for Automotive Applications, Materials&Design **11** (1990) 6, 302 - 307,  
<https://www.nitinol.com/wp-content/uploads/2012/01/069.pdf> (29.11.2017).
- [33] J. M. Jani, M. Leary, A. Subic, Shape Memory Alloys in Automotive Applications, Applied Mechanics and Materials **663** (2014), 248 - 253,  
[https://www.researchgate.net/profile/Jaronie\\_Mohd\\_Jani/publication/271851498\\_Shape\\_Memory\\_Alloys\\_in\\_Automotive\\_Applications/links/54d50cfd0cf246475806d7e9/Shape-Memory-Alloys-in-Automotive-Applications](https://www.researchgate.net/profile/Jaronie_Mohd_Jani/publication/271851498_Shape_Memory_Alloys_in_Automotive_Applications/links/54d50cfd0cf246475806d7e9/Shape-Memory-Alloys-in-Automotive-Applications) (29.11.2017).
- [34] [http://www.grimas.hu/wp-content/uploads/2014/03/COMPRESSION\\_MOUNTING.pdf](http://www.grimas.hu/wp-content/uploads/2014/03/COMPRESSION_MOUNTING.pdf) (18.12.2017).
- [35] <http://www.tcontrol.ro/Content/prospecte/MountingBrochure.pdf> (18.12.2017).
- [36] [https://serc.carleton.edu/research\\_education/geochemsheets/techniques/SEM.html](https://serc.carleton.edu/research_education/geochemsheets/techniques/SEM.html) (19.12.2017).
- [37] <http://www.ispitivanje.com/smjernice-za-ispitivanje-tvrdoce/> (20.12.2017).
- [38] <http://proizvodno-strojarstvo.blogspot.hr/2011/07/vickersova-metoda-ispitivanja-tvrdoce.html> (20.12.2017).
- [39] I. Cenoz, M. Gutierrez, Phase Transformations in Cu - Al Alloy, Metal Science and Heat Treatment **53** (2011) 5/6, 265 - 269.
- [40] I. Cenoz, Metallography of Aluminium Bronze Alloy as Cast in Permanent Iron Die, Association of Metallurgical Engineers of Serbia AMES MJoM **16** (2010) 2, 115 - 122.



## 7. ŽIVOTOPIS

### Osobni podaci:

**Ime i prezime:** Vlado Džomba

**Datum i mjesto rođenja:** 09. 03. 1992., Banja Luka, Bosna i Hercegovina

**Adresa:** Branitelja Sunje 52, 44210 Sunja

**e-mail:** [vladodzomba@gmail.com](mailto:vladodzomba@gmail.com)

### Obrazovanje:

- 1999. - 2007. Osnovna škola Sunja
- 2007. - 2011. Tehnička škola Sisak
- 2011. - 2015. Sveučilište u Zagrebu Metalurški fakultet, preddiplomski sveučilišni studij Metalurgija
- 2015. - 2018. Sveučilište u Zagrebu Metalurški fakultet, diplomski sveučilišni studij Metalurgija, modul Inženjerski metalni materijali

### Vještine:

- Odlično poznavanje rada na računalu: programski jezik „C“, MS Office paket, „AutoCAD“, „CATIA“, „Solidworks“, „Procast“, „3ds Max Autodesk“
- Strani jezici: engleski jezik - dobro poznavanje u govoru i pisanju

### Projekti:

- Koautor znanstvenog rada prezentiranog u okviru znanstveno - sportskih susreta tehnoloških fakulteta RH 2017. godine

### Hobi:

- Crtanje, 3D modeliranje, projektiranje, animiranje trodimenzionalnih virtualnih objekata pomoću računalnih softvera