

# Mikrostrukturna analiza Cu-Al-Mn-(Ti) traka s efektom prisjetljivosti oblika

---

**Pranjić, Josip**

**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:115:583022>

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

*Download date / Datum preuzimanja:* **2024-07-23**



SVEUČILIŠTE U ZAGREBU  
METALURŠKI FAKULTET  
UNIVERSITY OF ZAGREB  
FACULTY OF METALLURGY

*Repository / Repozitorij:*

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



SVEUČILIŠTE U ZAGREBU  
METALURŠKI FAKULTET

Josip Pranjić

DIPLOMSKI RAD

Sisak, ožujak 2018.

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU  
METALURŠKI FAKULTET

Josip Pranjić

MIKROSTRUKTURNA ANALIZA Cu-Al-Mn-(Ti)  
TRAKA S EFEKTOM PRISJETLJIVOSTI OBLIKA

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.prof.dr.sc. Tamara Holjevac Grgurić

Zamjenski član: izv.prof.dr.sc. Zoran Glavaš

Sisak, ožujak 2018.

IME: JOSIP  
PREZIME: PRANJIĆ  
MATIČNI  
BROJ: M-44/15

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:

Mikrostrukturna analiza Cu-Al-Mn-(Ti) traka s efektom prisjetljivosti oblika

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

Sisak, 23. 3. 2018.

  
(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.*

*Zahvaljujem se svojoj obitelji, posebice majci na ogromnoj podršci tijekom studiranja i života. Hvala ti što si vjerovala u mene u trenucima kada mi se činilo da nema izlaza tvoja mudrost i nadasve pozitivan stav pomogli su mi premostiti ponekad nezamislive prepreke. Također se želim zahvaliti svojim prijateljima koje sam upoznao tokom studija koji su mi učinili ovaj period nezaboravnim i prekrasnim iskustvom. Zahvaljujem se svom mentoru, izv. prof. dr. sc. Stjepanu Kožuhu na ogromnom strpljenju, savjetima, trudu i nadasve uloženom vremenu pri izradi diplomskog rada.*

## SAŽETAK

### **Mikrostrukturna analiza Cu-Al-Mn-(Ti) traka s efektom prisjetljivosti oblika**

U ovom radu provedena je mikrostrukturna analiza Cu-Al-Mn i Cu-Al-Mn-Ti legure s prisjetljivosti oblika. Ispitivanje se provodilo na uzorcima u lijevanom i kaljenom stanju. Istraživane legure su proizvedene "melt spinning" postupkom. Nakon lijevanja provedena je toplinska obrada dobivenih traka. Toplinska obrada se sastojala od žarenja na 900 °C u trajanju 30 min te hlađenja u vodi. Mikrostrukturna analiza je provedena optičkom mikroskopijom (OM), pretražnom elektronskom mikroskopijom (SEM) te energetsko disperzijskom spektrometrijom (SEM). Temperature faznih transformacija određivane su pomoću diferencijalno pretražne kalorimetrije dok je fazni sastav određen pomoću rendgenske difrakcijske analize (XRD). Utvrđeno je da se mikrostrukturna lijevane Cu-Al-Mn legure sastoji od  $\beta_1$  faze i martenzita  $\beta'_1$  dok se Cu-Al-Mn-Ti legura u lijevanom stanju sastoji od dvofazne  $\alpha + \beta$  mikrostrukture. Toplinskom obradom postignuta je martenzitna mikrostrukturna kod obje istraživane legure. DSC analizom su utvrđene temperature faznih transformacija.

Ključne riječi: efekt prisjetljivosti oblika, Cu-Al-Mn-(Ti) legura, mikrostrukturna, toplinska obrada, DSC analiza

## ABSTRACT

### **Microstructural analysis of Cu-Al-Mn-(Ti) ribbons with shape memory effect**

In this work the microstructural analysis has been performed on Cu-Al-Mn and Cu-Al-Mn-Ti alloy with shape memory effect. The testing was performed on the samples in casting and quenched state. The investigated alloys were produced by a "melt spinning" process. After casting, the heat treatment of the obtained ribbons was performed. Heat treatment consisted of annealing at 900 °C for 30 minutes and cooling in water. Microstructural analysis was performed by optical microscopy (OM), scanning electron microscopy (SEM) and energy dispersive spectrometry (SEM). Temperatures of phase transformation were determined by differential scanning calorimetry while the phase composition was determined by X-ray diffraction analysis (XRD). It has been found that the microstructure of as-cast Cu-Al-Mn alloy consists of  $\beta_1$  phase and martensite  $\beta'_1$  while Cu-Al-Mn-Ti alloy in as-cast state consists of two phase  $\alpha + \beta$  microstructure. Heat treatment resulted in a martensitic microstructure in both investigated alloys. Phase temperature were determined by DSC analysis.

Key words: shape memory effect, Cu-Al-Mn-(Ti) alloy, microstructure, heat treatment, DSC analysis

## SADRŽAJ

1. UVOD	1
2. TEORIJSKI DIO	2
2.1. Povijest razvoja legura s prisjetljivosti oblika	2
2.2. Legure s prisjetljivosti oblika	3
2.2.1. Martenzitna transformacija	3
2.2.2. Efekt prisjetljivosti oblika	6
2.2.3. Pseudoelastičnost	10
2.3. Podjela legura s efektom prisjetljivosti oblika	13
2.3.1. Legure na bazi bakra	13
2.3.1.1. Cu-Al legura	14
2.3.1.2. Cu-Al-Mn legura	15
2.3.2. Legure na bazi željeza	17
2.3.3. Legure na bazi nikla	17
2.4. Primjena legura s prisjetljivosti oblika	18
3. EKSPERIMENTALNI DIO	21
3.1. Lijevanje i toplinska obrada Cu-Al-Mn-(Ti) legura	21
3.2. Metalografska priprema	23
3.3. Mikroskopska analiza	24
3.3.1. Optička mikroskopija	24
3.3.2. Pretražna elektronska mikroskopija	24
3.4. Diferencijalno pretražna kalorimetrija	26
3.5. Određivanje faznog sastava rendgenskom faznom analizom	27
4. REZULTATI I RASPRAVA	28
4.1. Optička i pretražna elektronska mikroskopija Cu-Al-Mn-(Ti) legura	28
4.2. Određivanje temperatura faznih transformacija	45
4.3. Rendgenska fazna analiza	48
5. ZAKLJUČAK	50
6. LITERATURA	51
7. ŽIVOTOPIS	53

## 1. UVOD

Metalni materijali u suvremenom svijetu moraju posjedovati određena svojstva kao što su livljivost, vlačna čvrstoća, otpornost na vanjske utjecaje i toplinska svojstva (npr. vodljivost). Razvojem znanosti prije 60 godina otkrivena je nova vrsta legura pod nazivom legure s prisjetljivosti oblika. Legura s prisjetljivosti oblika pod utjecajem visoke temperature vraća oblik iz plastično deformiranog stanja u početno stanje. Pojavu reverzibilnosti odnosno vraćanje početnog mikrostrukturnog stanja prije deformacije nazivamo efektom prisjetljivosti oblika [1]. Termin efekt prisjetljivosti oblika poznat je još iz 1932. godine kada se prvi put pojavio u Au-Cd legurama, a kasnije i u danas najzastupljenijim legurama poput Cu-Zn-Al, Cu-Zn-Ni, Cu-Al-Ni, Cu-Al-Mn, Ni-Ti (Nitinol) itd. [2].

Efekt prisjetljivosti oblika javlja se u tzv. "pametnim" legurama kao posljedica austenitno-martenzitne transformacije. Osnovne značajke austenitno-martenzitne transformacije su temperature početka i završetka stvaranja austenita ( $A_s$ ,  $A_f$ ), te temperature početka i završetka stvaranja martenzita ( $M_s$ ,  $M_f$ ) [3]. Pojavu martenzine faze u materijalu moguće je ostvariti snižavanjem temperature do temperature stvaranja martenzita dok se austenitna faza pojavljuje zagrijavanjem materijala na temperaturu stvaranja austenita. Pored pojave svojstva efekta prisjetljivosti oblika utjecajem austenitno-martenzitne transformacije također se može javiti svojstvo superelastičnosti. Svojstvo superelastičnosti nastaje transformacijom iz elastičnog austenita, snižavanjem temperature, u martenzit. Nastala martenzitna faza se podvrgava napreznju, a povećanjem napreznja martenzita nastaje pojava plastičnosti unutar materijala. Prestankom djelovanja napreznja na materijal i naknadnim zagrijavanjem materijal se vraća u početno austenitno stanje [4].

Oporavak legure pod utjecajem temperature može uzrokovati preslagivanje atoma unutar kristalne rešetke ili povećanje sile između atoma. Legure s prisjetljivosti oblika pored efekta prisjetljivosti oblika karakteriziraju i ostale značajke kao što su: pojava visokih napreznja tijekom promjene oblika; visoka čvrstoća; jednostavna primjena - dovoljno je povećanje temperature; različiti oblici [1].

Pojava legura s prisjetljivosti oblika i njihova poboljšanja učinile su ove legure upotrebljivim u različitim granama industrije kao npr. u biomedicini, autoindustriji, avioindustriji, pa čak i u modnoj industriji (okviri naočala, grudnjaci). Najzastupljenija legura s prisjetljivosti oblika je Ni-Ti, ali zbog njezine složenosti i cijene ograničena joj je upotreba. Zamjenu za ovu leguru mnogi inženjeri pronalaze u legurama na bazi bakra i željeza, pogotovo zbog cijene. Legure na bazi željeza posjeduju određeni stupanj efekta prisjetljivosti oblika, a zbog jednostavnosti proizvodnje imaju prednost u odnosu na Ni-Ti. Legure na bazi bakra posjeduju izraženiji efekt prisjetljivosti u odnosu na legure na bazi željeza, a ujedno su niži troškovi proizvodnje [5]. Osnovni nedostaci koji ograničavaju primjenu legura na bazi bakra su niska toplinska stabilnost, krhkost i nezadovoljavajuća čvrstoća [3].

U okviru ovog diplomskog rada provest će se mikrostrukturna analiza brzo skrutnutih traka Cu-Al-Mn i Cu-Al-Mn-Ti legura s prisjetljivosti oblika proizvedenih postupkom "melt spinning". Mikrostrukturna analiza provest će se prije i nakon toplinske obrade.



## 2. TEORIJSKI DIO

### 2.1. Povijest razvoja legura s prisjetljivosti oblika

Švedski kemičar Andre Olander je 1933. godine prvi puta spomenuo svojstvo prisjetljivosti oblika na uzorcima Au-Cd. Znanstvenici Grenniger i Mooradian 1938. god spominju prvi puta izraz „shape recovery“ što u slobodnom prijevodu znači obnavljanje oblika također radeći na uzorcima legura Au-Cd [1]. Kurdjumov i Khadmor 1949. godine opisali su prvi uvjet za pojavu efekta prisjetljivosti oblika uzrokovan termoelastičnim ponašanjem martenzitne faze. Znanstvenici Chang i Read dolaze do istih zapažanja 1950-te godine. Slična ponašanja na različitim legurama tipa In-Ti i Cu-Al-Ni zabilježena su u tom periodu no zbog visoke cijene samih materijala njihova primjena nije bila zanimljiva inženjerima. Ranih 1960-ih godina William J. Buehler i njegovi suradnici prvi su demonstrirali pojavu efekta prisjetljivosti oblika na leguri Ni-Ti [6].

Pojava efekta prisjetljivosti oblika kod legura na bazi nikla nastala pod utjecajem toplinskog tretmana, prilagođavanjem sastava i promjenom mikrostrukture povećala je zanimanje kod drugih znanstvenika za istraživanje legura s prisjetljivosti oblika. Nakon provedenih istraživanja 1965-ih godina na leguri Ni-Ti otkriveno je da dodatak trećeg elementa poput Co ili Fe uzrokuje smanjenje temperature fazne transformacije koja je važna za pojavu efekta prisjetljivosti oblika. Unaprijeđenjem istraživanja i smanjenjem temperature fazne transformacije dodatkom trećeg elementa Ni-Ti legure su se počele upotrebljavati kao komponente u borbenim avionima F-14. Zbog poboljšanja navedene legure, koja je bila prepoznatljiva pod nazivom Cryofitt, provodila su se i dalje opsežnija istraživanja u svrhu unaprijeđenja same legure. Istraživanjem i različitim testiranjima znanstvenici su otkrili novu leguru Ni-Ti-Nb 1980-te godine. Legura Ni-Ti-Nb u odnosu na Cryofitt leguru je imala veću temperaturnu histerezu koja joj je omogućavala sigurniju upotrebu. Najčešća upotreba navedene legure je bila u popravcima oštećenih vojnih vozila i u nuklearnim reaktorima [7].

Melton i Mercier proučavanjem Ni-Ti legure i njezinih svojstava otkrili su da dodavanje bakra nije pokazalo promjenu temperature fazne transformacije već smanjilo naprezanje unutar materijala. Nakon njihovog istraživanja i prikaza utjecaja bakra na svojstva Ni-Ti legure različitim testiranjima određena je otpornost na zamor kod legure Ni-Ti-Cu. Otkrićem poboljšanih svojstava legura s prisjetljivosti oblika i malim troškovima njihove proizvodnje upotreba im je naglo porasla u različitim industrijskim granama [7]. Ranih 1990-ih godina upotreba Ni-Ti legure se proširila na biomedicinu te kasnije i na industrije poput autoindustrije, avioindustrije, robotike [8].

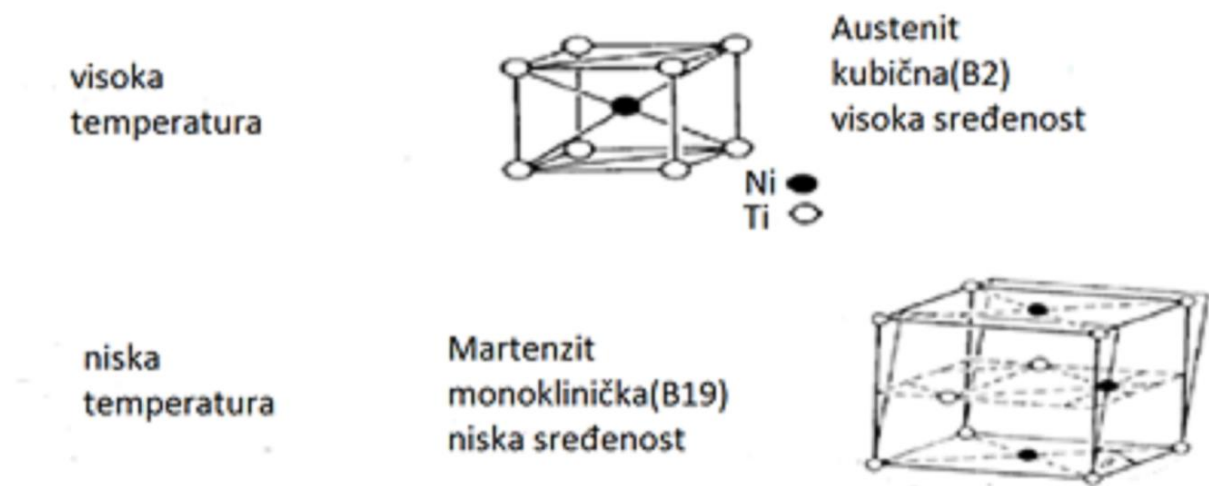
Primjena legura s prisjetljivosti oblika na području medicine komercijalizirala se početkom 2000-te godine. Najvažnija uloga zbog koje su toliko komercijalizirane u najunosnijoj industriji današnjice je zbog odličnih svojstava koje legure s prisjetljivosti oblika posjeduju poput dobre fleksibilnosti, pojave elastične deformacije i odlične biokompatibilnosti. Prva upotreba legura s prisjetljivosti oblika u medicini je bila u obliku stentova koji su bili napravljeni od Ni-Ti legure. Pored odličnih svojstava koje je Ni-Ti legura posjedovala 1980-ih godina pojavila se legura s prisjetljivosti oblika na bazi bakra u obliku trokomponentne legure Cu-Al-Ni. Upotreba legura na bazi bakra nije bila toliko komercijalno zastupljena te se kao takva primjenjivala u igračkama, a ponekad i u klima uređajima. Ubrzo nakon toga njihova proizvodnja je obustavljena u svim kompanijama, no u današnje vrijeme s razvojem tehnologije i potražnje tržišta za jeftinijim komponentama primjena Cu-Al-Ni i Cu-Al-Mn legura je sve veća [9].

## 2.2. Legure s prisjetljivosti oblika

Jedinstvena vrsta metalnih materijala koje nazivamo legure s prisjetljivosti oblika karakterizira potpuni oporavak kristalne strukture nakon zagrijavanja iznad određene temperature. Legure s prisjetljivosti oblika karakteriziraju dvije stabilne temperaturno ovisne čvrste faze, visokotemperaturna faza *austenit* i niskotemperaturna faza *martenzit* [1].

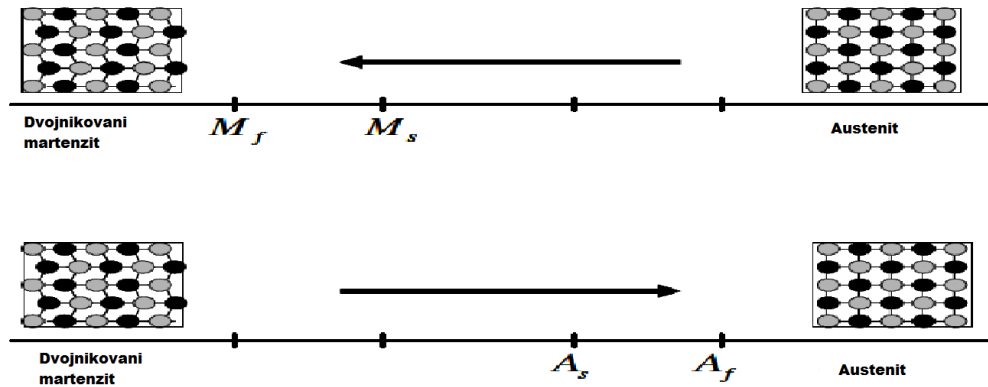
### 2.2.1. Martenzitna transformacija

Najzastupljenija fazna transformacija unutar metalnih, polimernih i keramičkih materijala je martenzitna transformacija. Martenzitna transformacija predstavlja bezdifuzijsku faznu transformaciju iz čvrstog u čvrsto stanje koja nastaje iz visokotemperaturne faze postupkom hlađenja ili mehaničkog opterećivanja. Na slici 1 prikazani su oblici kristalne strukture nastali utjecajem topline [5].



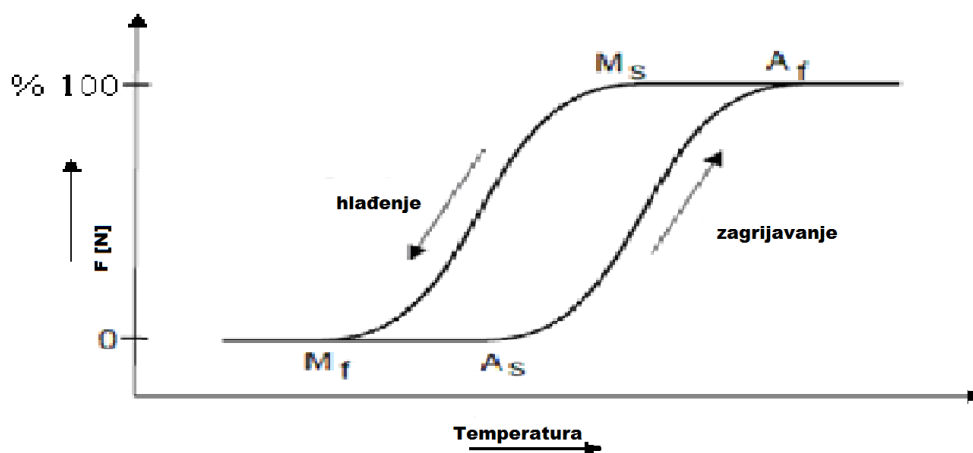
Slika 1. Fazne transformacije u materijalu nastale djelovanjem topline [10]

Kristalna struktura materijala u visokotemperaturnoj fazi (austenit) svedenija je u odnosu na niskotemperaturnu fazu (martenzit) [5]. Martenzitnu faznu transformaciju ne karakterizira difuzija atoma, već deformacija rešetke. Kristal u martenzitnoj strukturi nastao termomehaničkim ciklusom može imati zaseban položaj i smjer u kristalnoj rešetci (varijante). Nastale varijante u martenzitnoj strukturi mogu se spojiti i zadržati u dva različita oblika: samoprilagođavajući martenzit i naprezanjem inducirani martenzit. Hlađenjem materijala bez inducirano mehaničkog opterećenja dolazi do kristalne promjene iz austenita u martenzit unutar materijala. Nastala fazna transformacija na primjeru Ni-Ti legure može uzrokovati nastanak do 24 varijante. Mikroskopski gledano nastale varijante nalaze se u standardnom obliku tvoreći samoprilagođavajući martenzit. Nastalu mikrostrukturu ukoliko podvrgnemo zagrijavanju vraćamo u visokotemperaturno stanje (austenit) [7]. Na slici 2 prikazan je nastanak dvojnikanog martenzita bez inducirano naprezanja utjecajem hlađenja i reverzibilnosti legure odnosno vraćanja u visokotemperaturnu fazu austenit [7].



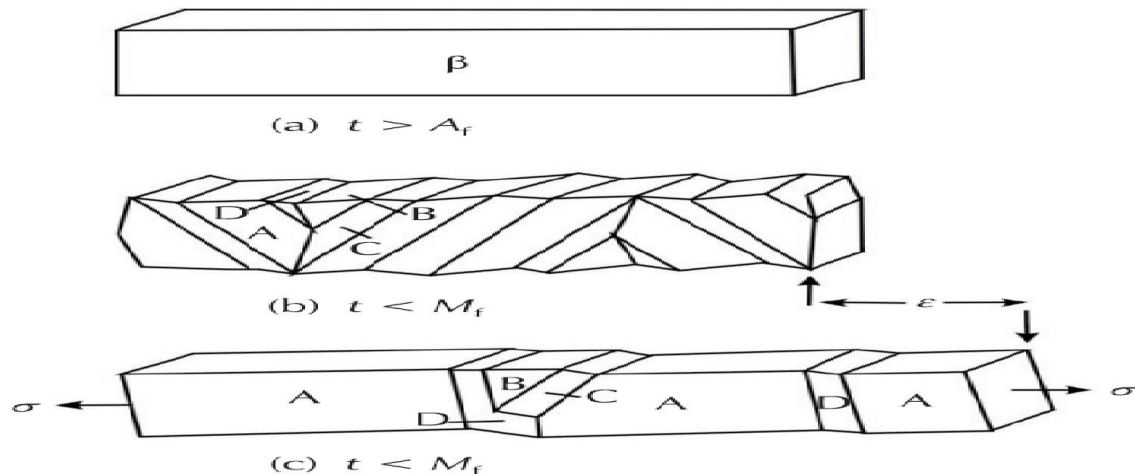
Slika 2. Fazna transformacija inducirana toplinom bez mehaničkog opterećenja [7]

Oznake  $M_s$ ,  $M_f$ ,  $A_s$ ,  $A_f$  na slici 2 karakteriziraju početak i kraj faznih transformacija. Početak martenzitne fazne transformacije označava se s  $M_s$ , a završetak martenzitne fazne transformacije s  $M_f$ . Reverzibilnost fazne transformacije karakterizirana je temperaturom početka stvaranja austenita ( $A_s$ ) i temperaturom završetka nastanka austenita ( $A_f$ ). Glavni čimbenici koji utječu na temperature fazne transformacije su kemijski sastav slitine, postupak toplinske obrade, brzina hlađenja, veličina zrna i broj transformacijskih ciklusa [11]. Martenzitna transformacija po prirodi je termoelastična. Prilikom transformacije  $\beta$  faze u martenzitu elastična energija veze atoma se otpušta tijekom zagrijavanja. Martenzitna transformacija stoga može pronaći u različitim legurama na bazi bakra, srebra, zlata, titana i željeza koje u svojoj strukturi posjeduju visokotemperaturnu  $\beta$  fazu [2]. Reverzibilna fazna transformacija kao pojava kod mnogih legura uzrokuje svojstvo pseudoelastičnosti i efekt prisjetljivosti oblika uz pojavu temperaturne histereze (5 do 30 °C) [12]. Na slici 3 prikazana je temperaturna histereza kod legura s prisjetljivosti oblika nastala temperaturnom razlikom između početne i završne temperature austenita i martenzita [11].



Slika 3. Pojava temperaturne histereze prilikom fazne transformacije austenit-martenzit [13]

Djelovanjem mehaničkog opterećenja na materijal javlja se elastično izvijanje nastalog, ali i izvornog kristala. Radi spriječavanja tijeka pretvorbe potrebno je inducirati elastična naprezanja koja postepeno razgrađuju unutarnje plastične deformacije kristala tzv. dvojnikanjem. Dvojnikanjem se stvaraju različito usmjerene varijante martenzitne strukture čime se suzbija distorzija kristalne rešetke i reduciraju nastala naprezanja. Nastali martenzit (A,B,C,D) prikazan je na slici 4 [11].

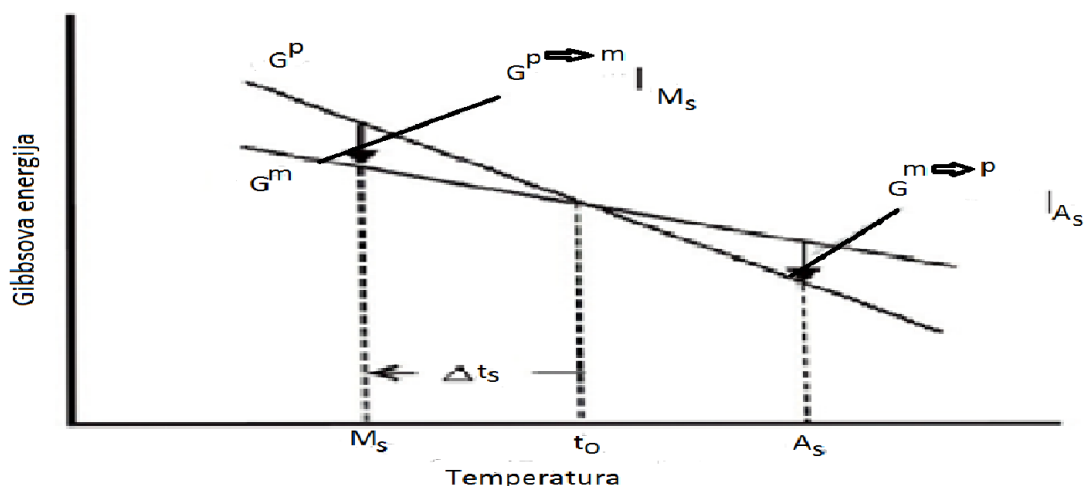


Slika 4. Shematski prikaz martenzitne transformacije [12]

Termodinamički aspekt martenzitne transformacije govori da se transformacija dešava kada Gibbsova energija martenzita postaje niža od Gibbsove energije austenita na nižoj temperaturi od kritične temperature ( $t_0$ ). Martenzit stoga ne nastaje na  $t_0$  već na nižoj temperaturi označenoj kao  $M_s$  temperatura početka stvaranja martenzita. Nukleacija martenzitne faze može se prikazati jednadžbom Gibbsove slobodne energije [12]:

$$\Delta G^{p \rightarrow m} = G^m - G^p \quad [1]$$

gdje je  $\Delta G^{p \rightarrow m}$  promjena energije,  $G^m$  Gibbsova energija za stvaranje martenzita,  $G^p$  Gibbsova energija za austenit [9]. Na slici 5 shematski je prikazana Gibbsova energija za austenitnu i martenzitnu fazu te temperatura pothlađenja označena s  $t_0$  odgovorna za faznu transformaciju.



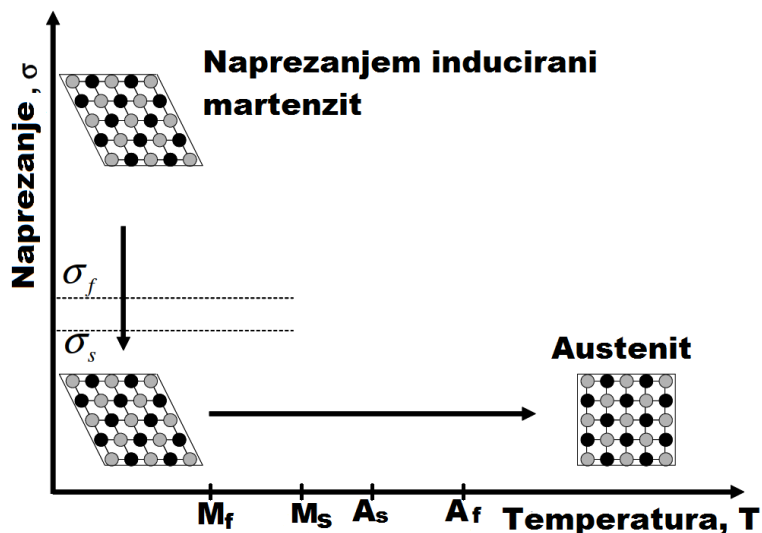
Slika 5. Shematski prikaz ovisnosti Gibbsove slobodne energije o austenitnim i martenzitnim temperaturama i prikaz temperature pothlađenja  $t_0$  [12]

Martenzitna transformacija kao pojava čvrstog stanja materijala svojim karakteristikama i uvjetima nastanka razlikuje se od ostalih pojava čvrstog stanja materijala jer [14]:

- je bezdifuzijska pojava karakterizirana deformacijom kristalne rešetke,
- su važni utjecajni faktori na faznu transformaciju martenzita temperatura i naprezanje,
- zbog loše sredenosti unutar kristalne rešetke martenzita veće su mogućnosti nastanka više varijanta martenzita.

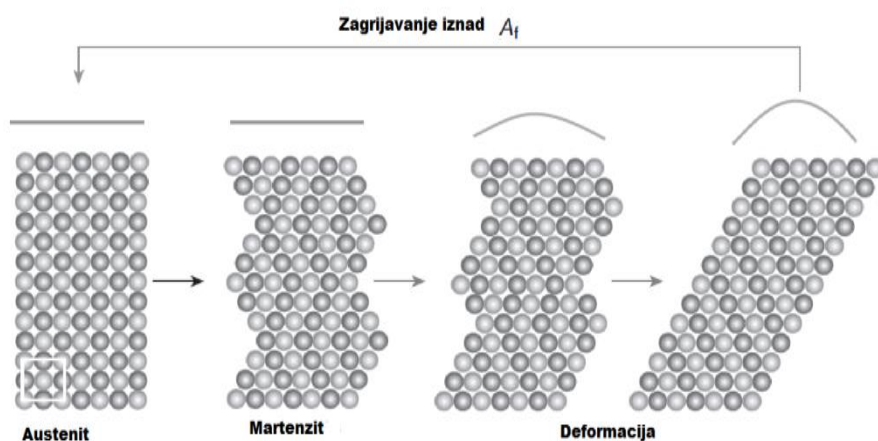
### 2.2.2. Efekt prisjetljivosti oblika

Termoelastična martenzitna transformacija nukleacijski je neovisna te se pomoću nje prikazuje efekt prisjetljivosti oblika legure [5]. Utjecajem mehaničkog opterećenja na materijal sa strukturom samoprilagođavajućeg martenzita pri niskoj temperaturi (ispod  $M_f$ ) moguće je uzrokovati reorijentaciju atoma unutar samog materijala. Opuštanjem mehaničkog opterećenja moguće je zadržati nastalu mikrostrukturu martenzita induciranog naprezanjem. Zagrijavanjem legure s prisjetljivosti oblika iznad  $A_f$  vraćamo početnu faznu strukturu (austenit) uzrokujući tako potpuni oporavak legure. Ponavljanjem postupka hlađenja materijala ispod  $M_f$  vraćamo ga u postignuto martenzitno stanje bez promjene vanjskog oblika i dimenzije. Nastala termoelastična martenzitna transformacija predstavlja efekt prisjetljivosti oblika [7]. Shematski prikaz efekta prisjetljivosti oblika nastao djelovanjem temperature i vraćanjem kristalne strukture u početno stanje dan je na slici 6.



Slika 6. Shematski prikaz efekta prisjetljivosti oblika i reverzibilnosti u početno austenitno stanje [7]

Efekt prisjetljivosti oblika može se objasniti pomoću slike 7. Uzorak žice legure NiTi nalazi se na temperaturi zanemarivo iznad sobne temperature te posjeduje martenzitu mikrostrukturu koja je izložena mehaničkom opterećenju. Induciranjem mehaničke sile savijanjem uzrokuje se reorijentacija atoma unutar strukture te zadržava deformirani oblik. Zagrijavanjem žice na temperaturu iznad temperature austenitizacije vraća se izduženi oblik, zbog pravilnog rasporeda kristala austenita. Ponovno hlađenje žice uzrokuje nastanak martenzitne strukture bez promjene oblika zbog samoprilagođavajuće strukture [9].

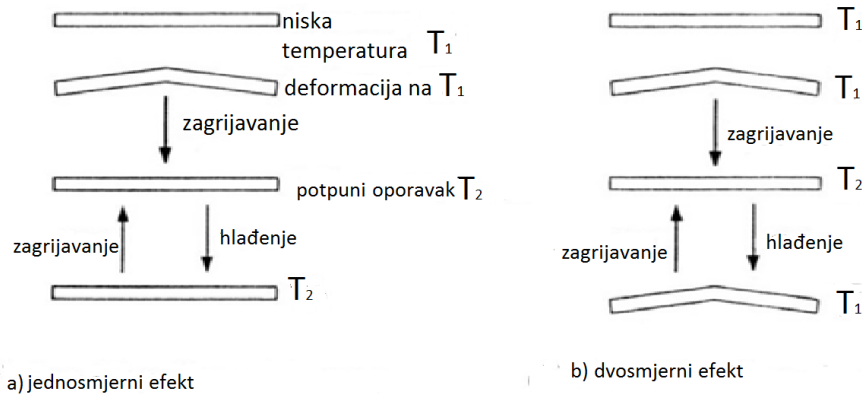


Slika 7. Shematski prikaz mehanizma efekta prisjetljivosti oblika [9]

Oporavak legure s prisjetljivosti oblika i vraćanje u početno austenitno stanje potrebno je inducirati promjenom temperature odnosno zagrijavanjem materijala. Efekt prisjetljivosti oblika kao pojava može se podijeliti u dvije kategorije [15]:

- jednosmjerni efekt prisjetljivosti oblika,
- dvosmjerni efekt prisjetljivosti oblika.

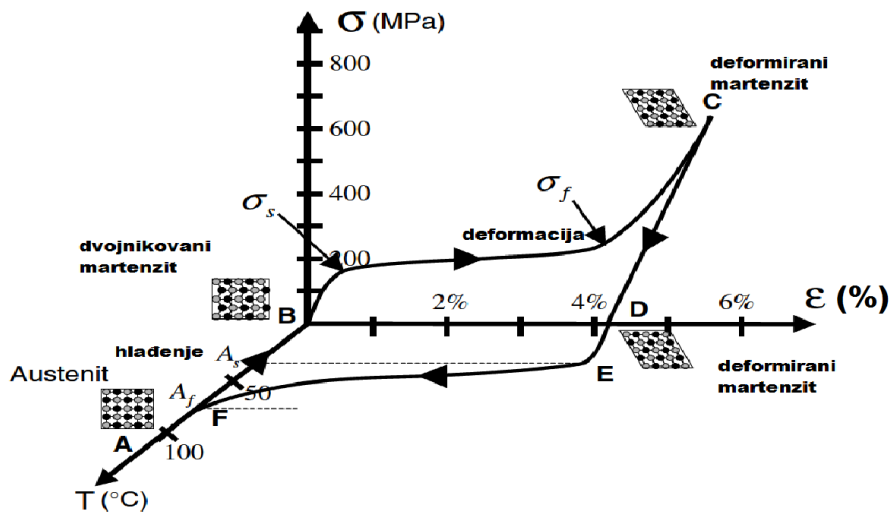
Prikaz razlike između ove dvije kategorije efekta prisjetljivosti oblika vidi se na slici 8.



Slika 8. a) Shematski prikaz jednosmjernog efekta prisjetljivosti oblika; b) Shematski prikaz dvosmjernog efekta prisjetljivosti oblika [15]

Kod jednosmjernog efekta prisjetljivosti oblika materijal koji ima martenzitnu mikrostrukturu na niskoj temperaturi induciranjem naprezanja zadržava deformirani oblik. Daljnjim postupkom zagrijavanja takav materijal se vraća u početno stanje. Može se zaključiti da kod jednosmjernog efekta prisjetljivosti oblika materijal pamti početni oblik, a kod dvosmjernog efekta materijal pod utjecajem temperature može zapamtiti početni i deformirani oblik [15].

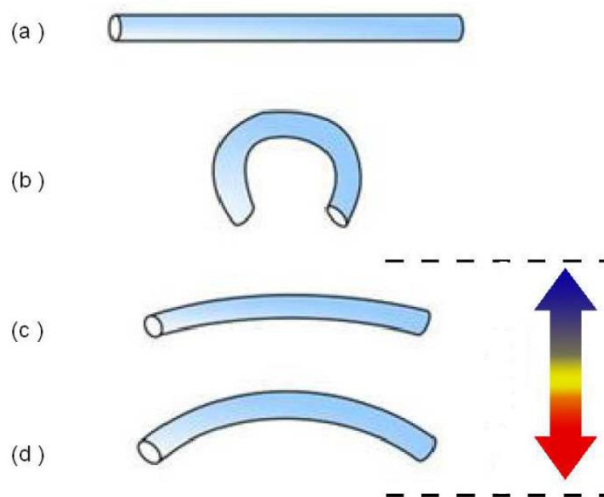
*Jednosmjerni efekt prisjetljivosti oblika* nastaje kada se materijal djelovanjem vanjske sile deformira na sobnoj temperaturi te zadržava deformirani oblik pri čemu je prisutna martenzitna faza. Zagrijavanjem iznad temperature austenitizacije materijal se vraća u početni oblik no ukoliko se ponovi postupak hlađenja pojaviti će se isti početni oblik, ali s martenzitnom mikrostrukturom [5]. Na slici 9 prikazan je tijekom jednosmjernog efekta prisjetljivosti oblika na primjeru NiTi legure. Uzorak u točki A posjeduje početnu austenitnu fazu, postupkom hlađenja uzorka bez induciranja naprezanja ispod temperatura  $M_s$  i  $M_f$  nastaje dvojniovani martenzit (točka B). Induciranjem naprezanja iznad vrijednosti  $\sigma_s$  potiče se reorijentacija atoma unutar martenzitne strukturne rešetke, a razina naprezanja atoma znatno je manja u odnosu na granicu popuštanja kod martenzita. Postizanjem vrijednosti naprezanja  $\sigma_f$  proces deformacije se završava (slika 9). U točkama C i D prikazano je elastično popuštanje unutar materijala, ali i zadržavanje strukture martenzita induciranog naprežanjem. Zagrijavanjem se materijal vraća u početnu austenitnu strukturu prikazanu u točkama E i F. Ponovnim hlađenjem uzorka dolazi se ponovno u stanje dvojniovanog martenzita bez promjene oblika na uzorku [7].



Slika 9. Dijagram deformacija-naprezanje-temperatura za jednosmjerni efekt prisjetljivosti NiTi legure [7]

*Dvosmjerni efekt prisjetljivosti oblika* nastaje kada se legura s efektom prisjetljivosti oblika podvrgne toplinskom opterećenju bez prisutnosti mehaničke sile i pri tome zapamti austenitni i martenzitni oblik [7]. Dvosmjerni efekt prisjetljivosti oblika nije prirodno svojstvo samog materijala već “trenirano” svojstvo koje se dobije toplinskim cikliranjem. Toplinsko cikliranje se sastoji od: “treninga” prisjetljivosti oblika, pseudoelastičnog “treninga” i termomehaničkog “treninga” [5]. Prilikom jakog mehaničkog opterećenja uzorka s martenzitim mikrostrukturom uzrokuje se nastanak dislokacija unutar strukture koje stabiliziraju martenzitu fazu. Nastale dislokacije se pojavljuju i u austenitnoj fazi prilikom zagrijavanja. Stoga postoje tri važna mikrostrukturna oblika legura s prisjetljivosti oblika koje omogućuju nastanak dvosmjernog efekta. Prva mikrostruktura je visokotemperaturni austenit, druga je niskotemperaturni martenzit i treća je naprezanjem inducirani martenzit. Treća mikrostruktura može nastati u austenitnoj fazi i martenzitoj fazi ukoliko se inducira naprezanjem [16]. Dvosmjerni efekt prisjetljivosti oblika ovisi o jačini naprezanja unutar rešetke, ukoliko je mehaničko opterećenje malo dolazi do pogoršavanja dvosmjernog efekta prisjetljivosti. Ovisnost mehaničkog opterećenja na pojavu dvosmjernog efekta prisjetljivosti oblika jedan je od najčešćih razloga upotrebe jednosmjernog efekta prisjetljivosti oblika [12]. Dvosmjerni efekt prisjetljivosti oblika na makroskopskoj razini prikazan je slikom 10.

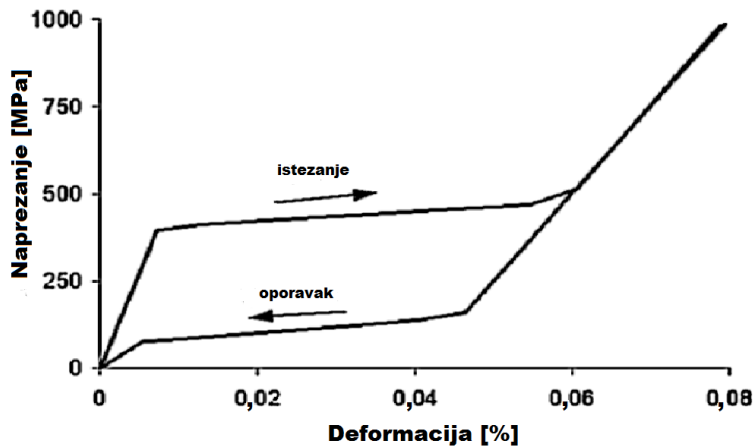




Slika 10. Makroskopski prikaz dvosmjernog efekta prisjetljivosti oblika: a) martenzit, b) deformacija na  $T < M_f$ , c) zagrijavanje iznad  $A_f$ , d) hlađenje do  $T < M_f$  [16]

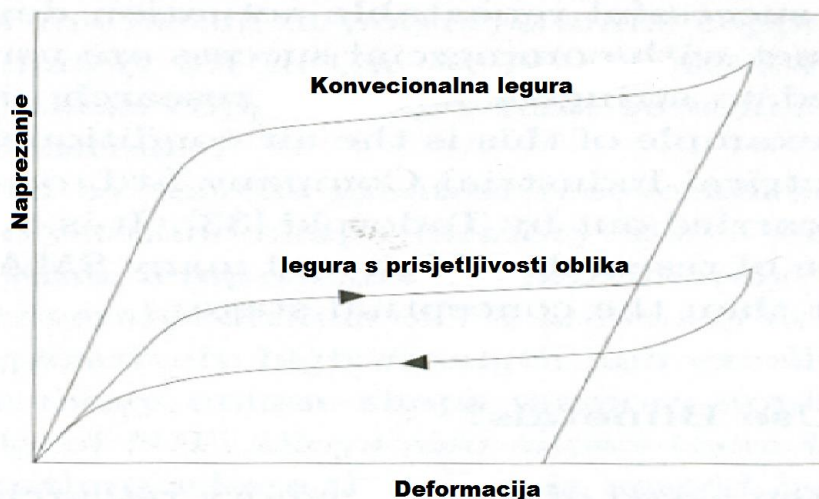
### 2.2.3. Pseudoelastičnost

Pseudoelastičnost kod legura s prisjetljivosti oblika se javlja induciranjem naprezanja u materijalu uzrokujući i stezanje kristalne rešetke i sam oporavak legure iznad temperature  $A_f$ . Početak termomehaničkog opterećenja je iznad temperature nastanka austenita, gdje se induciranjem naprezanja razvija martenzitna faza i u konačnici se vraća u početno austenitno stanje rasterećenjem gdje dolazi do elastičnog oporavljanja. Nastala martenzitna struktura iznad temperature  $A_f$  inducirana naprezanjem naziva se naprezanjem inducirani martenzit. Tijekom cijelog pseudoelastičnog ciklusa fazne transformacije javlja se energijska histereza koja je jasno vidljiva na dijagramu naprezanja i deformacije (slika 11). Nastala energijska histereza predstavlja količinu uložene energije za ostvarenje fazne transformacije unutar materijala [7]. Na primjeru Cu-Al-Mn legure, superelastično ponašanje ispitano različitim termomehaničkim ciklusima pokazalo je ovisnost o mikrostrukturi uzorka. Mikrostruktura sa kristalografskim smjerom  $\langle 001 \rangle$  uz pravilan raspored atoma unutar rešetke prikazala je potpuni oporavak veze između atoma [17]. Nastanak termoelastičnog martenzita u legurama na bazi bakra induciran je različitim nepravilnostima unutar strukture (dislokacije, intersticijski atomi, precipitati). Nastanak histereze između naprezanja je najčešće zbog utjecaja trenja [17]. Veličina naprezanja i energijska histereza ovise o materijalu i uvjetima ispitivanja [7]. Prikaz pseudoelastičnog ponašanja legure vidi se na slici 11.



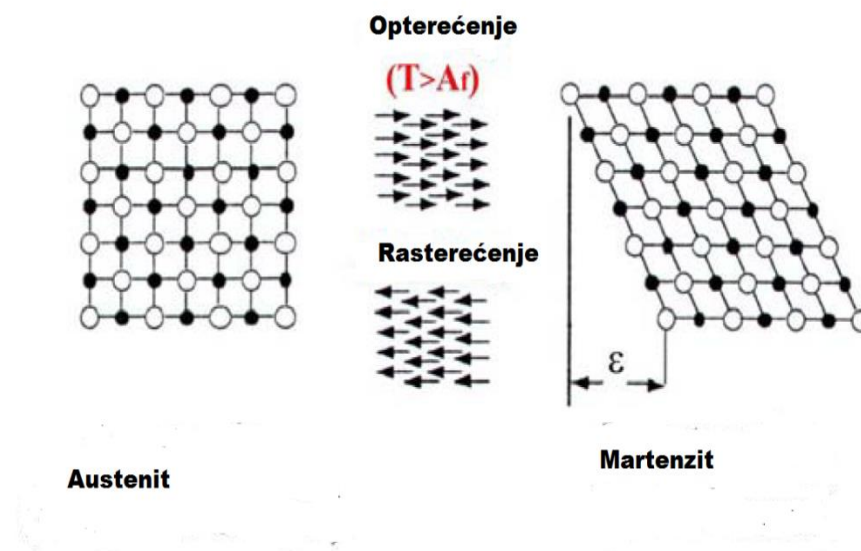
Slika 11. Pseudoelastično ponašanje legure [16]

Svojstvo pseudoelastičnosti može opisati superelastično ponašanje legure i tzv. „spužvasti“ efekt legure. Superelastično ponašanje legure karakterizira pseudoelastična deformacija s induciranim naprežanjem uzrokujući faznu transformaciju iz austenita u martenzit. „Spužvasto“ ponašanje legure je specifično svojstvo legure koje se javlja kada materijal posjeduje martenzitnu mikrostrukturu izazvanu naprežanjem iznad temperature austenitizacije [7]. Usporedba svojstava u pogledu superelastičnosti između obične legure i superelastične legure prikazana je na slici 12 [1]. Svojstvo superelastičnosti omogućilo je široku komercijalnu primjenu legura s prisjetljivosti oblika. Prilikom primjene, superelastične legure su sposobne prikazati elastično ponašanje prilikom mehaničkog opterećenja na određenoj temperaturi. Pojava elastičnosti ovih legura se pripisuje količini pohranjene elastične energije unutar materijala prilikom induciranja i otpuštanja naprežanja [5].



Slika 12. Shematski prikaz dijagrama naprežanje-deformacija za dvije različite legure [1]

Svojstvo pseudoelastičnog ponašanja tijekom martenzitne termoplastične deformacije povezan je s utjecajem temperature uz djelovanje naprezanja. Na slici 13 dan je shematski prikaz mikrostrukturne promjene iz početne mikrostrukture (austenit) u deformiranu mikrostrukturu martenzita induciranog naprezanjem. Induciranjem vanjskog naprezanja tijekom transformacije, materijal postupno mijenja svoju mikrostrukturu u martenzitnu koja je prilikom mehaničkog opterećenja deformirana. Otpuštanjem mehaničkog opterećenja omogućuje se oporavak veze unutar mikrostrukture bez dugotrajnog oštećenja početne mikrostrukture. Pojava martenzitne faze na visokim temperaturama omogućena je induciranjem naprezanja, no otpuštanjem naprezanja vraća se instinktivno u originalni oblik jer martenzitna faza nije termodinamički stabilna struktura na visokim temperaturama [15].



Slika 13. Shematski prikaz mikrostrukturne promjene legura s prisjetljivosti oblika [15]

### 2.3. Podjela legura s efektom prisjetljivosti oblika

Osnovni uvjet za primjenu legura s prisjetljivosti oblika je postizanje termomehaničkog ciklusa kojim “treniramo“ leguru da “pamti“ mikrostrukturno stanje ovisno o namjeni legure. Najzastupljenije vrste legura s prisjetljivosti oblika dijele se na :

- legure na bazi Cu-Mn-Al-(Zn, Ni, Ti)
- Ni-Ti-X legure (gdje je X Fe, Cu, Co) [18].

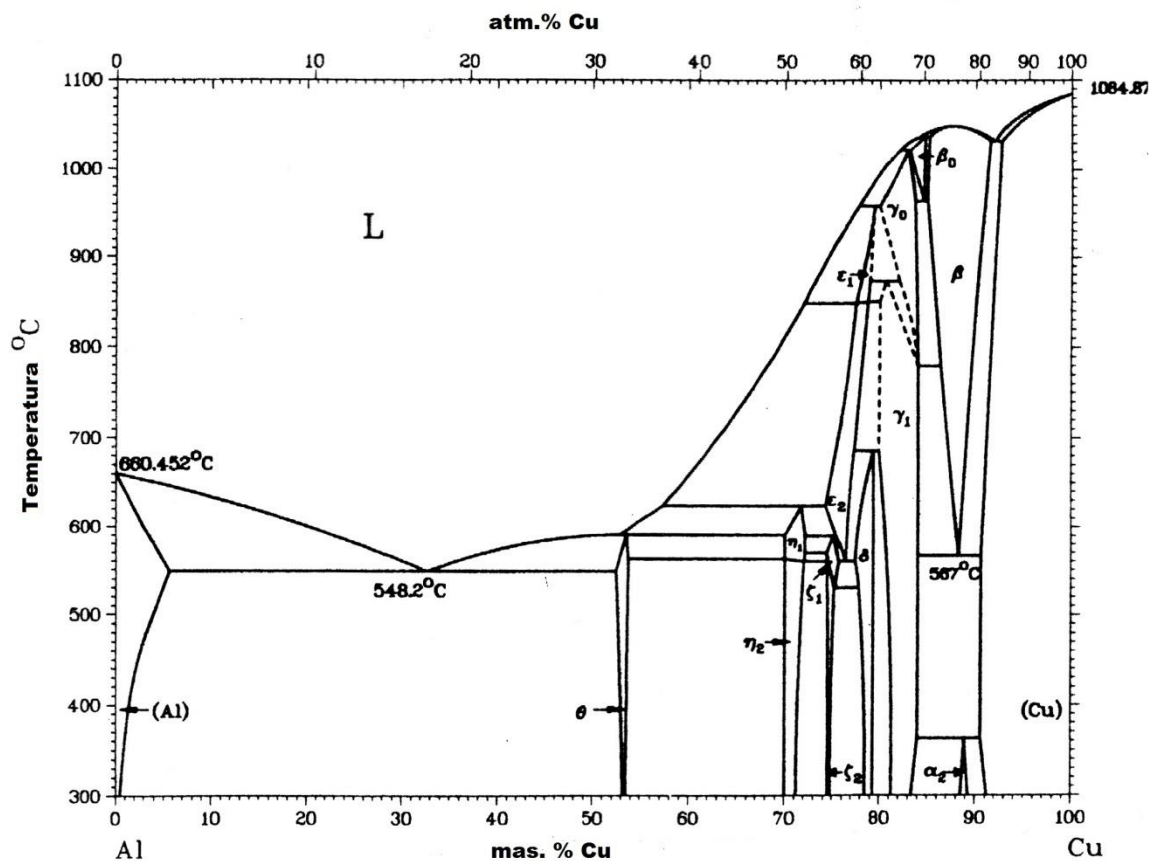
Najzastupljenija grupa legura s prisjetljivosti oblika koja se koriste u industrijskim granama poput strojarstva, elektronike, aeronautike i medicine su legure na bazi bakra i Nitinol legura [12].

#### 2.3.1. Legure na bazi bakra

Legure na bazi bakra kao legure s prisjetljivosti oblika najzastupljenije su najčešće u obliku dvije binarne legure Cu-Zn i Cu-Al. Dodavanjem trećeg elementa u ove binarne legure pospješuje se temperaturna fazna transformacija koja ujedno najviše ovisi o sastavu legure [19]. Upotreba legura na bazi bakra unatoč komercijalno privlačnoj NiTi leguri povećana je zbog njezinih različitih prednosti poput niskih troškova proizvodnje i svojstva efekta prisjetljivosti oblika [17]. Prva otkrivena legura na bazi bakra s efektom prisjetljivosti oblika je bila Cu-Zn legura davne 1930te godine [1]. Najkorištenije legure s efektom prisjetljivosti oblika na bazi bakra su binarne legure Cu-Zn i Cu-Al uz dodatak drugih legiranih komponenata [5]. Osnovni udio bakra u ovim legurama kreće se između 68-80%, a ostatak 20-32% otpada na uobičajene komponente Zn ili Al. Dodatkom različitih komponenata uzrokuje se povećanje najniže kritične temperature u rasponu od -200°C do +200°C [1]. Efekt prisjetljivosti oblika kod legura na bazi bakra uzrokovan je mikrostrukturom same legure i veličinom zrna [17]. Na veličinu zrna utječu dodatni legirajući elementi poput Br, Co, Fe, Ti, V (<1%) [1]. Dodatkom ovih legirajućih elemenata povećava se veličina zrna i nastanak kristalne orijentacije <001> uzrokujući pojavu superelastičnosti [17]. Zbog toga dodatak legirajućih elemenata treba provoditi oprezno zbog mogućnosti narušavanja stabilnosti strukture i smanjenja efekta prisjetljivosti oblika [1].

### 2.3.1.1. Cu-Al legura

Binarna Cu-Al legura pripada najzastupljenijim legurama na bazi bakra uz legiranje s dodatnim elementima kao što su Be, Ni, Mn radi poboljšanja svojstava. Legiranjem binarnih Cu-Al legura ubrzava se nastanak faza na višim temperaturama te ujedno povećava termičku stabilnost legure [5]. Binarne legure Cu-Zn i Cu-Al tijekom martenzitne transformacije sadržavaju intermetalnu  $\beta$  fazu. Temperature transformacije za ove binarne legure kombinacijom različitih komponenata su ili niske (ispod 50 °C za Cu-Zn) ili visoke (iznad 100 °C za Cu-Al). Dodatkom trećeg elementa (aluminij za Cu-Zn, nikal za Cu-Al) omogućuje se stabilizacija martenzitne transformacije. Na dijagramu binarne legure Cu-Al vidi se da  $\beta$  faza je jedino stabilna na temperaturama iznad 500 °C (slika 14). Efekt prisjetljivosti oblika za ovu leguru se javlja na temperaturama ispod 200 °C, stoga je potrebno primijeniti ubrzano hlađenje legure [18]. U usporedbi s NiTi legurama Cu-Al legure imaju veću primjenu u visokotemperaturnom području unatoč ostalim nedostacima [5]. Na slici 14 prikazan je fazni dijagram binarne Cu-Al legure.



Slika 14. Fazni dijagram binarne legure Cu-Al [18]

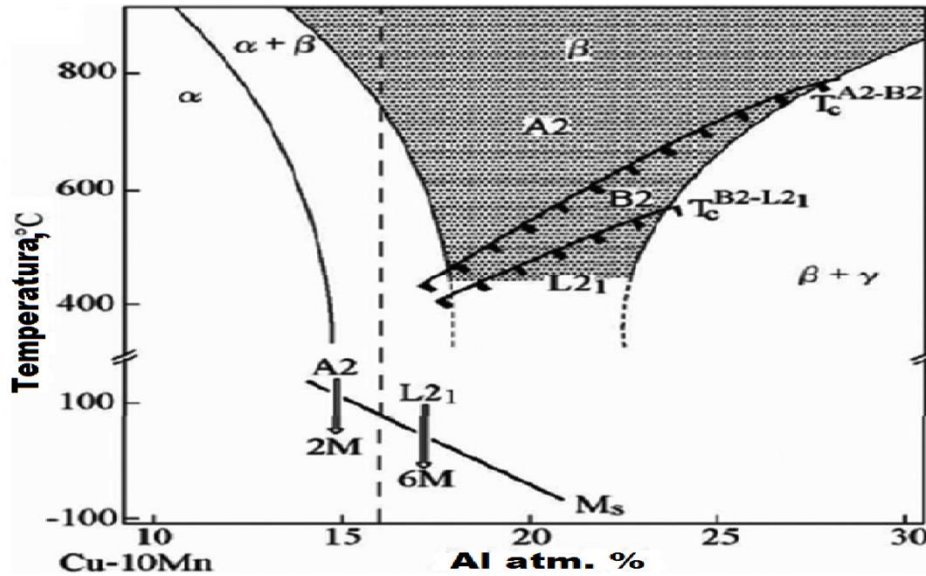
### 2.3.1.2. Cu-Al-Mn legura

Legure s prisjetljivosti oblika na bazi bakra s ternarnim sistemom Cu-Al-Mn pokazale su značajna poboljšanja u svojstvima poput duktilnosti i oblikovanja sa sniženim postotkom aluminija (ispod 18 %) [5]. Provođenjem istraživanja na ovoj leguri utvrđeno je da omjer udjela Al:Mn u iznosu 0,8-3 utječe na kvalitetu svojstva efekta prisjetljivosti oblika [20]. Smanjenje koncentracije aluminija u ovim ternarnim legurama ima veći utjecaj u reorijentaciji atoma unutar austenitne mikrostrukturne faze. Osnovna baza legure Cu-Al-Mn je Cu-Al uz dodatak do 8% Mn i otprilike 17 % Al što uzrokuje poboljšanje rasporeda unutar strukture i poboljšanje zrna [5]. Osnovna svojstva Cu-Al-Mn legure su visoki stupanj duktilnosti i svojstvo efekta prisjetljivosti oblika uz vrlo jeftinu proizvodnju same legure. Pored prednosti koje ovu leguru čine jednom od najupotrebljivijih, pored NiTi legure karakterizira ju i loša obradivost, lomljivost i loša otpornost na zamor materijala. S obzirom na cijenu NiTi legura mnogi inženjeri su počeli istraživati rješavanje problema Cu-Al-Mn legura i to u pogledu dodavanja legirnih komponenata, raznih varijacija sastava legura radi smanjenja veličine zrna, različitih postupaka termomehaničkih ciklusa [20,21]. Veličina zrna znatno utječe i na svojstvo prigušenja vibracija [22,23]. U tablici 1 prikazan je utjecaj veličine zrna na svojstvo prigušenja vibracija i vlačna svojstva Cu-Al-Mn-X legura s prisjetljivosti oblika [22].

Tablica 1. Veličina zrna (d), relativna veličina zrna (d/t), temperature transformacije ( $A_s$ ,  $A_f$ ) i vlačna svojstva nekih Cu-Al-Mn-X legura s prisjetljivosti oblika [22]

Legura, at.%	d ( $\mu\text{m}$ )	d/t	$A_s$ (K)	$A_f$ (K)	Svojstva prigušenja, $\tan\phi$		Vlačna svojstva		
					$T_P$	$T_M$	$\sigma_{0.2}$ (MPa)	$\sigma_m$ (MPa)	$\epsilon_t$ (%)
$\text{Cu}_{73}\text{Al}_{17}\text{Mn}_{10}$	230	1,10	315	361	0,078	0,038	110	487	7,9
$(\text{Cu}_{72.8}\text{Al}_{17}\text{Mn}_{10.2})_{998}\text{B}_{0.2}$	65	0,36	319	391	0,033	0,025	240	705	6
$(\text{Cu}_{74}\text{Al}_{17.5}\text{Mn}_{8.5})_{98}\text{Ni}_2$	295	1,34	321	341	0,25	0,092	47	463	5,5
$(\text{Cu}_{74.5}\text{Al}_{17.5}\text{Mn}_8)_{97.9}\text{Ni}_2\text{Si}_{0.1}$	80	0,08	333	359	0,085	0,042	225	864	9

Na slici 15 prikazan je fazni dijagram legure na bazi Cu-Al-Mn (10 at.%) te se vidi smanjenje temperature transformacije sa smanjenjem sadržaja mangana. Postotak mangana ispod 18 % u Cu-Al-Mn leguri uzrokuje manju središnjost unutar  $\beta$  faze koja za rezultat daje odličnu hladnu obradivost legure uz redukciju prilikom valjanja do 60 %. Mali postotak mangana u ovim legurama utječe na pojavu efekta prisjetljivosti oblika i pseudoelastičnosti [15,24,25]. Dodatkom četvrtog elementa u Cu-Al-Mn leguru može doći do promjene određenih svojstava. Tako dodatkom cinka i nikla dolazi do porasta  $M_s$  temperature za oko 15 °C, dok dodatkom željeza, kroma, titana i silicija nastaje suprotan efekt ( $M_s$  se smanjuje oko 15 °C) [26]. Također dodatkom cinka, titana, kroma i nikla poboljšava se i oporavak oblika.



Slika 15. Fazni dijagram legure Cu-Al-Mn (10 at.%) [15]

Različitim ispitivanjima na legurama s prisjetljivosti oblika Cu-Al-Mn ustanovljeno je da se dodatkom različitih kemijskih komponenti utječe na temperaturu početka stvaranja martenzita odnosno  $M_s$ . Temperaturu nastanka martenzita uz kemijski sastav legure s prisjetljivosti oblika u rasponu Cu-(79-81) mas. %, Al-(8-9,5) mas. %, Mn-(10,9-12) mas. %, može se dobiti sljedećom jednačbom (2):

$$M_s(K) = 1192 - 25,5 \text{ Al mas. \%} - 73,2 \text{ Mn mas. \%} \quad (2)$$

Znanstvenici su provodili različita istraživanja na legurama s prisjetljivosti oblika na bazi bakra te su uz kemijski sastav legure u rasponu od Cu-(81-85) mas. %, Al-(10-11) mas. %, Mn-(5-7,5) mas. % prikazali odnos temperature  $M_s$  i komponenti u leguri [27]:

$$M_s(^{\circ}\text{C}) = 1710 - 127,4 \text{ Al mas. \%} - 4,6 \text{ Mn mas. \%} \quad (3)$$

Izračun temperature stvaranja martenzita uz sljedećii sastav legure s prisjetljivosti oblika Al-(20-25) at.%, Mn-(5-10) at.% može se prikazati slijedećom jednačbom:

$$M_s(K) = 2129 - 63,2 \text{ at. \% Al} - 63,9 \text{ at. \% Mn} \quad (4)$$

Navedene jednačbe razlikuju se po kemijskom sastavu legure i nisu prikladne za istraživanje Cu-Al-Mn legura s  $M_s$  temperaturom iznad 100 K. Jednačbe 2-4 nam omogućuju okvirni prikaz utjecaja različitog kemijskog sastava na temperaturu  $M_s$  [27].

### 2.3.2. Legure na bazi željeza

Pored legura na bazi NiTi i bakra treća najzastupljenija po upotrebi je grupa legura na bazi željeza. Legure s prisjetljivosti oblika na bazi željeza karakterizira jeftina proizvodnja iz razloga velikog broja tvornica koje se bave proizvodnjom legura na bazi željeza. U usporedbi s NiTi legurama i legurama na bazi bakra legure na bazi željeza imaju niži kapacitet efekta prisjetljivosti i pojavu velike temperaturne histereze koja ograničava područje njihove primjene. U tablici 2 prikazana je usporedba svojstava legura s prisjetljivosti oblika [5].

Tablica 2. Usporedba svojstava legure NiTi, legura na bazi bakra i legura na bazi željeza [5]

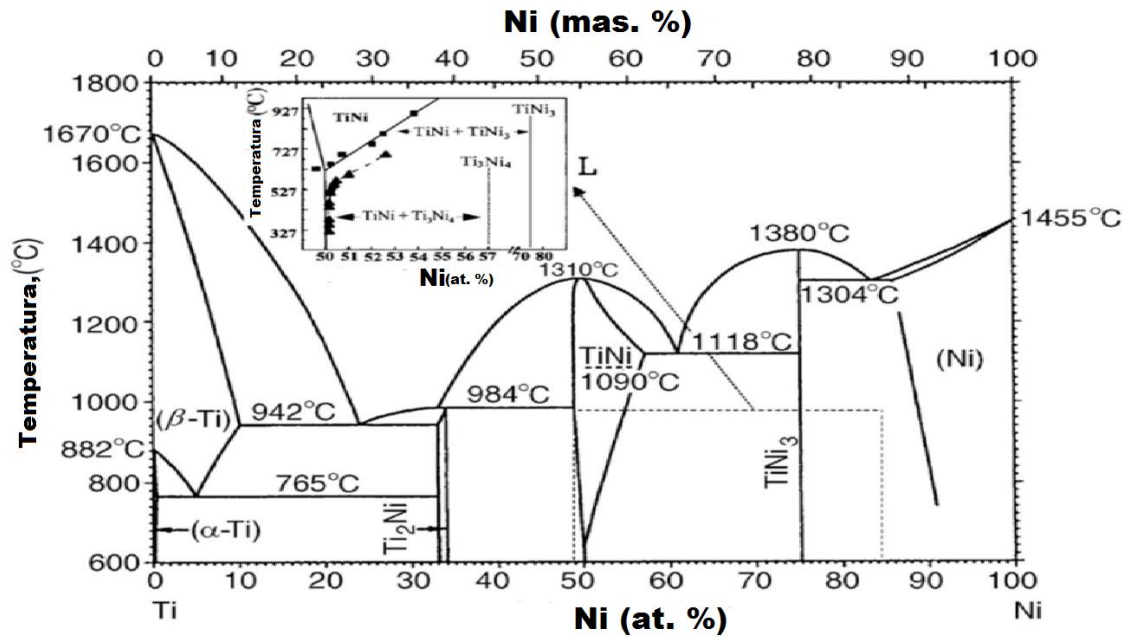
Svojstva	NiTi	Legure na bazi bakra	Legure na bazi željeza
Oporavak	8%	5%	Ispod 5 %
Cijena	Visoka	Niska	Niska
Efekt prisjetljivosti oblika	Visok	Zadovoljavajući	Nizak
Obradivost	Zadovoljavajuća	Slaba	Dobra
Proizvodnja	Niska	Dobra	Zadovoljavajuća
Prerada	Zahtjevajuća	Jednostavna	Jednostavna

### 2.3.3. Legure na bazi nikla

Legure s prisjetljivosti oblika na bazi nikla se upotrebljavaju u različitim industrijskim granama, a najzastupljenija komercijalna legura je Ni-Ti. Najzastupljenija upotreba Ni-Ti legura je u medicini zbog izrazito dobrog svojstva biokompatibilnosti [5]. Najznačajnija svojstva Ni-Ti legura koja im omogućuju široku primjenu su izrazito dobar efekt prisjetljivosti oblika, mogućnost ostvarenja dvostrukog efekta prisjetljivosti oblika i pseudoelastično ponašanje. Primjena ovih legura na bazi nikla u medicini ukazuje da ta legura pokazuje dobru otpornost na koroziju odnosno da titan stvara oksidne filmove koji zaštićuju materijal od propadanja. S obzirom na komercijalno najpopularniju leguru Ni-Ti postoje i ostale grupe legura koje se koriste poput Ni-Ti-Cu, Ni-Ti-Nb, Ni-Ti-X (gdje je X Pd, Pt, Hf). Legure na bazi Ni-Ti sa sadržajem Ni do 50 % dostižu temperaturu austenitizacije oko 120°C. Povećanje udjela nikla u leguri uzrokuje smanjenje  $A_f$  za -40°C [7]. Na slici 16 prikazan je fazni dijagram NiTi legure te nastanak intermetalnih faza  $Ti_2Ni$  i  $TiNi_3$  pri koncentraciji 33,3 at. % Ni i 75 at. % Ti. Intermetalne faze  $Ti_2Ni$  i  $TiNi_3$  su ravnotežne faze dok nastanak  $Ti_3Ni_4$  uzrokuje neravnotežu i značajno utječe na temperature fazne transformacije i efekt prisjetljivosti oblika [7]. Najčešći postupci proizvodnje NiTi legura su:

- Vakuusko pretaljevanje- Postupak kojim se ostvaruje električni luk između vodom hlađene bakrene ploče i sirovine. Vakuuski postupak taljenja u kojem je kalup od vodom hlađenog bakra, pri tome se obraća pozornost da se tijekom procesa ne uvodi ugljik.
- Vakuusko indukcijsko taljenje- Postupak zagrijavanja sirovina u lončiću pod utjecajem visokog vakuuma uz induciranje magnetskih polja. Tijekom procesa se uvodi ugljik [28].





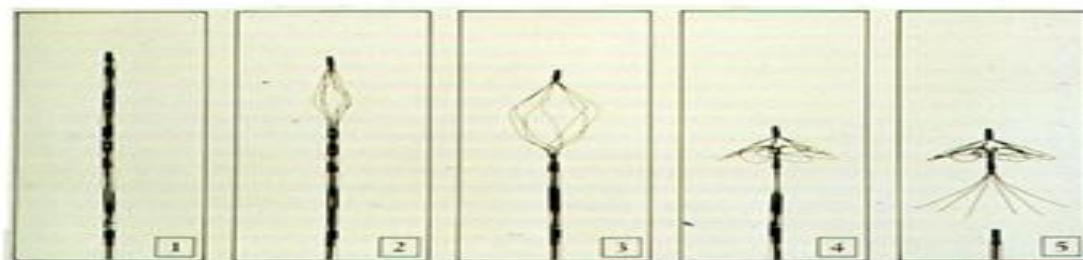
Slika 16. Fazni dijagram Ni-Ti [29]

#### 2.4. Primjena legura s prisjetljivosti oblika

Legure s prisjetljivosti oblika se zbog svojih specifičnih svojstava u odnosu na ostale legure primjenjuju u različitim područjima poput strojarske industrije, elektroindustrije, medicine, mode i dekoracije [15,30]. Pored navedenih industrijskih grana legure s prisjetljivosti oblika primjenu nalaze i u robotici gdje se upotrebljavaju u obliku mikroaktuatora, umjetnih dijelova tijela [31].

Upotreba legura s prisjetljivosti oblika na području biomedicine datira još iz 1975. godine implantacijom ortodontskog uređaja napravljenog od NiTi legure. Najzastupljenija upotreba legura s prisjetljivosti oblika je u području medicine zbog odličnog svojstva biokompatibilnosti, efekta prisjetljivosti i pseudoelastičnosti. Najčešće grane medicine u kojima se legure s prisjetljivosti oblika primjenjuju su ortodontcija, ortopedija i krvožilni sustavi.

Zbog izrazito dobrog svojstva biokompatibilnosti i efekta prisjetljivosti oblika najnovija primjena legura s prisjetljivosti oblika je u krvožilnim sustavima. Povećani rizik koji sa sobom nosi operativni zahvat, pogotovo zbog osjetljivosti krvožilnih sustava, dovodi do toga da liječnici u posljednje vrijeme upotrebljavaju legure s prisjetljivosti oblika u obliku mini medicinskih uređaja. Prvi takav primjer upotrebe implantacije u krvožilni sustav je u obliku "Simon filtera" prikazan na slici 17 (radi sprječavanja embolije pacijenta) [31].



Slika 17. Filter ugruška krvi za implantaciju u krvožilni sustav [32]

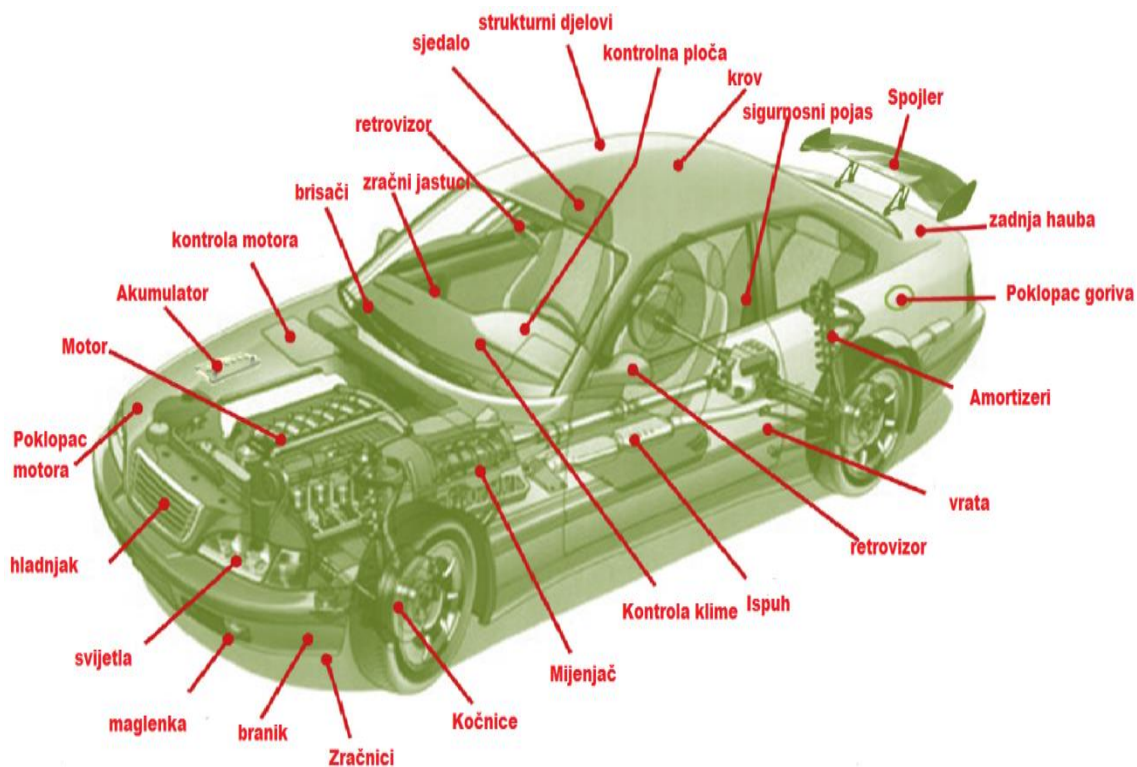
Legure s prisjetljivosti oblika služe kao primjenjivi materijali u ortodonciji. Jedna od glavnih primjena u ortodonciji je u obliku zubnih aparata i uređaja za ispiranje zubnih kanala. Glavna prednost legure s prisjetljivosti oblika u odnosu na nehrđajući čelik je njezino izrazito svojstvo biokompatibilnosti i pseudelastičnosti koje se javlja pri otporu sile koju zubi prouzrokuju odupirujući se stezanju aparata. Jedna od prednosti kod ispiranja zubnih kanala uz korištenje Ni-Ti legura je njezina savitljivost i prilagodba rada pod različitim kutevima. Prikaz ortodontskih aparata izrađenih od legure s prisjetljivosti oblika dan je na slici 18 [7].



Slika 18. Ortodontski uređaji napravljeni od legure s prisjetljivosti oblika [7]

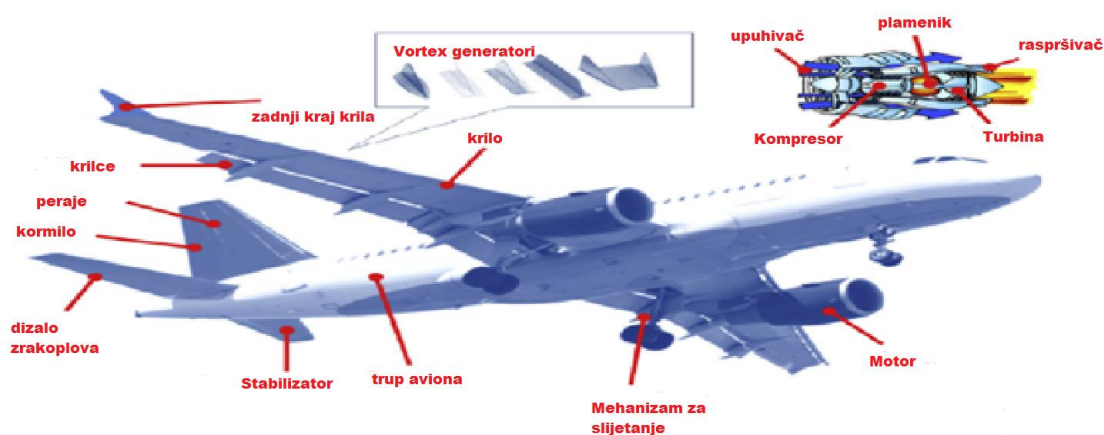
Legure na bazi bakra najčešću primjenu nalaze u arhitekturi i trodimenzionalnim proizvodima zbog svoje obradivosti, a najzastupljenija legura u industriji je Cu-Zn-Al koja je ujedno i prva legura koja se komercijalno upotrebljavala kao legura s prisjetljivosti oblika [9].

Na slikama 19 i 20 može se vidjeti različita primjena legura s prisjetljivosti oblika u najatraktivnijim industrijama poput avioindustrije i automobilske industrije. U automobilskoj industriji glavnu zadaću predstavlja sigurnost i udobnost tokom vožnje, a primjena legure s prisjetljivosti oblika to može omogućiti. Najčešća primjena legura s prisjetljivosti oblika u autoindustriji je u obliku aktuatora, senzora, spojki pogonskih kotača i rasplinjača [5].



Slika 19. Primjena legura s prisjetljivosti oblika u automobilu [5]

Pored autoindustrije primjena legura s prisjetljivosti oblika također je zastupljena u avioindustriji. Primjena legura s prisjetljivosti oblika u avioindustriji najčešće je u obliku prigušivača vibracija u mlaznim motorima, amortizerima, kugličnim ležajevima, opremi za slijetanje, zračnim pregradama koje služe za optimizaciju aerodinamike pri različitim brzinama. Prednost upotrebe legura s prisjetljivosti oblika u odnosu na ostale materijale je u tome što proizvođačima omogućuju smanjenje težine i povećanje učinkovitosti samih komponenti aviona [31]. Primjena legura s prisjetljivosti oblika u avioindustriji prikazana je na slici 20.



Slika 20. Primjena legura s prisjetljivosti oblika u avioindustriji [5]

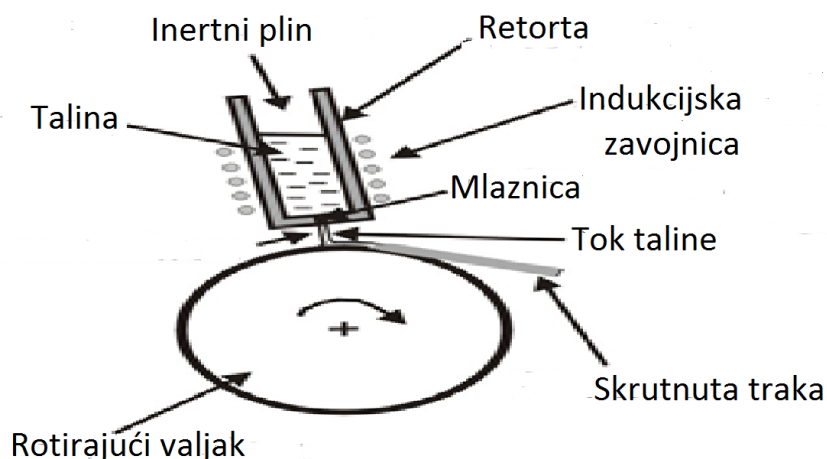
### 3. EKSPERIMENTALNI DIO

#### 3.1. Lijevanje i toplinska obrada Cu-Al-Mn-(Ti) legura

Istraživane Cu-Al-Mn i Cu-Al-Mn-Ti legure s prisjetljivosti oblika proizvedene su postupkom lijevanja "melt spinning" iz tehnički čistih komponenata Cu (čistoća 99,9%), Al (čistoća 99,5%), Mn (čistoća 99,8%) uz dodatak Ti (čistoća 99,8 %), tablica 3. Postupak "melt spinning" može se opisati kao tehnika dobivanja tankih traka očvršćavanjem mlaza taline u hlađenom plinu ili na čvrstoj podlozi [3]. Postupak se temelji na rotirajućem valjku ili bubnju koji imaju ulogu hlađenja mlaza raspršenog metala. Postoje dva postupka "melt spinning" tehnike lijevanja, prvi postupak je tzv. "planer flow casting" što u slobodnom prijevodu znači lijevanje ravnog toka pri kojem je talina u kontaktu s bubnjem ili valjkom koji ju pritom hladi, a tako ohlađena talina se izvlači pomoću rotirajućeg kotača u obliku žice ili trake. Druga vrsta postupka je tzv. "free jet" koji se bazira na raspršivanju mlaza taline na rotirajući kotač [34]. Opisani drugi postupak predstavlja ujedno i najefikasniji i najbrži postupak pri čemu brzina hlađenja taline dostiže vrijednosti  $10^5 - 10^7 Ks^{-1}$ . Debljine proizvedene trake iznose 10-100  $\mu m$ , dok širina ovisi o postupku lijevanja trake te veličini mlaznice [3]. Na slici 21 shematski je prikazan "free jet melt spinning" postupak. Postizanjem većih brzina hlađenja "melt spinning" metodama lijevanja uspijeva se u mikrostrukturi zadržati homogena  $\beta$  faza, a u legurama s prostorno centriranom kubičnom strukturom postiže se martenzitna mikrostruktura već u lijevanom stanju [3].

Tablica 3. Kemijski sastav istraživanih legura, mas. %

Legura	Cu	Al	Mn	Ti
Cu-Al-Mn	83	9	8	-
Cu-Al-Mn-Ti	82,3	8,3	9,4	1



Slika 21. Shematski prikaz proizvodnje brzo skrutnutih Cu-Al-Mn-(Ti) traka na „melt spinneru“

Nakon lijevanja traka iz Cu-Al-Mn i Cu-Al-Mn-Ti legure provedena je toplinska obrada. Toplinska obrada se sastojala od žarenja na 900 °C u trajanju 30 minuta te hlađenja u vodi. Žarenje je provedeno u elektrootpornoj komornoj peći (slika 22). U tablici 4 dan je prikaz parametara toplinske obrade te načina označavanja uzoraka.



Slika 22. Fotografija elektrootporne komorne peći za žarenje

Tablica 4. Parametri toplinske obrade i način označavanja uzoraka

Legura	Stanje	Oznaka	Temperatura žarenja, °C	Vrijeme, min	Hlađenje
Cu-Al-Mn	Lijeivano	1L	-	-	-
	Kaljeno	1K	900	30	voda
Cu-Al-Mn-Ti	Lijeivano	2L	-	-	-
	Kaljeno	2K	900	30	voda



### 3.2. Metalografska priprema

Postupak metalografske pripreme sastojao se iz 3 dijela: brušenje, poliranje i nagrivanje. Priprema Cu-Al-Mn-(Ti) legura postupcima metalografske pripreme opisana je u nastavku. Postupak brušenja provodio se na uređaju Buehler “Phoenix Beta“ (slika 23).



Slika 23. Fotografija uređaja Buehler “Phoenix Beta“ za metalografsku pripremu uzoraka

Uzorci Cu-Al-Mn-(Ti) legura za metalografsku pripremu dobiveni su postupkom vrućeg prešanja trake (na visokoj temperaturi i tlaku) pomoću vodljive mase na uređaju Buehler Simplimet. Brušenje uzoraka provodilo se pomoću brusnih papira uz konstantno hlađenje vodom. Postupak brušenja izvodio se pomoću različitih granulacija brusnih papira (120-1200), a potrebna sila prilikom brušenja iznosila je 20-30 N. Rezultati brušenja provjeravali su se na temelju veličine riseva na uzorcima, a kontrola se provodila na optičkom mikroskopu analizom površine. Nakon postizanja zadovoljavajuće površine (bez riseva na uzorcima) slijedilo je poliranje. Postupak poliranja se provodio na istom uređaju kao i brušenje, ali se podloga zamjenila finom tkaninom (filc) uz dodatak vodene suspenzije  $0,3\mu Al_2O_3$ . Takvim načinom obrade uzoraka dobivena je sjajna površina te uklonjeni zaostali risevi na površini uzoraka. Nakon poliranja proveden je postupak nagrivanja uzoraka u otopini 5g  $FeCl_3$  + 96 ml etanola +20 ml HCl u trajanju 3 sekunde. Slikom 24 prikazani su pripremljeni uzorci za mikrostrukturnu analizu.

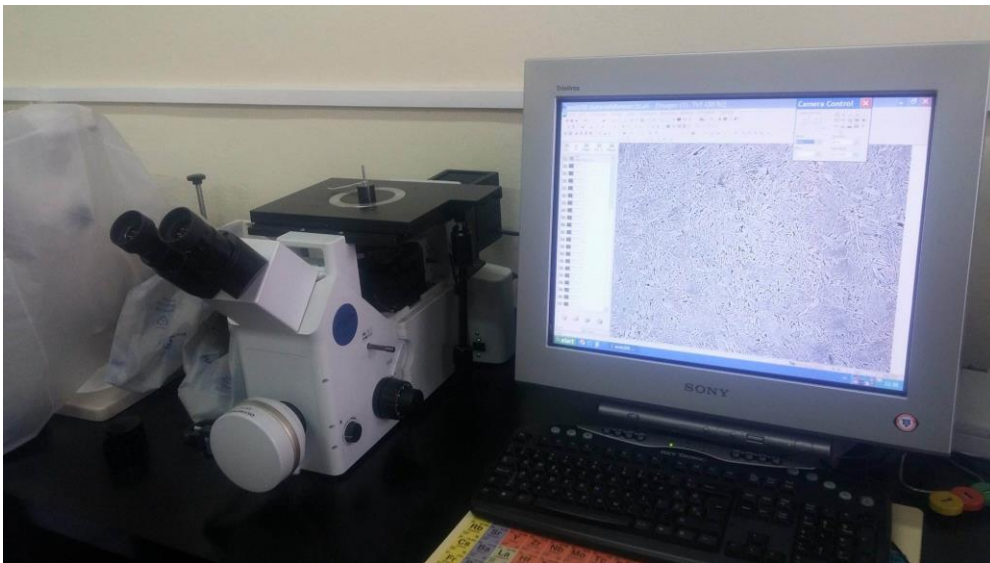


Slika 24. Fotografija uzoraka za mikrostrukturnu analizu Cu-Al-Mn-(Ti) legure nakon metalografske pripreme

### 3.3. Mikroskopska analiza

#### 3.3.1. Optička mikroskopija

Površinske nesavršenosti na uzorku nakon metalografske pripreme mogu se uočiti pomoću optičke mikroskopije. Uz pojave nesavršenosti na površini uzorka mogu se uočiti i granice faza nastale tijekom skrućivanja uzorka te mikrostrukturne greške. Rad optičkog mikroskopa temelji se na analizi površine uzorka odbijanjem svjetlosti s površine uzorka uz maksimalno povećanje do 1000 puta. Promatrani uzorci ispitivanih Cu-Al-Mn-(Ti) legura snimani su pri različitim povećanjima (50X, 100X, 200X, 500X i 1000X) i pri različitim pozicijama na optičkom mikroskopu GX51, slika 25. Slika površine uzorka optičkom mikroskopijom dobije se pomoću kombinacije svjetlosti i sustava leća.



Slika 25. Fotografija optičkog mikroskopa Olympus GX51

#### 3.3.2. Pretražna elektronska mikroskopija

Razlika između pretražnog elektronskog mikroskopa (SEM) u odnosu na optički mikroskop temelji se na skeniranju površine uzorka fokusiranim snopom elektrona. Princip rada SEM-a temelji se na magnetskim lećama koje usmjeravaju i fokusiraju elektrone na površinu uzorka, a sama pozicija tako raspršenih elektrona je između katode i anode pod visokim naponom. Položaj uzorka je na nosaču u komori mikroskopa, dok je izvor elektrona katoda koja se nalazi u emisijskoj komori. Postupak analize pomoću SEM-a provodi se u vakuumu (od  $10^{-2}$  do  $10^{-8}$  Pa), a prilikom udara elektrona na površinu dolazi do pojave različitih efekata koji služe kao slikovni prikaz na SEM-u. Pritom SEM može koristiti 3 tipa detektora:

- SE-detektor sekundarnih elektrona,
- BSE-detektor povratnog raspršenja,
- EDS-energijsko disperzijski spektrometar.

Detektor sekundarnih elektrona služi za detektiranje odbijenih elektrona prilikom sudara s atomskom jezgrom uzorka, a pokazuje uzorak u nijansama sive boje koja dogovara atomskim težinama atoma uzorka. Detektor sekundarnih elektrona detektira elektrone koji nastaju prilikom izbijanja iz elektronskog omotača u trenutku sudara elektrona iz snopa i uzorka. Izbijanje elektrona iz elektronskog omotača uzrokuje nastanak praznog mjesta kojeg zamjenjuje elektron iz druge elektronske ljuske više energije. Prilikom tog elektronskog skoka javlja se emitiranje jednog kvanta energije ili X-zraka. Ovakav način rada detektora služi za određivanje kemijskog sastava određenih mjesta uzorka. Mikrostrukturna karakterizacija uzoraka Cu-Al-Mn-(Ti) legura provedena je pri različitim povećanjima (500-5000X) na pretražnom elektronskom mikroskopu TESCAN VEGA 5136MM, slika 26. Navedeni mikroskop opremljen je sustavom za energetska disperzijsku spektroskopiju (EDS).



Slika 26. Fotografija pretražnog elektronskog mikroskopa TESCAN VEGA 5136 MM opremljenog uređajem za energetska disperzijsku spektroskopiju (EDS)



### 3.4. Diferencijalno pretražna kalorimetrija

Diferencijalno pretražna kalorimetrija (DSC) je tehnika toplinske analize koja omogućuje određivanje temperatura faznih transformacija. Diferencijalno pretražna kalorimetrija prati promjenu toplinskog toka prilikom zagrijavanja između istraživog i referentnog materijala. Ukupna DSC krivulja suma je dva parametra pri čemu je prvi dio vezan uz promjenu topline uslijed promjene ( $m \times c_p \times \Delta T$ ) temperature, dok je drugi dio vezan uz entalpiju fazne transformacije materijala. Upotreba diferencijalno pretražne kalorimetrije kod metalnih legura služi za određivanje temperatura i toplina faznih transformacija. Prilikom zagrijavanja metalnih legura očitavaju se endotermni pikovi (temperatura solidusa označava se kao početak endoternog pika na krivulji zagrijavanja, a temperatura likvidusa očitava se kao maksimum pika na krivulji zagrijavanja). Suprotno tome na krivuljama hlađenja promatra se egzoterm hlađenja [34].

Trake Cu-Al-Mn-(Ti) legura s prisjetljivosti oblika analizirane su na diferencijalnom pretražnom kalorimetru prikazanom na slici 27. Navedeni uređaj omogućuje analizu i pri temperaturi ispitivanja ispod sobne temperature. Uzorci su ispitivani u temperaturnom području od -100 °C do +250 °C u dva ciklusa zagrijavanjem/hlađenjem, uz brzinu 10°C/min.



Slika 27. Fotografija diferencijalnog skenirajućeg kalorimetra Mettler Tolledo 822e

### 3.5. Određivanje faznog sastava rendgenskom faznom analizom

Rendgenska fazna (difrakcijska) analiza (XRD) je analiza koja postupkom nedestruktivne tehnike omogućuje informacije o kristalnoj i kemijskoj strukturi različitih materijala. Rendgenska analiza za analizu kristalnih tvari koristi difrakcijsku sliku (difraktogram) dobivenu raspršivanjem rendgenskog zračenja na promatranom uzorku. Određivanje molekularne i kristalne strukture (kutovi među atomima, dužine veza među atomima) predstavlja osnovni cilj rendgenske difrakcijske analize. Osnovna pojava kod rendgenske difrakcijske analize je difrakcija. Difrakcija nastaje padom rendgenskih zraka na kristal te ioni ili atomi djeluju kao novi sekundarni izvor zračenja. Emitiranje rendgenskih zraka iz metala nastaje u rendgenskoj cijevi (katodna cijev). Prilikom interakcije elektrona s anodom nastaju rendgenske zrake koje se šire u prostoru. Pravilan raspored atoma u kristalnoj rešetci predstavlja trodimenzionalnu rešetku za valove kratkih valnih duljina slično rendgenskim zrakama [35,36]. Između nastalih rasutih zraka dolazi do interakcije te se dio valova pojačava dok dio slabi ili se čak poništava. Valna duljina zračenja i dimenzije rešetke kao parametri difrakcije elektromagnetskog zračenja moraju biti bliski, to ujedno predstavlja osnovni uvjet pri kojem bi se ostvarila difrakcija elektromagnetskog zračenja [35]. Pomoću Braggove jednadžbe može se odrediti valna duljina zračenja:

$$2d\sin\theta = n\lambda \quad (5)$$

Pri čemu je  $d$ - udaljenost između ravnina,  $\lambda$ -valna duljina,  $\theta$ -kut.

Pojačanje zraka nastaje kada je:

$$n\lambda = 2d\sin\theta \quad (6)$$

Eksperimentalnim određivanjem Braggovog kuta i poznavanjem valne duljine ( $\lambda$ ) upotrebljenih rendgenskih zraka možemo odrediti razmak između ravnina atoma ( $d$ ) u kristalnoj rešetci [36].

Rendgenska fazna analiza u okviru ovog diplomskog rada provedena je na uređaju Shimadzu 6000, slika 28.

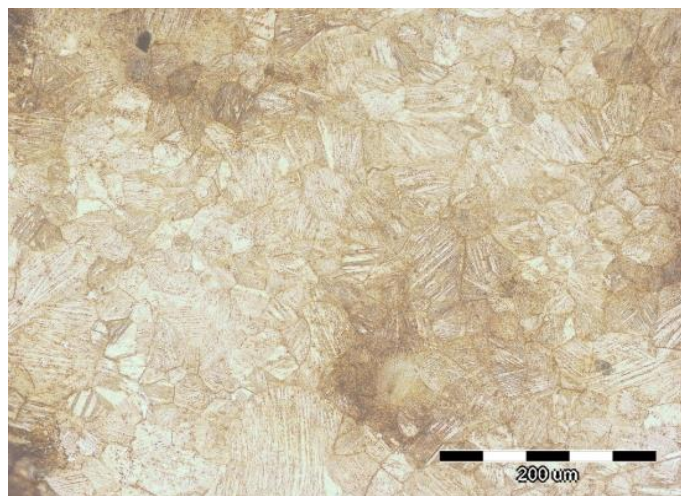


Slika 28. Fotografija uređaja za rendgensku faznu analizu Shimadzu 6000

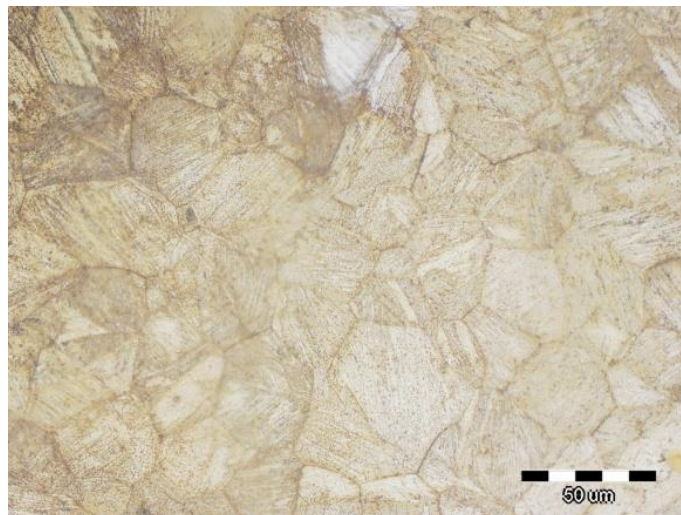
## 4. REZULTATI I RASPRAVA

### 4.1. Optička i pretražna elektronska mikroskopija Cu-Al-Mn-(Ti) legura

Optičkom mikroskopijom Cu-Al-Mn i Cu-Al-Mn-Ti legure jasno je prikazana površina legura u lijevanom i kaljenom stanju (slike 29-32). Na optičkim mikrografijama lijevane i kaljene Cu-Al-Mn legure može se uočiti određeno povećanje zrna u kaljenom stanju (slike 29 i 30). Optička mikrografija Cu-Al-Mn-Ti legure u lijevanom stanju pokazuje znatno drugačiju mikrostrukturu u odnosu na Cu-Al-Mn leguru. Legura Cu-Al-Mn u lijevanom i kaljenom stanju pokazuje prisutnost martenzitne mikrostrukture. Nasuprot tome, na mikrografijama Cu-Al-Mn-Ti legure se ne primjećuje nastanak martenzita u lijevanom stanju (slika 31). Toplinskom obradom (900°C/30min/H<sub>2</sub>O) uspjelo se postići martenzitnu mikrostrukturu i kod Cu-Al-Mn-Ti legure (slika 32).



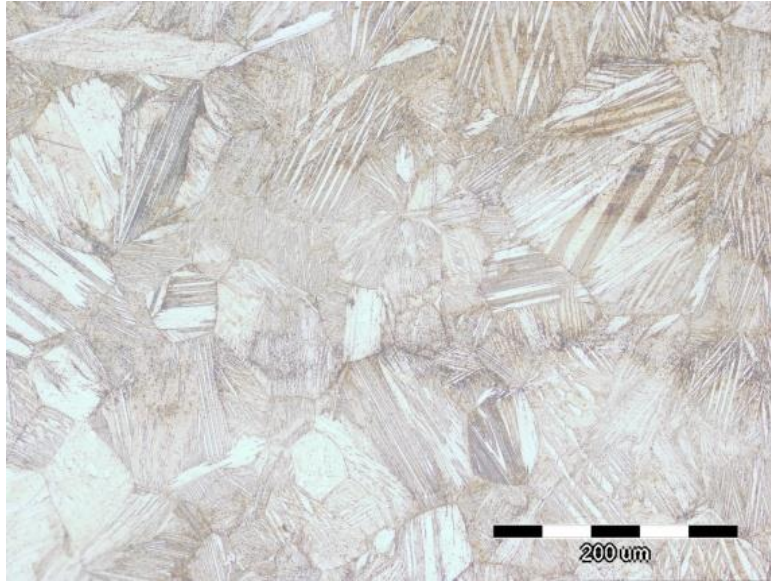
(a)



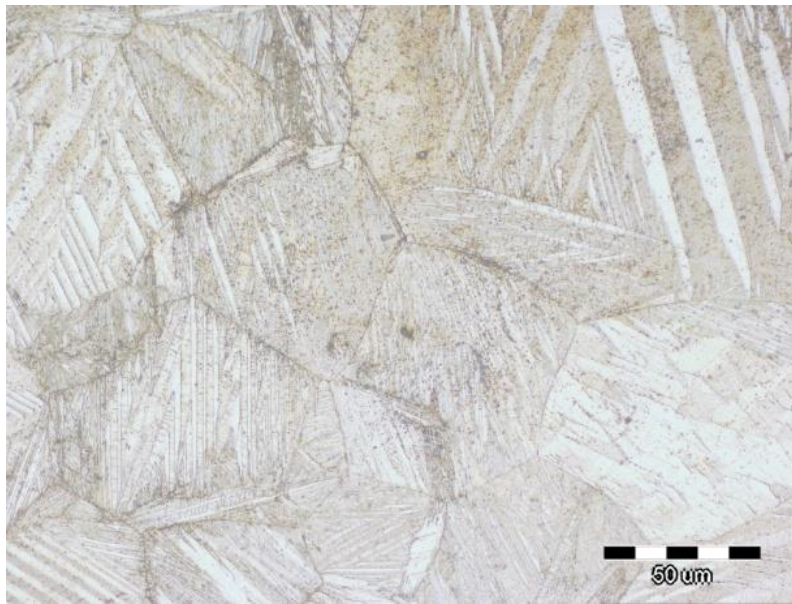
(b)

Slika 29. Optičke mikrografije lijevane Cu-Al-Mn legure pri povećanjima 200X (a) i 500X

(b)



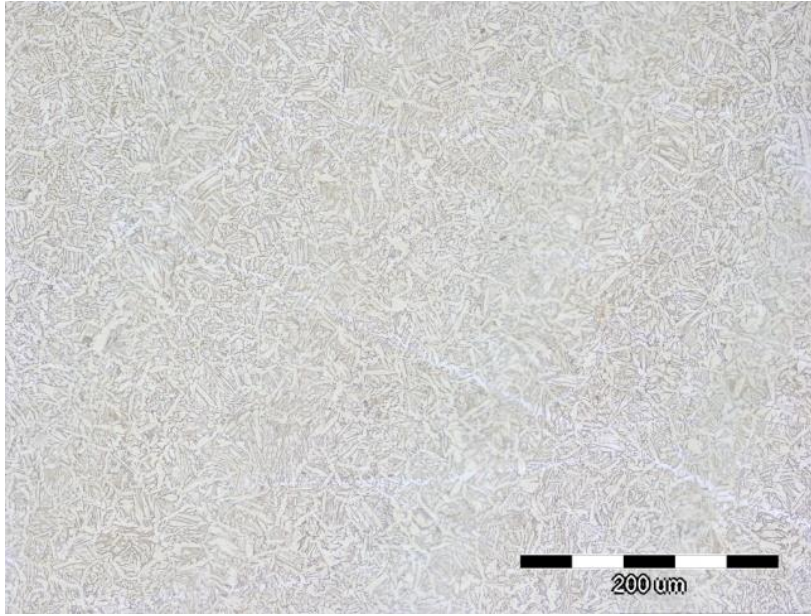
(a)



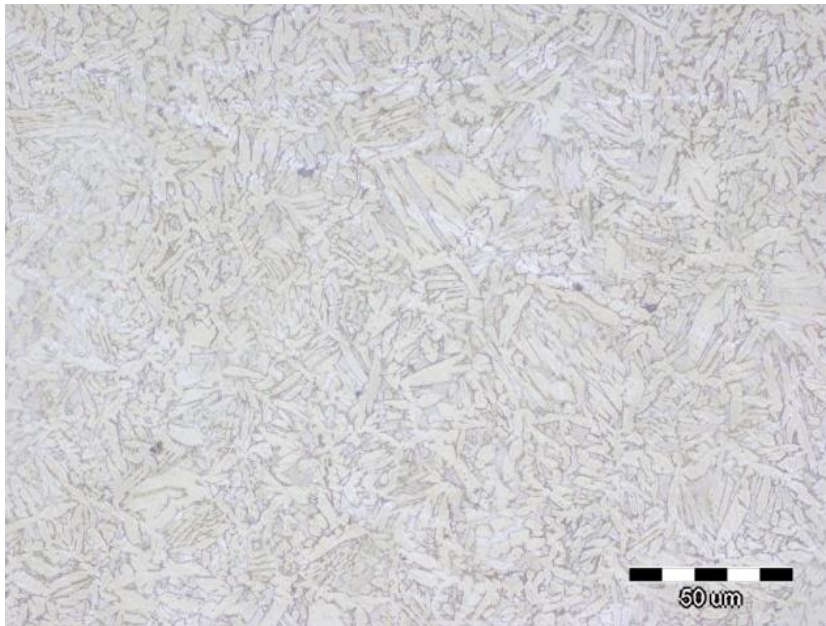
(b)

Slika 30. Optičke mikrografije kaljene ( $900^{\circ}\text{C}/30\text{min}/\text{H}_2\text{O}$ ) Cu-Al-Mn legure pri povećanjima 200X (a) i 500X (b)



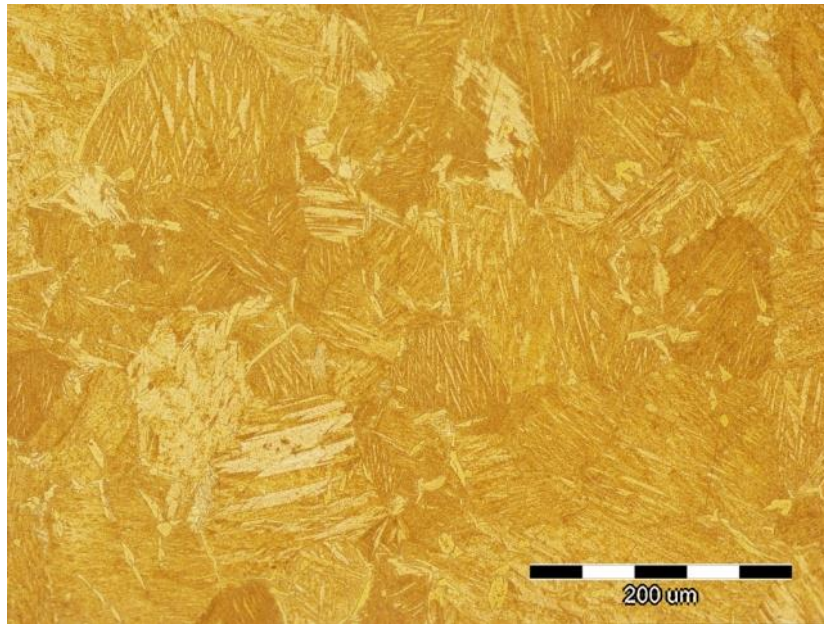


(a)

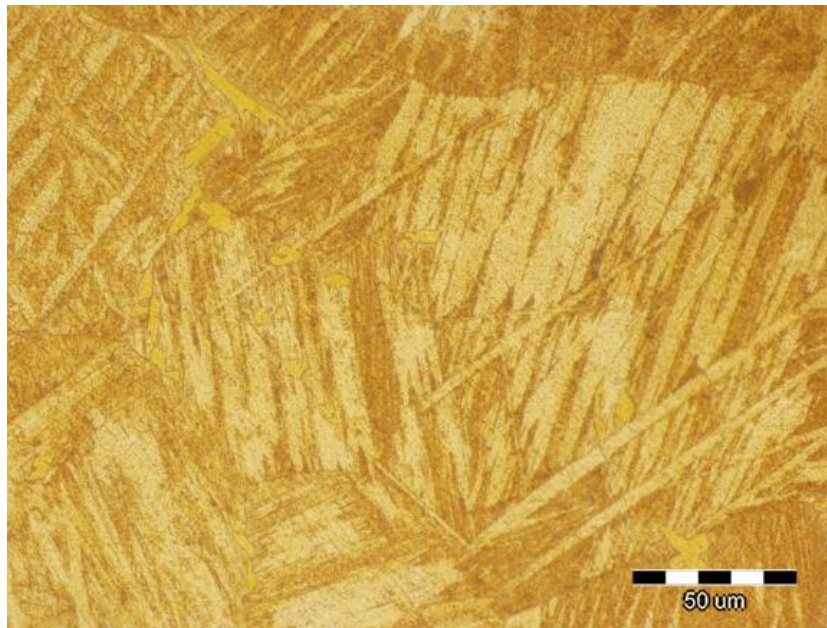


(b)

Slika 31. Optičke mikrografije lijevane Cu-Al-Mn-Ti legure pri povećanjima 200X (a) i 500X (b)



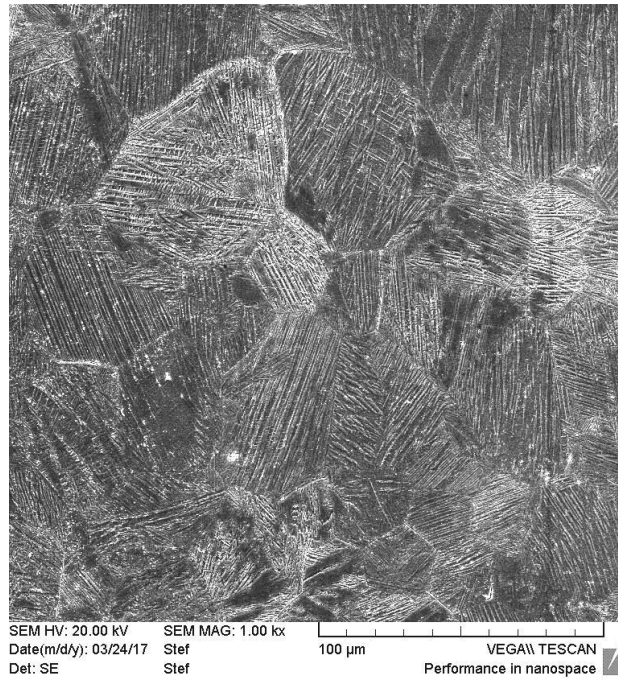
(a)



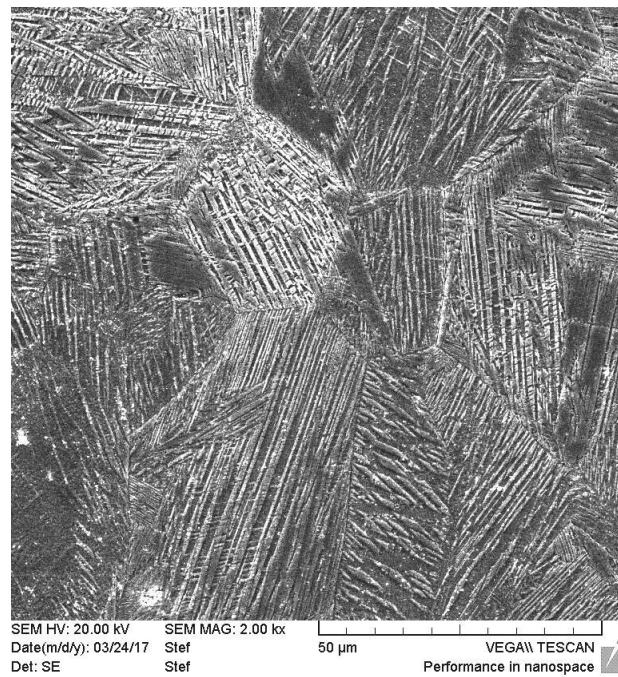
(b)

Slika 32. Optičke mikrografije kaljene ( $900^{\circ}\text{C}/30\text{min}/\text{H}_2\text{O}$ ) Cu-Al-Mn-Ti legure pri povećanjima 200X (a) i 500X (b)

Detaljnija mikrostrukturna karakterizacija provedena je pretražnom elektronskom mikroskopijom i energetska disperzijskom analizom. Slikama 33-36 prikazane su SEM mikrografije Cu-Al-Mn i Cu-Al-Mn-Ti legure u lijevanom i kaljenom stanju. Navedene SEM mikrografije potvrđuju rezultate optičke mikroskopije. Lijevano stanje Cu-Al-Mn legure pokazuje prisutnost martenzitne faze te mjestimična područja netransformirane  $\beta$  faze. Slična mikrostruktura je zamijećena i kod kaljenog stanja Cu-Al-Mn legure (slike 33 i 34). Lijevana Cu-Al-Mn-Ti legura ne pokazuje prisutnost martenzita te se njena mikrostruktura sastoji od dvofaznog područja  $\alpha + \beta_1$ . Žarenjem na temperaturi 900 °C nastaje jednofazna  $\beta_1$  struktura Cu-Al-Mn-Ti legure čijim kaljenjem dolazi do transformacije u martenzit tako da pored zaostale  $\beta_1$  faze mikrostruktura kaljene Cu-Al-Mn-Ti legure sadrži i martenzit. Iz literature [37] je poznato da Cu-Al-Mn legura podliježe martenzitnoj transformaciji iz  $\beta$  faze (koja je stabilna pri visokim temperaturama). Tijekom kaljenja iz  $\beta$  područja dolazi do  $\beta(A2) \rightarrow \beta_2(B2) \rightarrow \beta_1(L2_1)$  transformacije. Pri tome iz  $\beta_1$  faze mogu nastati tri oblika martenzita:  $\alpha'(3R)$ ,  $\beta'_1(18R)$  i  $\gamma'_1(2H)$ , što ovisi o sadržaju aluminijskog i manganskog. Kod nižeg sadržaja aluminijskog obično je dominantan  $\beta'_1$  martenzit. Nasuprot tome, kod višeg sadržaja aluminijskog nastaje  $\gamma'_1$  martenzit. Kod srednjih vrijednosti aluminijskog i manganskog istovremeno postoji  $\beta'_1$  i  $\gamma'_1$  martenzit. Mielzarek i suradnici [38] navode da ispod približno 500 °C Cu-Al-Mn ima uređenu strukturu L21 (bcc) koja transformira u 18R (male martenzitne pločice) ili 2H (velike martenzitne pločice). Hussain i suradnici [20] su također istraživali Cu-Al-Mn-Ti leguru te su utvrdili postojanje dvofaznog  $\alpha + \beta$  područja u lijevanom stanju. Kaljenjem navedene legure primjetili su sličan efekt koji je utvrđen u ovom diplomskom radu tj. nastanak martenzita  $\beta'_1$  i  $\gamma'_1$ . Poznato je da dodatkom titana u Cu-Al-Mn leguru dolazi do usitnjenja zrna [20]. Dodatkom 1 % Ti u leguru Cu-8,3Al-9,4Mn uspjelo se postići sitnije zrno u mikrostrukтури (slike 33 i 35) lijevanog stanja. Nastankom martenzita u kaljenom stanju također se može uočiti nešto sitnije zrno kod Cu-Al-Mn-Ti legure (slike 34 i 36).

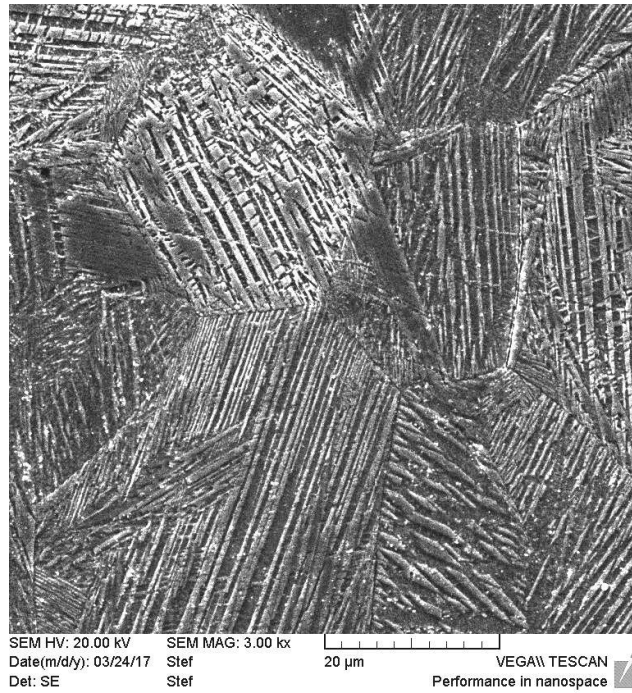


(a)



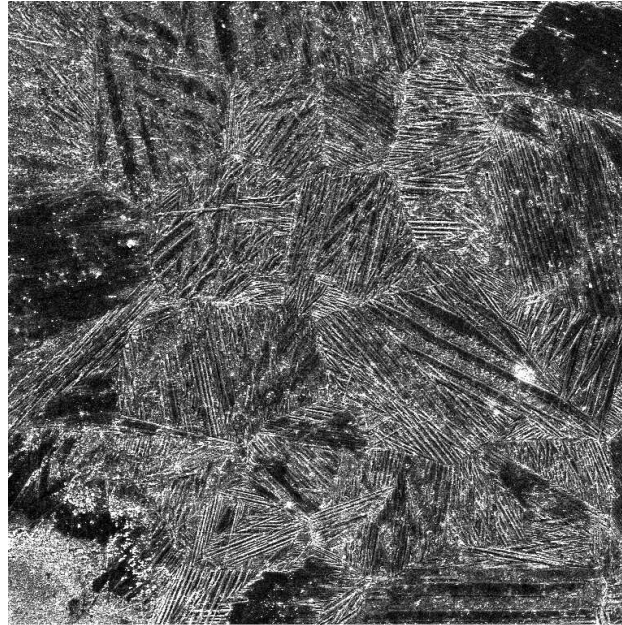
b)





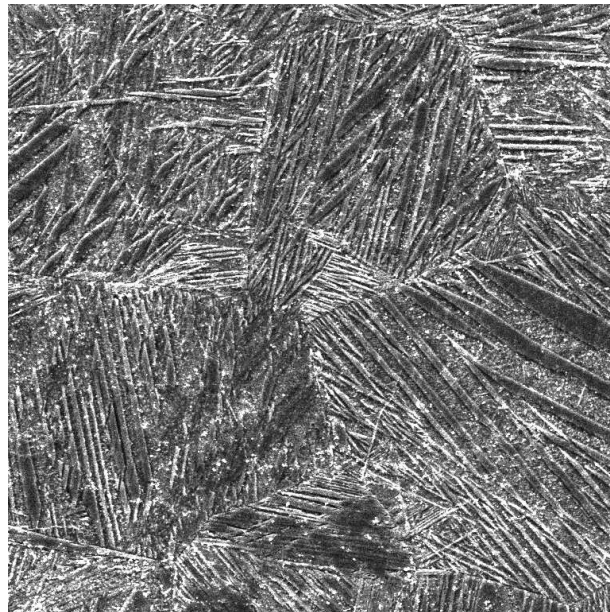
(c)

Slika 33. SEM mikrografije Cu-Al-Mn legure u lijevanom stanju pri povećanjima 1000X (a), 2000X (b) i 3000X (c)



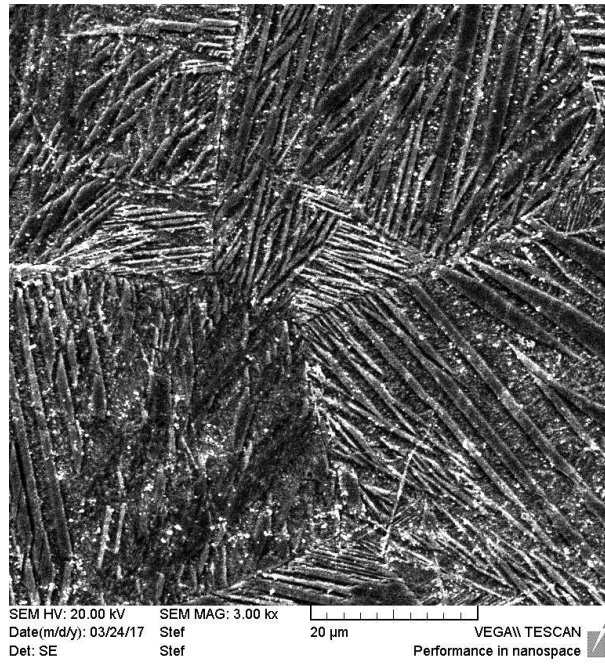
SEM HV: 20.00 kV SEM MAG: 1.00 kx 100 µm VEGA\\ TESCAN  
Date(m/d/y): 03/24/17 Stef Performance in nanospace  
Det: SE Stef

(a)



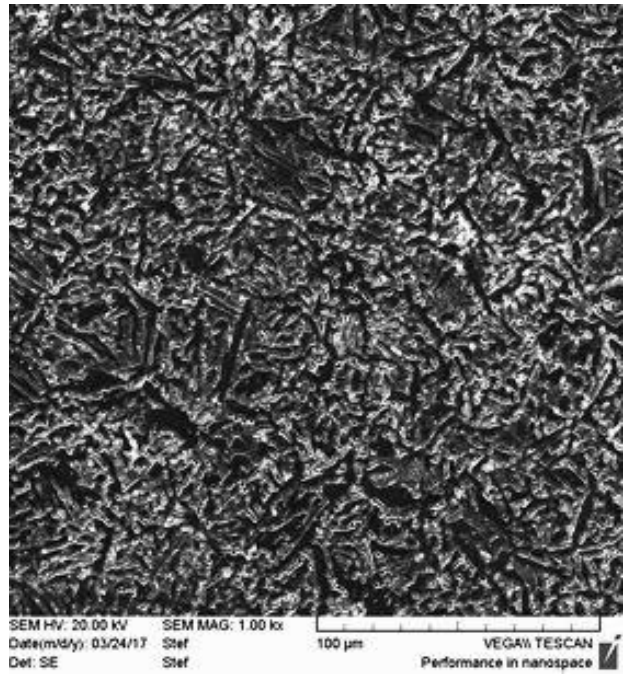
SEM HV: 20.00 kV SEM MAG: 2.00 kx 50 µm VEGA\\ TESCAN  
Date(m/d/y): 03/24/17 Stef Performance in nanospace  
Det: SE Stef

(b)

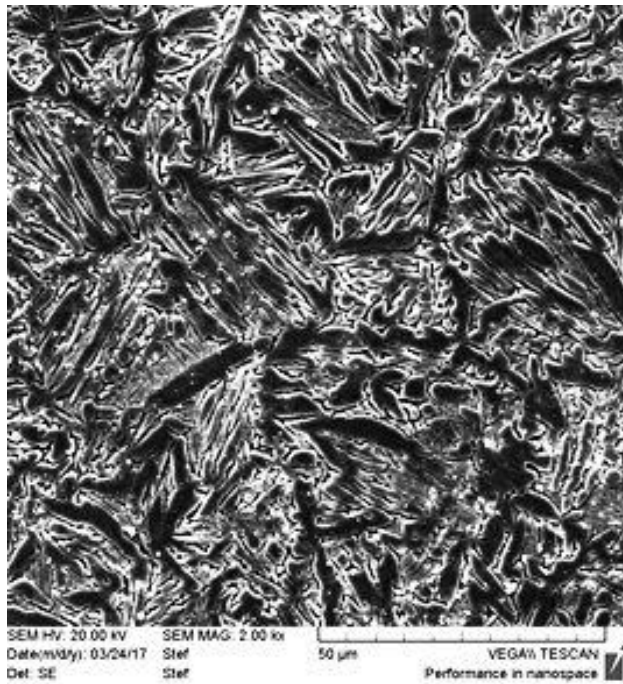


(c)

Slika 34. SEM mikrografije Cu-Al-Mn legure u kaljenom stanju ( $900^{\circ}\text{C}/30\text{min}/\text{H}_2\text{O}$ ) pri povećanjima 1000X (a), 2000X (b) i 3000X (c)



a)

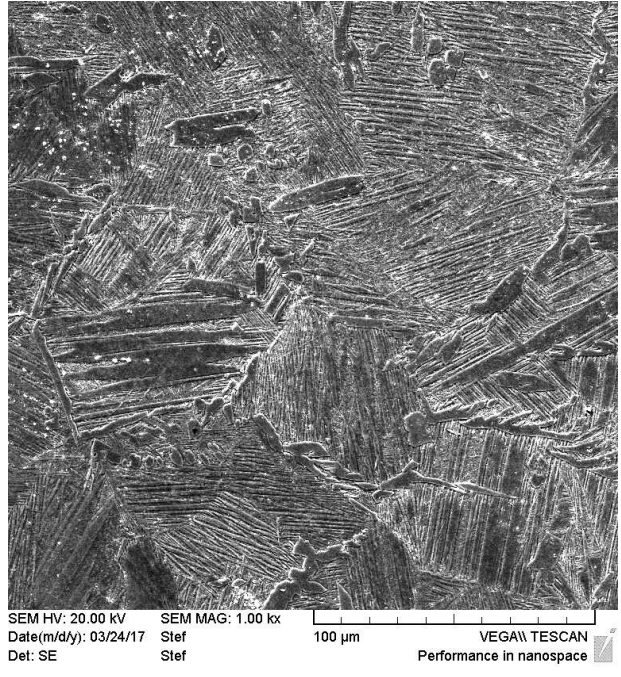


b)

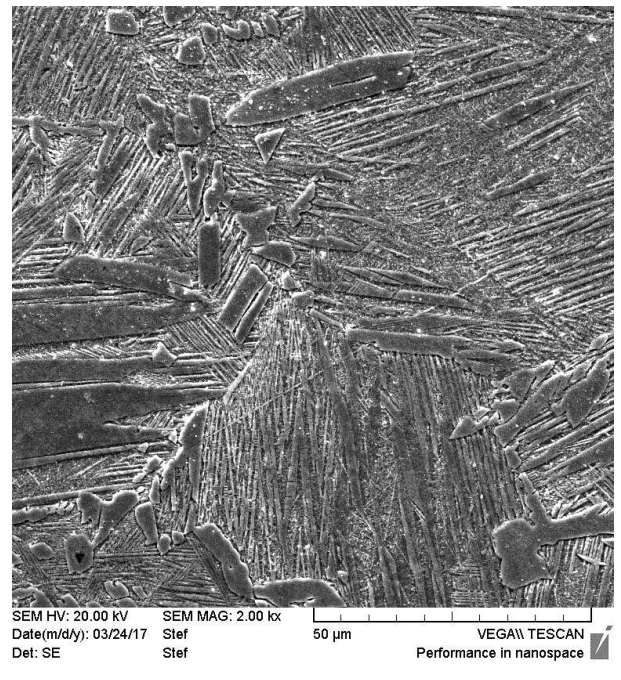


(c)

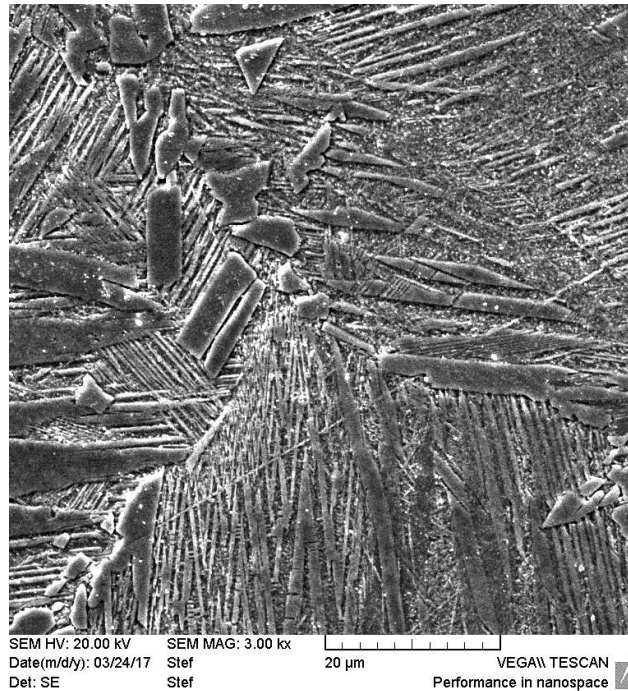
Slika 35. SEM mikrografije lijevane Cu-Al-Mn-Ti legure pri povećanjima 1000X (a), 2000X (b) i 3000X (c)



(a)



(b)

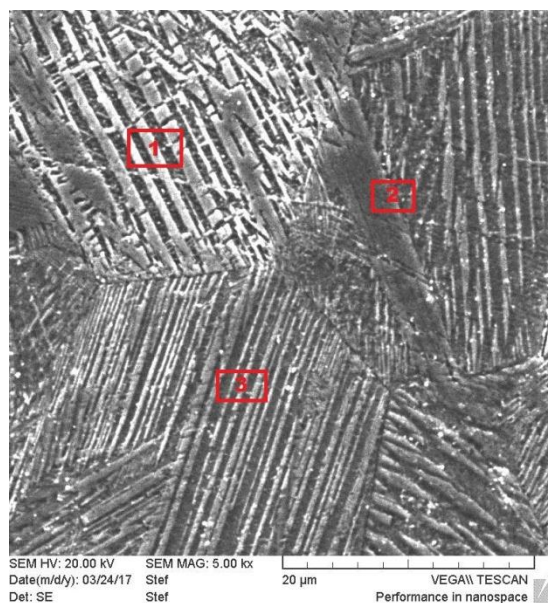


(c)

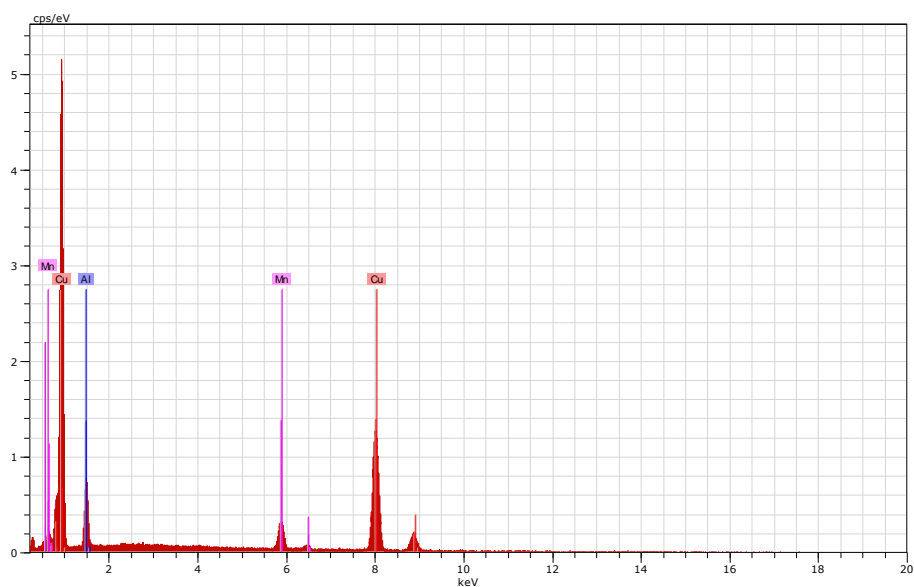
Slika 36. SEM mikrografije Cu-Al-Mn-Ti legure u kaljenom stanju ( $900^{\circ}\text{C}/30\text{min}/\text{H}_2\text{O}$ ) pri povećanjima 1000X (a), 2000X (b), i 300X (c)

Na slikama 37-40 prikazani su rezultati SEM i EDS analize Cu-Al-Mn i Cu-Al-Mn-Ti legure prije i nakon toplinske obrade. EDS analiza kemijskog sastava Cu-Al-Mn i Cu-Al-Mn-Ti legure na različitim pozicijama prikazana je u tablicama 5-8. Nastanak martenzita prikazan SEM mikrografijom lijevane Cu-Al-Mn legure prikazan je na slici 37 gdje se jasno vidi nastanak martenzita. Analizom rezultata EDS analize (tablice 5 i 6) Cu-Al-Mn legure može se uočiti da se lijevanjem na “melt spinneru“ uspješno proizvesti vrlo homogenu leguru. U lijevanom stanju sadržaj bakra je iznosio 83,22-84,23 %, aluminija 8,44-9,37 % i mangana 7,33-7,59 %. Nakon kaljenja Cu-Al-Mn legure uočene su neznatne promjene u kemijskom sastavu ispitivanih pozicija (što se može povezati s greškom uređaja). EDS analiza Cu-Al-Mn-Ti legure također pokazuje postizanje homogenog sastava u lijevanom stanju (Cu= 86,51-87,24 %; Al= 5,56-5,91 %; Mn= 6,53-7,28 % i Ti= 0,40-0,55 %) (tablica 7). Slične vrijednosti EDS analize dobivene su i za kaljeno stanje Cu-Al-Mn-Ti legure (tablica 8).





a)



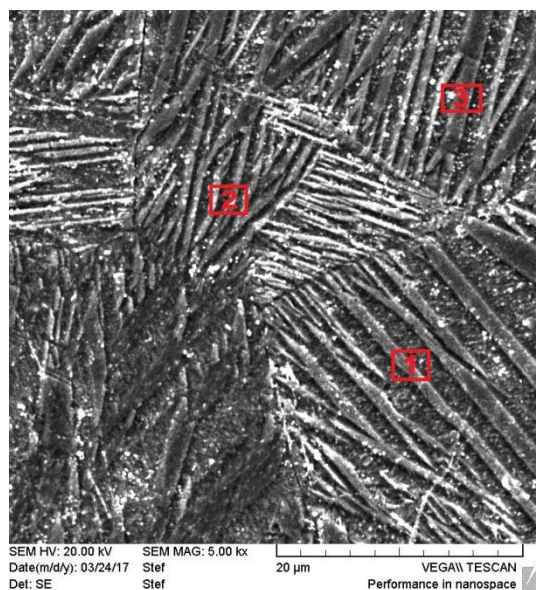
(b)

Slika 37. SEM mikrografija lijevane Cu-Al-Mn legure (a) i energetske disperzijske spektar (b) pozicije 1

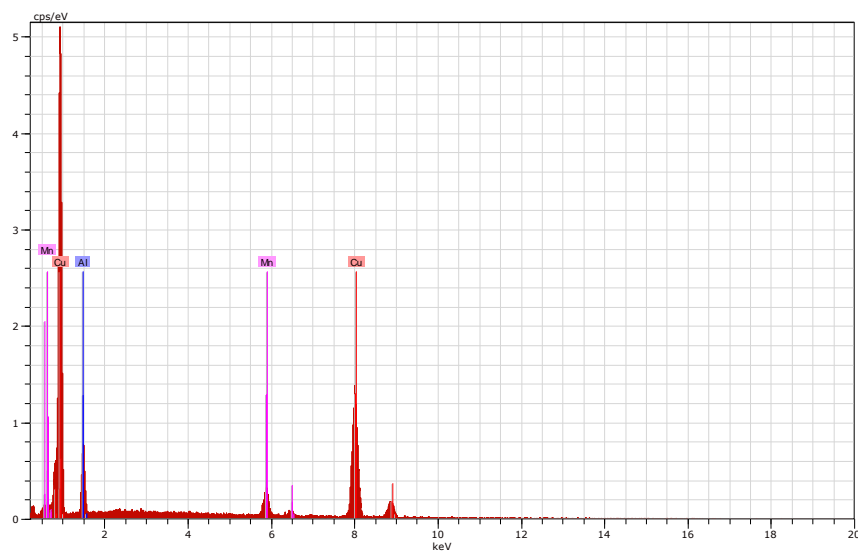
Tablica 5. Rezultati EDS analize lijevane Cu-Al-Mn legure, mas. % (pozicije označene na slici 37a)

Pozicija	Kemijski sastav, mas. %		
	Cu	Al	Mn
1.	83,22	9,37	7,41
2.	84,23	8,44	7,33
3.	83,85	8,56	7,59





(a)

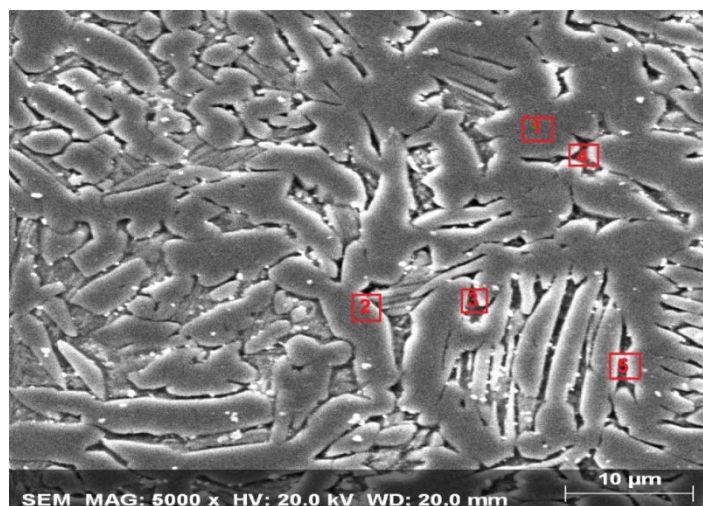


(b)

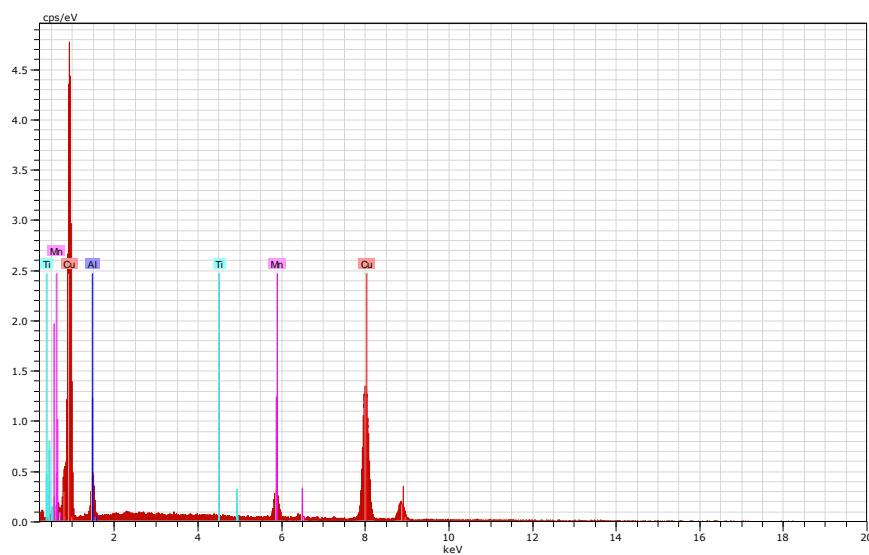
Slika 38. SEM mikrografija kaljene ( $900^{\circ}\text{C}/30\text{min}/\text{H}_2\text{O}$ ) Cu-Al-Mn legure (a) i energetska disperzijski spektar (b) pozicije 1

Tablica 6. Rezultati EDS analize kaljene ( $900^{\circ}\text{C}/30\text{min}/\text{H}_2\text{O}$ ) Cu-Al-Mn legure, mas. % (pozicije označene na slici 38a)

Pozicija	Kemijski sastav, mas. %		
	Cu	Al	Mn
1.	83,29	9,48	7,23
2.	84,67	8,74	7,60
3.	84,00	8,64	7,36



a)

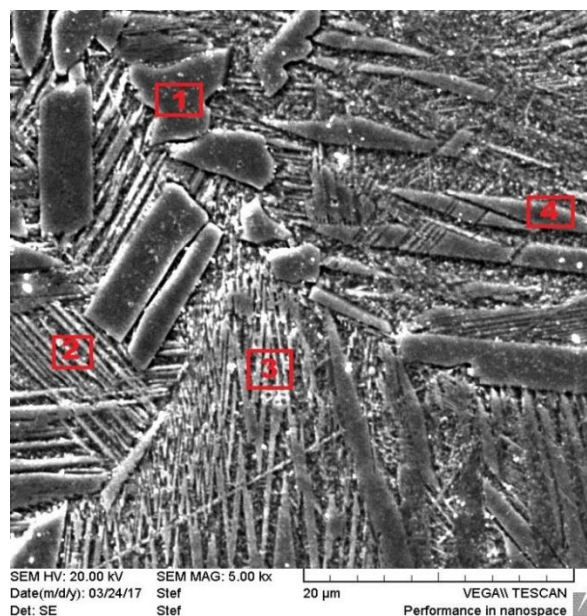


b)

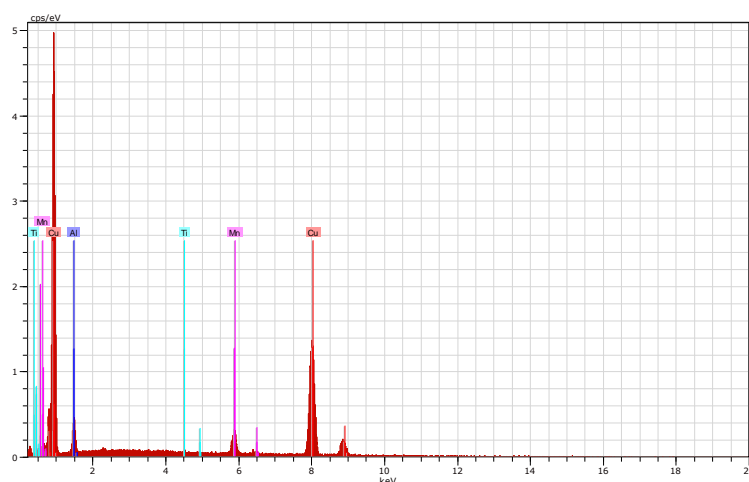
Slika 39. SEM mikrografija lijevane Cu-Al-Mn-Ti legure (a) i energetske disperzijske spektar (b) pozicije 1

Tablica 7. Rezultati EDS analize lijevane Cu-Al-Mn-Ti legure, mas. % (pozicije označene na slici 39a)

Pozicija	Kemijski sastav, mas. %			
	Cu	Al	Mn	Ti
1.	87,20	5,72	6,53	0,55
2.	87,18	5,56	6,85	0,41
3.	87,08	5,91	6,60	0,40
4.	86,51	5,77	7,28	0,44
5.	87,24	5,76	6,57	0,43



a)



b)

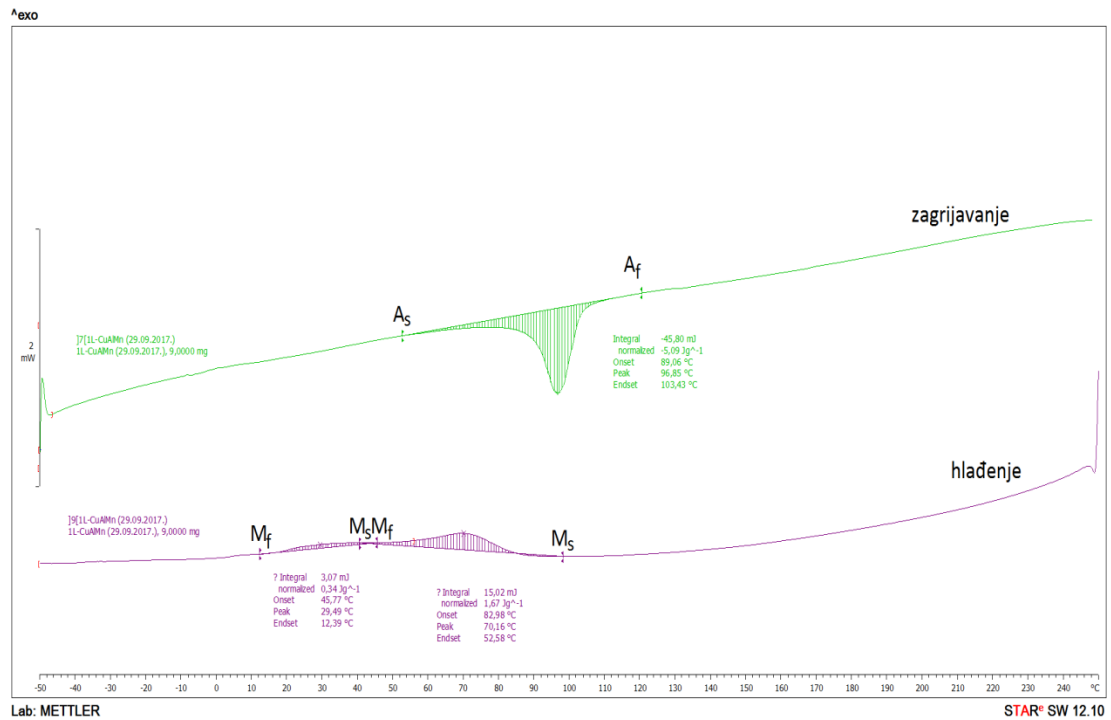
Slika 40. SEM mikrografija kaljene ( $900^{\circ}\text{C}/30\text{min}/\text{H}_2\text{O}$ ) Cu-Al-Mn-Ti legure (a) i energetsko disperzijski spektar (b) pozicije 1

Tablica 8. Rezultati EDS analize kaljene ( $900^{\circ}\text{C}/30\text{min}/\text{H}_2\text{O}$ ) Cu-Al-Mn-Ti legure, mas. % (pozicije označene na slici 40a)

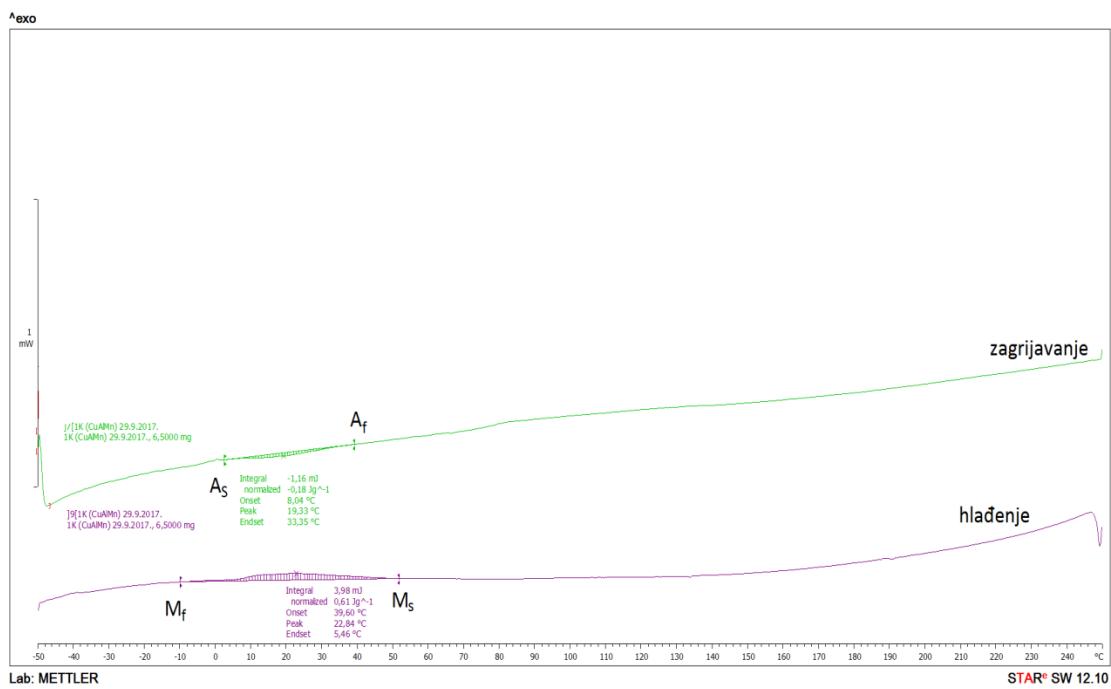
Pozicija	Kemijski sastav, mas. %			
	Cu	Al	Mn	Ti
1.	87,64	5,38	6,63	0,36
2.	86,21	6,21	7,12	0,46
3.	85,49	7,07	7,02	0,41
4.	85,98	6,57	7,11	0,34

## 4.2. Određivanje temperature faznih transformacija

Diferencijalno pretražnom kalorimetrijom Cu-Al-Mn i Cu-Al-Mn-Ti legura u lijevanom i kaljenom stanju određene su vrijednosti temperatura početka i završetka nastanka austenita te temperature početka i završetka nastanka martenzita. U lijevanom stanju početak stvaranja austenita kod Cu-Al-Mn legure je pri temperaturi 89,06 °C, a završetak pri 103,43 °C. Temperatura početka stvaranja martenzita je 82,97 °C, a temperatura završetka nastanka martenzita je 12,39 °C. Detaljnijom analizom DSC termograma Cu-Al-Mn legure može se uočiti da DSC rezultati lijevanog stanja Cu-Al-Mn legure pokazuju dva egzotermna pika na krivulji hlađenja (slika 41a). Oba navedena pika predstavljaju martenzitnu transformaciju, ali se vjerojatno radi o nastanku dva različita oblika martenzita. Kod kaljene Cu-Al-Mn legure austenitna transformacija počinje i završava na znatnoj nižoj temperaturi (tablica 9). U slučaju kaljene Cu-Al-Mn legure na krivulji hlađenja može se uočiti samo jedan egzotermni pik koji predstavlja martenzitnu transformaciju (slika 41b). Temperatura početka stvaranja austenita kod lijevane Cu-Al-Mn-Ti legure iznosi 11,31 °C, a završetak transformacije je na 39,13 °C. Početak stvaranja martenzita lijevane Cu-Al-Mn-Ti legure je na temperaturi 37,23°C, a završetak je pri -12,10 °C. Može se primjetiti slično ponašanje na krivulji hlađenja kao i za lijevanu Cu-Al-Mn leguru. U lijevanom stanju Cu-Al-Mn-Ti legura također na krivulji hlađenja pokazuje dva egzotermna pika (slika 42a, tablica 9). Vjerojatno se i ovdje radi o nastanku dva različita oblika (strukture) martenzita. Kaljena Cu-Al-Mn-Ti legura ostvaruje početak austenitne transformacije na temperaturi 8,33 °C, a završetak na temperaturi 34,08 °C. Temperatura početka stvaranja martenzitne faze kaljene Cu-Al-Mn-Ti legure je na temperaturi 37,57 °C, a završetak na temperaturi -9,57 °C (potpuna martenzitna mikrostruktura). Za razliku od kaljene Cu-Al-Mn legure u slučaju Cu-Al-Mn-Ti legure nakon kaljenja uočen je nastanak dva oblika martenzita na krivulji hlađenja (slika 42b). Temperaturna histereza za Cu-Al-Mn i Cu-Al-Mn-Ti legure u lijevanom i kaljenom stanju navedena je u tablici 9 te iznosi 22,88 °C do 91,04 °C

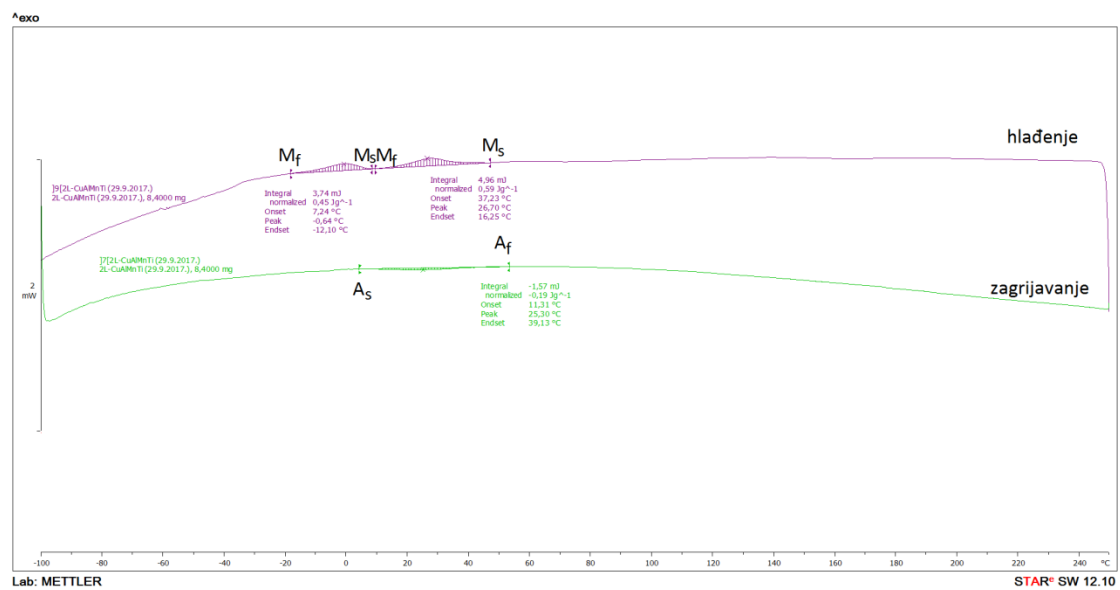


a)

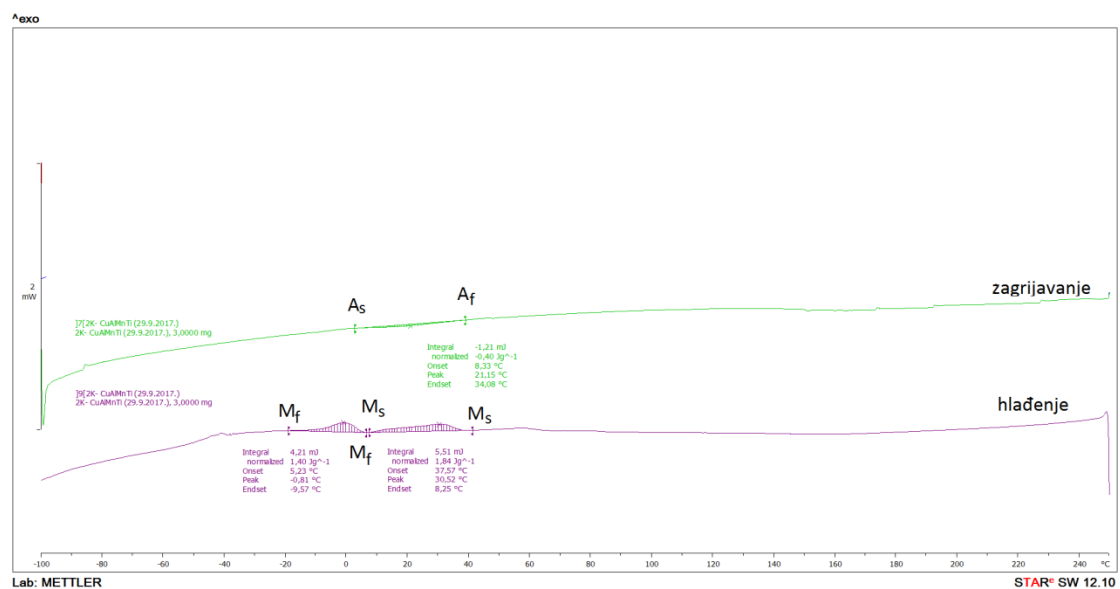


b)

Slika 41. DSC termogrami Cu-Al-Mn legure u lijevanom (a) i kaljenom stanju (b)



a)



b)

Slika 42. DSC termogrami Cu-Al-Mn-Ti legure u lijevanom (a) i kaljenom (b) stanju

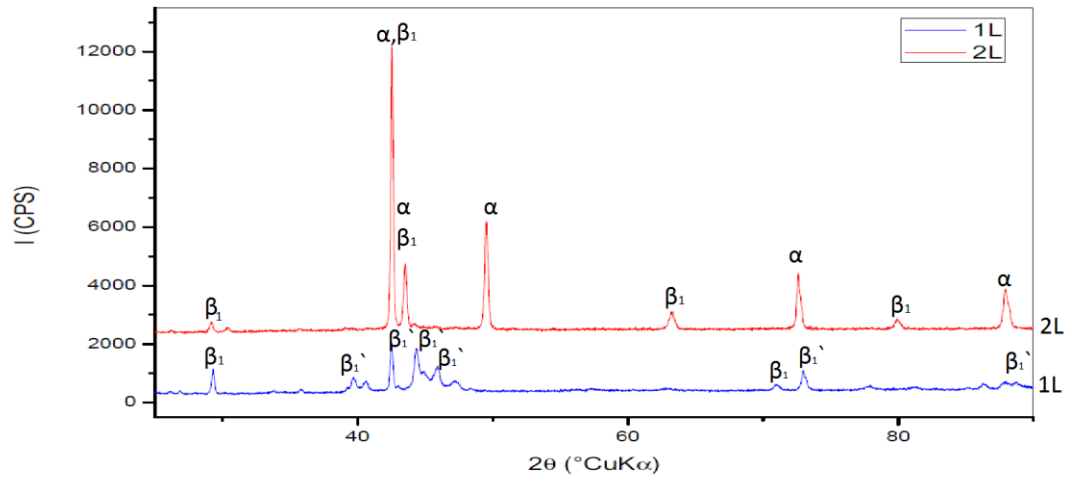


Tablica 9. Temperature faznih transformacija i temperaturna histereza ( $\Delta T_H$ ) Cu-Al-Mn i Cu-Al-Mn-Ti legure u lijevanom i kaljenom stanju.

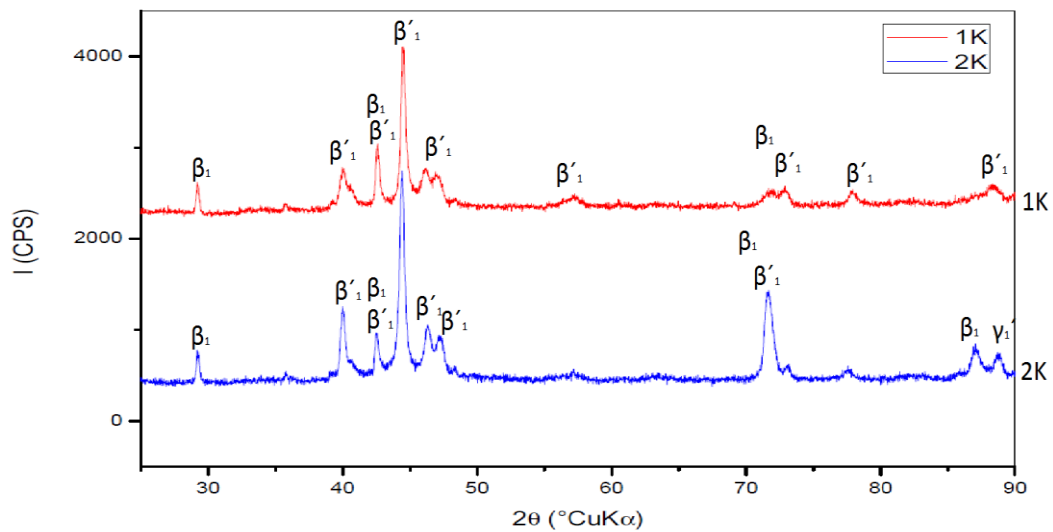
Uzorak	Stanje	Oznaka	Temperature transformacije, °C				
			$A_s$	$A_f$	$M_s$	$M_f$	$\Delta T_H$ ( $A_f - M_f$ ), °C
Cu-Al-Mn	Lijevano	1L	89,06	103,43	82,98	52,58	50,85
					45,77	12,39	91,04
	Kaljeno (900°C/ 30min/ $H_2O$ )	1K	8,04	33,35	39,60	5,46	27,89
Cu-Al-Mn-Ti	Lijevano	2L	11,31	39,13	37,23	16,25	22,88
					7,24	-12,10	51,23
	Kaljeno (900°C/ 30min/ $H_2O$ )	2K	8,33	34,08	37,57	8,25	25,83
					5,23	-9,57	43,65

#### 4.3. Rendgenska fazna analiza

Rendgenskom faznom analizom utvrđena je prisutnost odgovarajućih faza u mikrostrukturi lijevanog i kaljenog stanja Cu-Al-Mn i Cu-Al-Mn-Ti legure. Slikom 43 prikazani su rendgenogrami lijevanog stanja obje istraživane legure. Analizom rendgenograma lijevanog stanja može se uočiti da se mikrostruktura Cu-Al-Mn legure u lijevanom stanju sastoji od austenita ( $\beta_1$  faza) i martenzita ( $\beta'_1$  faza). Nasuprot tome, lijevano stanje Cu-Al-Mn-Ti legure pokazuje prisutnost dvije faze u mikrostrukturi, ali bez martenzita. Tako se mikrostruktura Cu-Al-Mn-Ti legure u lijevanom stanju sastoji od austenita ( $\beta_1$  faze) i  $\alpha$  faze (Cu FCC). Izostanak martenzita u lijevanoj Cu-Al-Mn-Ti leguri potvrđeno je i optičkom i pretražnom elektronskom mikroskopijom (slike 31 i 35). Slikom 44 prikazani su rezultati rendgenske fazne analize kaljenog stanja Cu-Al-Mn i Cu-Al-Mn-Ti legure. Analizom rezultata može se uočiti da nema promjene u mikrostrukturi Cu-Al-Mn legure prije i nakon kaljenja. Rendgenska analiza kaljene Cu-Al-Mn legure također pokazuje prisutnost  $\beta_1$  faze (austenit) i  $\beta'_1$  faze (martenzit), kao i u slučaju lijevanog stanja. Međutim, značajnija promjena se može uočiti na rendgenogramu Cu-Al-Mn-Ti legure u kaljenom stanju. Nakon provedene analize kaljena Cu-Al-Mn-Ti legura u mikrostrukturi pokazuje prisutnost tri faze:  $\beta_1$  faza (austenit),  $\beta'_1$  faza (martenzit) i  $\gamma'_1$  (martenzit). Prisutnost martenzita  $\beta'_1$  (18R) i  $\gamma'_1$  (2H) podudara se s rezultatima DSC analize gdje je u kaljenom stanju Cu-Al-Mn-Ti legure na krivulji hlađenja zamjećena prisutnost dva egzotermna pika koja se mogu povezati s nastankom  $\beta'_1$  i  $\gamma'_1$  martenzita.



Slika 43. XRD rendgenogrami Cu-Al-Mn i Cu-Al-Mn-Ti legure s prisjetljivosti oblika u lijevanom stanju (1L-Cu-Al-Mn; 2L-Cu-Al-Mn-Ti)



Slika 44. XRD rendgenogrami Cu-Al-Mn i Cu-Al-Mn-Ti legure s prisjetljivosti oblika u kaljenom stanju (1K-Cu-Al-Mn; 2K-Cu-Al-Mn-Ti)

## 5. ZAKLJUČAK

Na temelju provedene mikrostrukturne analize lijevane i kaljene (900 °C/30min/H<sub>2</sub>O) Cu-Al-Mn i Cu-Al-Mn-Ti legure s prisjetljivosti oblika može se zaključiti sljedeće:

- Optičkom mikroskopijom uočena je prisutnost martenzita u lijevanom i kaljenom stanju Cu-Al-Mn legure. Nasuprot tome, kod Cu-Al-Mn-Ti legure uočena je prisutnost martenzita samo u kaljenom stanju.
- Detaljnija mikrostrukturna karakterizacija provedena je pomoću pretražne elektronske mikroskopije i EDS analize. Pretražna elektronska mikroskopija je potvrdila rezultate dobivene optičkom mikroskopijom.
- EDS analizom potvrđeno je dobivanje homogenog sastava Cu-Al-Mn i Cu-Al-Mn-Ti legura proizvedenim lijevanjem “melt spinning“ postupkom. U lijevanom stanju Cu-Al-Mn legura je sadržavala 83,22-84,23 % Cu, 8,44-9,37 % Al i 7,33-7,59 % Mn, dok je Cu-Al-Mn-Ti legura sadržavala 86,51-87,24 % Cu, 5,56-5,91 % Al, 6,53-7,28 % Mn, i 0,40-0,55 % Ti. Slične vrijednosti su dobivene i za kaljeno stanje obje istraživane legure.
- DSC analizom Cu-Al-Mn i Cu-Al-Mn-Ti legura određene su temperature početka i završetka nastanka austenita te temperature početka i završetka nastanka martenzita. Detaljnijom analizom DSC termograma Cu-Al-Mn legure (lijevano stanje) uočeno je postojanje dva egzotermna pika na krivulji hlađenja koja predstavljaju martenzitnu transformaciju. Temperatura  $M_s$  je iznosila 82,98 °C, a  $M_f$  12,39 °C. Kaljeno stanje Cu-Al-Mn legure pokazalo je da temperatura  $M_s$  iznosi 39,60 °C, a  $M_f$  5,46 °C. Nasuprot tome, kod Cu-Al-Mn-Ti legure dobivene su nešto niže temperature početka i završetka martenzitne transformacije. Za lijevano stanje Cu-Al-Mn-Ti legure dobivena je temperatura  $M_s$  37,23 °C te temperatura  $M_f$  -12,10 °C. Slične vrijednosti su dobivene i za kaljeno stanje Cu-Al-Mn-Ti legure.
- Analizom rendgenograma lijevanog stanja Cu-Al-Mn legure uočena je prisutnost dvije faze: austenita ( $\beta_1$  faza) i martenzita ( $\beta'_1$  faza). Lijevano stanje Cu-Al-Mn-Ti legure pokazuje isto prisutnost dvije faze u mikrostrukтури, ali bez martenzita (dvofazno područje  $\alpha + \beta_1$ ).
- Rezultati rendgenske fazne analize kaljenog stanja Cu-Al-Mn legure su pokazali da nema promjene u mikrostrukтури ( $\beta_1 + \beta'_1$ ) nakon kaljenja. Nasuprot tome rendgenskom analizom kaljene Cu-Al-Mn-Ti legure utvrđena je prisutnost 3 faze:  $\beta_1$  faza (austenit),  $\beta'_1$  faza (martenzit) i  $\gamma'_1$  faza (martenzit).

## 6. LITERATURA

1. D. Cimprić, Seminarska naloga, Shape Memory Alloys, Univerza v Ljubljani, Fakulteta za matematikoin fiziko, Ljubljana, 2007.
2. J. Bezjak, The Shape memory effect in systems Cu-based alloys, *IJRSET* **2** (2013) 2, 485-492.
3. I. Ivanić, M. Gojić, S. Kožuh, Slitine s prisjetljivosti oblika (II.dio): podjela, proizvodnja i primjena, *Kem Ind.* **63** (2014) 9/10, 331-334.
4. W.M. Huang, Z. Ding, C.C. Wang, J. Wei, Y. Zhao, H. Purnawali, Shape memory materials, *Materials Today* **13** (2010), 54-61.
5. K.K. Alaneme, E.A. Okotete, Reconciling viability and cost-effective shape alloy options- A review of copper and iron based shape memory metallic systems, *Engineering Science and Technology, an International Journal* **19** (2016), 1582-1592.
6. J. Reginač, Bachelors thesis: Ternary shape memory alloys powder feed stock fabrication by advanced mechanical alloying, Brno University of Technology, Faculty of Mechanical Engineering, Institute of Materials Science and Engineering, 2016, [http://www.vutbr.cz/www\\_base/zav\\_prace\\_soubor\\_verejne.php?file\\_id=125695](http://www.vutbr.cz/www_base/zav_prace_soubor_verejne.php?file_id=125695) (24.11.2017).
7. D.C. Lagoudas, Shape Memory Alloys Modeling and Engineering Application, Springer, Texas, USA, 2008.
8. A. Sabic, M. Leary, J. Mohd Jani, M.A. Gibson, A review of shape memory alloy research, applications and opportunities, *Materials and Design* **56** (2014), 1078-1113.
9. K. Yamauchi, I. Okhata, K. Tsuchiya, S. Miyazaki, Shape memory and superelastic alloys, Technologies and applications, Woodhead Publishing, Cambridge, UK, 2011.
10. Shape Memory Alloys, [www.ing.unit.it](http://www.ing.unit.it). (20.10.2017.)
11. D. Ćorić, M. Franz, Svojstva i primjena slitina s efektom prisjetljivosti oblika, Fakultet strojarstva i brodogradnje, [http://www.fsb.unizg.hr/usb\\_frontend/files/1349072454-0-0-danko\\_franz.doc](http://www.fsb.unizg.hr/usb_frontend/files/1349072454-0-0-danko_franz.doc) (26.10.2017).
12. I. Ivanić, M. Gojić, S. Kožuh, Slitine s prisjetljivosti oblika (I.dio): najznačajnija svojstva, *Kem.Ind* **63** (2014) 9/10, 323-330.
13. M.A.A Ismail, A.M Basiuny, E.M. Baker, Fuzzy Incremental Controller for SMA Smart Actuators with Application to Micro Positioning, *Journal of Control Engineering and Technology* **4** (2014) 1, 58-65.
14. NiTi Shape Memory Alloys and Their Constituents, [www.samamaterials.com](http://www.samamaterials.com) (16.11.2017)
15. I. Ohnuma, K. Ishida, Phase Diagrams as tools for advanced materials design: Applications to non-ferrous alloys, *Technology Metal Materials Minerals*, **13** (2016), 146-163 <http://dx.doi.org/104322/2176-15231085>.
16. E. Zanaboni, PH.D. Thesis: One-way and Two-way Shape memory Effect: Thermo-Mechanical Characterization of Ni-Ti wires, <http://www-2.unipv.it/compmech/dissertations/zanaboni.pdf> (23.11.2017).
17. S. Xu, H. Huang, J. Xie, Y. Kimura, X. Xu, T. Omori, R. Kainama, Dynamic Recovery and Superelasticity of Columnar-Grained Cu-Al-Mn Shape Memory Alloy, *Metals* **7** (2017), 1-8.
18. C. LExcellent, Shape Memory Alloys Handbook 2013, John Wiley & Sonc Inc., Hobogen, 2013, 11-47.
19. C. Naresh, P.S.C. Bose, C.S.P. Rao, Shape memory alloys: a state of art review, *Materials Science and Engineering* **149** (2016), 1-13.

20. S. Hussain, A.K. Jain, M.A. Ansari, A. Pendy, P. Dasgupta, Study of effect of Fe,Cr and Ti on the martensite phase formation in Cu-12,5wt%Al-5wt%Mn SMA, *Advanced Materials Proceedings* **2** (2017) 1, 22-25.
21. N. Zarubova, V. Novak, Phase Stability of CuAlMn shape memory alloys, *Materials Science and Engineering A* **378** (2004), 216-221.
22. Y. Sutou, T. Omori, N. Koeda, R. Kainuma, K. Ishida, Effects of grain size and texture on damping properties of Cu-Al-Mn based shape memory alloys, *Materials Science and Engineering A* **438-440** (2006), 743-746.
23. U. S. Mallik, V. Sampath, Influence of aluminium and manganese concentration on Cu-Al-Mn shape memory alloys, *Journal of Alloys and Compounds* **459** (2008), 142-147.
24. Y. Sutou, R. Kainuma, K. Ishida, Effect of alloying elements on the shape memory properties of ductile Cu-Al-Mn alloys, *Materials Science and Engineering A* **273-275** (1999), 375-379.
25. U. S. Mallik, V. Sampath, Influence of aluminium and manganese concentration on Cu-Al-Mn shape memory alloys, *Journal of Alloys and Compounds* **459** (2008), 142-147.
26. U. S. Mallik, V. Sampath, Influence of quaternary alloying additions on transformation temperatures and shape memory properties of Cu-Al-Mn shape memory alloy, *Journal of Alloys and Compounds* **469** (2009), 156-163.
27. Y. Zheng, C. Li, F. Wan, Y. Long, Cu-Al-Mn alloy with shape effect at low temperature, *Journal of Alloys and Compounds* **444** (2007), 317-322.
28. C.V.U. Pons, P.H.D. Thesis: Improvement of the one-way and two-way shape memory effect in Ti-Ni shape memory alloys by thermomechanical treatments, Universita Rovira i Virgili, Department of Mechanical Engineering, 2011, Tarragona, [www.tdx.cat/bitstream/10803/37358/1/tesis%20Urbina%20pdf.pdf](http://www.tdx.cat/bitstream/10803/37358/1/tesis%20Urbina%20pdf.pdf) (22.11.2017)
29. <http://www.ing.unitn.it/~luttero/materialifunzionali/SMA-eng.pdf> (22.1.2018)
30. Y. Sutou, T. Omori, J.J. Wang, R. Kainuma, K. Ishida, Characteristics of Cu-Al-Mn based shape memory alloys and their applications, *Materials Science and Engineering A* **378** (2004), 272-282.
31. L. Petrini, F. Migliaracca, Biomedical Applications of Shape Memory Alloys, *Journal of Metallurgy* **2011** (2011), 1-15.
32. Smart.tamu.emu (16.11.2017.)
33. R.C. Napolitano, H.Meeo, The role of melt pool behavior in free jet melt spinning, *Material Science and Engineering* **35** (2004), 1359-1553.
34. T. Holjevac Grgurić, Eksperimentalne tehnike u termodinamici materijala, Nastavni materijali, Sveučilište u Zagrebu, Metalurški fakultet, 2016., <https://www.simet.unizg.hr/hr/nastava/predavanja/diplomski-sveucilisni-studij-metalurgija/1-godina-diplomskog-studija/eksperimentalne-tehnike-u-termodinamici-materijala> (21.11.2017)
35. N. Mak, Priprema i karakterizacija TiO<sub>2</sub> sol-gel prevlaka, Završni rad, Sveučilište u Zagrebu, Fakultet strojarstva i brodogradnje, repozitorij.fsb.hr (12.1.2018)
36. I. Ivanić, Utjecaj toplinske obrade na mikrostrukturu i svojstva Cu-Al-Ni slitine s prisjetljivošću oblika, Doktorski rad, Sveučilište u Zagrebu, Metalurški fakultet, Sisak, 2017.
37. U.S. Mallik, V. Sampath, Effect of alloying on microstructure and shape memory characteristics of Cu-Al-Mn shape memory alloys, *Materials Science and Engineering A* **481-482** (2008), 680-683.
38. A. Mielczarek, N. Kopp, W. Riehemann, Ageing effects after heat treatment in Cu-Al-Mn shape memory alloys, *Materials Science and Engineering A* **521-522** (2009), 182-185.

## 7. ŽIVOTOPIS

### Osobni podaci:

*Ime i prezime:* Josip Pranjić

*Datum i mjesto rođenja:* 02.01.1993

*Adresa:* Tadije Smičiklasi 43, Petrinja

*e-mail:* jpranja@hotmail.com

### Obrazovanje:

- 1999. - 2007. 1. Osnovna škola Petrinja
- 2007. - 2011. Srednja škola Glina, smjer Ekonomija
- 2011. - 2015. Sveučilište u Zagrebu Metalurški fakultet, preddiplomski sveučilišni studij Metalurgija
- 2015. – 2018. Sveučilište u Zagrebu Metalurški fakultet, diplomski sveučilišni studij Metalurgija, modul Inženjerski materijali

### Vještine:

- Odlično poznavanje rada na računalu: programski jezik “C“, MS Office paket, “AUTOCAD“, “SOLIDWORKS“, “Procast“
- Strani jezici: engleski jezik- dobro poznavanje u govoru i pismu, njemački jezik- osnovno poznavanje u govoru i pismu

### Projekti:

- Član organizacijskog tima projekta “Tehnologijada Rovinj 2016“