

Utjecaj sadržaja nikla na svojstva Cu-Al-Mn-Ni legure s prisjetljivosti oblika

Krtić, Ivana

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:115:542592>

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

Download date / Datum preuzimanja: **2024-07-30**



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

Ivana Krtić

DIPLOMSKI RAD

Sisak, rujan 2018.

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
METALURŠKI FAKULTET

Ivana Krtić

UTJECAJ SADRŽAJA NIKLA NA SVOJSTVA Cu-Al-Mn-Ni LEGURE S
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: prof.dr.sc. Zoran Glavaš

Sisak, rujan 2018.

IME: IVANA
PREZIME: KRTIĆ
MATIČNI BROJ: M - 54/16

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

IZJAVU O IZVORNOSTI

Izjavljujem da je moj diplomski rad pod naslovom:

Utjecaj sadržaja nikla na svojstva Cu-Al-Mn-Ni legure s prisjetljivosti oblika

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

Sisak, 17. rujna 2018.

Ivana Krtić

(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 mentoru izv.prof.dr.sc. Stjepanu Kožuhu na uloženom vremenu, nesebičnoj pomoći i strpljenju tijekom izrade ovog rada. Također se želim zahvaliti i dr.sc. Ivani Ivanić na pomoći pri izradi eksperimentalnih mjerenja te obradi rezultata.

Veliku zahvalnost dugujem svojim roditeljima i braći kojima i posvećujem ovaj rad. Hvala Vam na strpljenju, razumijevanju i potpori. Bez Vas ne bi bila to što jesam.

SAŽETAK

UTJECAJ SADRŽAJA NIKLA NA SVOJSTVA Cu-Al-Mn-Ni LEGURE S PRISJETLJIVOSTI OBLIKA

U okviru ovog rada provedena je analiza utjecaja različitog sadržaja nikla (2-5 mas.%) na mikrostrukturu i mikrotvrdoću Cu-Al-Mn-Ni legure s prisjetljivosti oblika. Pomoću peći za taljenje obavljeno je taljenje i lijevanje ingota u vodom hlađenoj, posebno konstruiranoj bakrenoj anodi koja je služila i kao kalup za lijevanje. Nakon taljenja uzorci su tri puta pretaljivani upotrebom električnog luka kako bi se postigla homogenost kemijskog sastava. Postupkom taljenja i lijevanja proizvedeni su uzorci valjkastog oblika odnosno ingoti promjera 8 mm i duljine 15 mm. Odabrani uzorci su i toplinski obrađeni (900 °C/15min/H₂O) kako bi se pratio utjecaj toplinske obrade. Uzorci su analizirani u lijevanom i kaljenom stanju. Mikrostrukturna analiza provedena je pomoću optičke i pretražne elektronske mikroskopije, energetske disperzijske spektroskopije i diferencijalno skenirajuće kalorimetrije. Ispitivanje mikrotvrdoće provedeno je metodom po Vickersu. U svim analiziranim uzorcima utvrđena je prisutnost β'_1 martenzita. Porast sadržaja nikla do 3% utjecao je na smanjenje temperatura faznih transformacija, dok je daljnjim porastom do 5% nikla uočen ponovni porast temperatura faznih transformacija. Sličan trend zamijećen je i u vrijednostima mikrotvrdoće.

Ključne riječi: Cu-Al-Mn-Ni legura, legure s prisjetljivosti oblika, martenzit, mikrostruktura, mikrotvrdoća

ABSTRACT

THE EFFECT OF NICKEL CONTENT ON PROPERTIES OF Cu-Al-Mn-Ni SHAPE MEMORY ALLOY

In this work, the effect of various nickel content (2-5 wt.%) on microstructure and microhardness of Cu-Al-Mn-Ni shape memory alloy was analyzed. The melting furnace was used to melt and cast the ingots in a water-cooled, specially designed copper anode which also was used as a casting mould. After melting, the samples were remelted three times using an electrical arc to achieve homogeneity of the chemical composition. By these procedures, samples of cylindrical shape, ingots of 8 mm diameter and 15 mm length, were produced. Selected samples were heat treated (900 °C/15min/H₂O) to monitor the influence of heat treatment. Samples were analyzed in as-cast and as-quenched state. Microstructural analysis was performed by optical and scanning electron microscopy, energy dispersive spectroscopy and differential scanning calorimetry. Microhardness testing was carried out by Vickers method. In all analyzed samples, the presence of β'_1 martensite was determined. The increase of the nickel content up to 3% affected to the reduction of the phase transformations temperatures, while a further increase of nickel content up to 5%, the phase transformations temperatures rise again. A similar trend was observed in the values of microhardness.

Key words: Cu-Al-Mn-Ni alloy, shape memory alloys, martensite, microstructure, microhardness

SADRŽAJ

1. UVOD	1
2. TEORIJSKI DIO	2
2.1. Svojstva legura s prisjetljivosti oblika	2
2.1.1. Martenzitna transformacija	4
2.1.2. Termomehaničko ponašanje legura s prisjetljivosti oblika	7
2.1.2.1. Pseudoelastičnost	7
2.1.2.2. Efekt prisjetljivosti oblika	8
2.1.2.3. Superelastičnost	13
2.2. Podjela legura s prisjetljivosti oblika	14
2.2.1. Najvažnije legure s prisjetljivosti oblika na bazi bakra	14
2.2.1.1. Cu-Zn-Al legura	15
2.2.1.2. Cu-Al-Mn legura	16
2.2.1.3. Cu-Al-Ni legura	18
2.2.1.4. Cu-Al-Mn-Ni legura	19
2.2.2. Legure s prisjetljivosti oblika na bazi nikla	20
2.2.3. Legure s prisjetljivosti oblika na bazi željeza	21
2.3. Svojstva metala za proizvodnju Cu-Al-Mn-Ni legure	21
2.3.1. Bakar	22
2.3.2. Aluminijski	23
2.3.3. Mangan	24
2.3.4. Nikal	25
2.4. Primjena legura s prisjetljivosti oblika	26
3. EKSPERIMENTALNI DIO	28
3.1. Lijevanje Cu-Al-Mn-Ni legure	28
3.2. Toplinska obrada Cu-Al-Mn-Ni legure	29
3.3. Metalografska priprema	30
3.4. Optička mikroskopija	32
3.5. Pretražna elektronska mikroskopija	33
3.6. Diferencijalno pretražna kalorimetrija	34
3.7. Mjerenje mikrotvrdoće	35
4. REZULTATI I RASPRAVA	36
4.1. Utjecaj sadržaja nikla na mikrostrukturu Cu-Al-Mn-Ni legure	36
4.2. Utjecaj toplinske obrade na mikrostrukturu Cu-Al-Mn-Ni legure	52
4.3. Utjecaj sadržaja nikla na temperature faznih transformacija	59
4.4. Utjecaj sadržaja nikla i toplinske obrade na mikrotvrdoću	63
5. ZAKLJUČAK	65
6. LITERATURA	66

1. UVOD

Švedski istraživač Ölander je 1932. godine prvi uočio na leguri zlata i kadmija efekt prisjetljivosti oblika. Kod legure AuCd pokazalo se da martenzitna faza može poprimiti oblik koji se prilikom promjene temperature mijenja. Veća pažnja se počela posvećivati ovoj pojavi kada su Buehler i suradnici otkrili efekt prisjetljivosti oblika u leguri nikla i titanija (NiTi) [1].

Nedugo nakon tih otkrića dolazi do sve većeg zanimanja za istraživanja legura s prisjetljivosti oblika. Njihova podjela ovisna je o kemijskom sastavu, pa ih se može podijeliti u sljedeće grupe: legure na bazi bakra, legure na bazi nikla i titanija, legure na bazi željeza, legure na bazi plemenitih metala itd. Velik je broj legura koje posjeduju svojstvo efekta prisjetljivosti oblika, a najvažnije legure s prisjetljivosti oblika su legure na bazi bakra: Cu-Al-X (X = Ni, Be, Zn, Mn) i legure na bazi nikla i titanija: Ni-Ti-X (gdje je X element prisutan u malim udjelima) [2].

Legure s prisjetljivosti oblika (*engl. Shape memory alloy – SMA*) odnose se na grupu metalnih materijala koji imaju sposobnost vraćanja u njihovo prethodno definirano stanje ili oblik pri određenom postupku toplinske obrade [3]. Promjena oblika posljedica je austenitno – martenzitne transformacije u strukturi legure. Takve legure se nazivaju i „pametni“ materijali, budući da imaju svojstvo „pamćenja“ termomehaničkih procesa kroz koje su prošli (npr. vučenje) [2]. Osim legura ovo svojstvo posjeduju i određene vrste polimera, kompozita i hibridnih spojeva.

Tehnologije za proizvodnju legura s prisjetljivosti oblika su indukcijско taljenje, vakuumsko indukcijско taljenje, brzo očvršćivanje (*melt-spinning*), kontinuirano vertikalno lijevanje, taljenje elektronskim snopom, plazma lučno taljenje. Zatim slijedi obrada legura vrućom deformacijom (kovanje, valjanje) i hladnom deformacijom (vučenje i valjanje) itd. Kombinacijom navedenih tehnika i toplinske obrade nastaje konačni proizvod. Također postoji mogućnost proizvodnje homogenih legura na bazi bakra metodom mehaničkog legiranja i praškaste metalurgije [4].

Legure s prisjetljivosti oblika zbog karakterističnih svojstava imaju široku mogućnost primjene u mnogim industrijskim sektorima [4]:

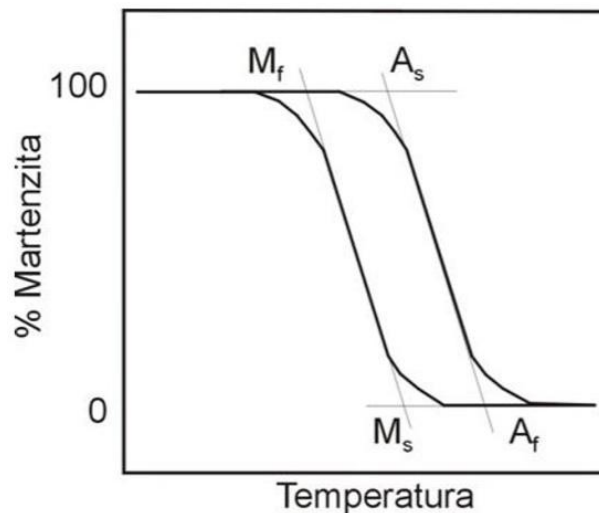
- strojarska industrija (npr. cijevne spojnice, šipke za mostove),
- elektroindustrija (npr. električne spojnice i prekidači, sigurnosni ventili),
- medicina (npr. ortodontske naprave, okviri naočala),
- moda i dekoracija itd.

U okviru ovog diplomskog rada provest će se analiza utjecaja različitog sadržaja nikla na mikrostrukturne karakteristike i mikrotvrdoću Cu-Al-Mn-Ni legure.

2. TEORIJSKI DIO

2.1. Svojstva legura s prisjetljivosti oblika

Legure s prisjetljivosti oblika sve se više istražuju zbog karakterističnih svojstava koje posjeduju. Karakteristično svojstvo ovih legura je sposobnost pamćenja oblika, te se stoga nazivaju još i „pametnim“ materijalima [3]. Nužna je prisutnost reverzibilne transformacije austenita u martenzit kako bi materijal mogao pamtititi oblik. Sposobnost prisjećanja oblika razvijena je učestalim ponavljanjem istih termodinamičkih opterećenja, pritiska/naprezanja i/ili djelovanja temperature [2]. Materijali se mogu plastično deformirati na relativno niskim temperaturama, a nakon izloženosti višim temperaturama, poprimaju oblik koji je bio prije deformacije. Posljedica toga je austenitno – martenzitna transformacija u strukturi legure kod koje dolazi do pojave temperaturne histereze zbog razlike u temperaturama (slika 1).



Slika 1. Temperaturna histereza i karakteristične temperature martenzitne transformacije [1]

Transformaciju legura s prisjetljivosti oblika karakteriziraju sljedeće temperature [3]:

- A_s – temperatura početka austenitne transformacije, °C
- A_f – temperatura završetka austenitne transformacije, °C
- M_s – temperatura početka martenzitne transformacije, °C i
- M_f – temperatura završetka martenzitne transformacije, °C.

Relativno je velik broj materijala s odlikom prisjećanja oblika te su najčešće sljedeće grupe [3]:

- legure na bazi nikla: NiTi, Ni-Mn-Ga,
- legure na bazi bakra: Cu-Zn-X (X = Al, Si, Sn, Ga, Mn), Cu-Al-X (X = Ni, Be, Zn, Mn), Cu-Zn-Al-X (X = Ni, Mn),
- legure na bazi željeza: FeMn, FePt, Fe-Mn-Si, Fe-Co-Ni-Ti itd,
- legure na bazi plemenitih metala: AuCd, AuAg, PtAl, PtTi, PtGa,
- tzv. „egzotične“ legure: InTe, InCd, VNb.

Zanimljivi materijali su samo oni koji mogu ponovljivo iskazati značajnu deformaciju ili oni materijali koji promjenom oblika ostvaruju dostatnu silu [5]. U tablici 1 prikazan je cjeloviti pregled legirnih sustava sa svojstvom prisjetljivosti oblika uz prikaz histereze i temperaturnog područja karakterističnog za transformaciju.

Tablica 1. Legirni sustavi sa svojstvom prisjetljivosti oblika [5]

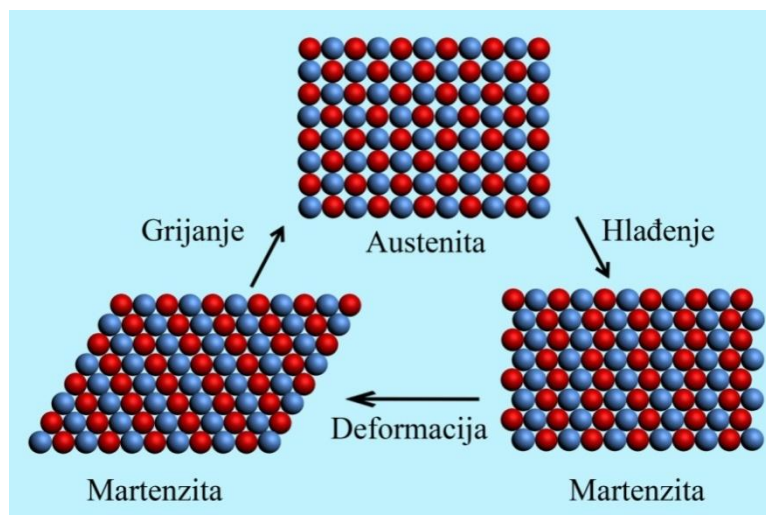
Legura	Kemijski sastav	Područje transformacijskih temperatura, °C	Transformacijska histereza, °C
AgCd	44 do 49 atm.% Cd	-190 do -50	≈15
AuCd	46,5 do 50 atm.% Cd	30 do 100	≈15
Cu-Al-Ni	14 do 14,5 mas.% Al 3 do 4,5 mas.% Ni	-140 do 100	≈35
CuSn	≈15 atm.% Sn	-120 do 30	
CuZn	38,5 do 41,5 mas.% Zn	-180 do -10	≈10
Cu-Zn-X (X=Si, Sn, Al)	mali mas.% X	-180 do 200	≈10
InTi	18 do 23 atm.% Ti	60 do 100	≈4
NiAl	36 do 38 atm.% Al	-180 do 100	≈10
NiTi	49 do 51 atm.% Ni	-50 do 400	≈30
FePt	≈25 atm.% Pt	≈ -130	≈4
MnCu	5 do 35 atm.% Cu	-250 do 180	≈25
Fe-Mn-Si	32 mas.% Mn, 6 mas.% Si	-200 do 150	≈100

Među najviše korištenim materijalima s prisjetljivosti oblika jesu legure na bazi NiTi, komercijalnog naziva NITINOL, te one na bazi bakra trokomponentnog oblika Cu-Al-Ni i Cu-Zn-Al. Prednosti NiTi legure su odlična biokompatibilnost i relativno velik iznos efekta prisjetljivosti oblika te visoka čvrstoća, otpornost toplinskom i mehaničkom umoru te korozijska postojanost. Glavni nedostatak NiTi legura je visoka cijena u finalnom obliku koja je znatno veća od materijala na bazi bakra. Ukoliko nije presudna biokompatibilnost, legure na bazi bakra predstavljaju ekonomičniju alternativu. Legure na bazi bakra jednostavnije je taliti te posjeduju visoku električnu i toplinsku vodljivost, ali nižu čvrstoću [5]. Legura NiTi ima široku primjenu u strojarskoj, elektroničkoj i svemirskoj industriji te u medicini. Legure na bazi bakra prvenstveno se koriste kao zamjena za skupe NiTi legure u nemedicinskim uvjetima primjene.

2.1.1. Martenzitna transformacija

Martenzit je prezasićena kruta otopina ugljika u volumno – centriranoj tetragonalnoj rešetci (BCT). Nastaje prilikom hlađenja austenitne mikrostrukture na određenu, dovoljno nisku temperaturu donjom kritičnom brzinom hlađenja. Martenzitna transformacija je bezdifuzijska transformacija austenita, a ovisi samo o temperaturi, ali ne i o vremenu trajanja procesa (atermička reakcija). Bezdifuzijska transformacija je transformacija kod koje atomi mijenjaju kristalnu strukturu bez da napuštaju izvorni kristal te ju karakterizira smično premještanje atoma.

Martenzitna transformacija je povratni kristalografski reorijentacijski proces između dviju stabilnih faza, austenita i martenzita (slika 2).

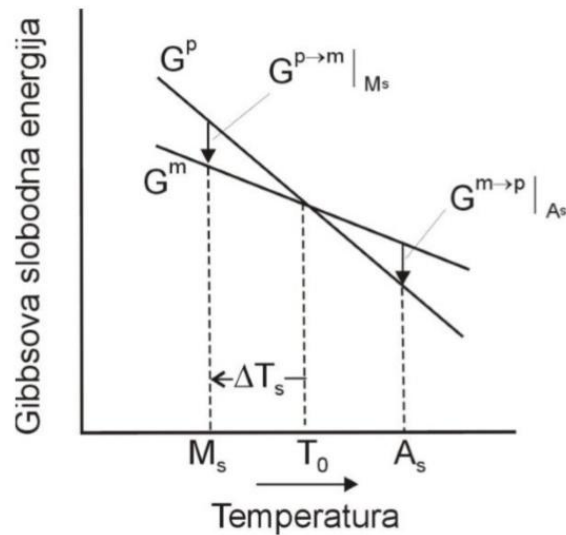


Slika 2. Martenzitna transformacija [6]

Martenzitnu mikrostrukturu moguće je dobiti na dva osnovna načina [7]:

- naglim hlađenjem legure s neke kritične temperature,
- podvrgavanjem legure naprezanju na određenoj temperaturi iznad tzv. kritičnog naprezanja.

Do transformacije dolazi kada slobodna energija martenzita postaje manja od slobodne energije austenita pri temperaturi ispod kritične temperature T_0 (slika 3). Kritična temperatura predstavlja temperaturu termodinamičke ravnoteže pri kojoj su slobodne energije obaju faza jednake. Martenzit nastaje točno na temperaturi T_0 , ako je na leguru primijenjeno naprezanje. Ukoliko to nije ostvareno, martenzit nastaje na temperaturi M_s , koja je niža od T_0 [3].



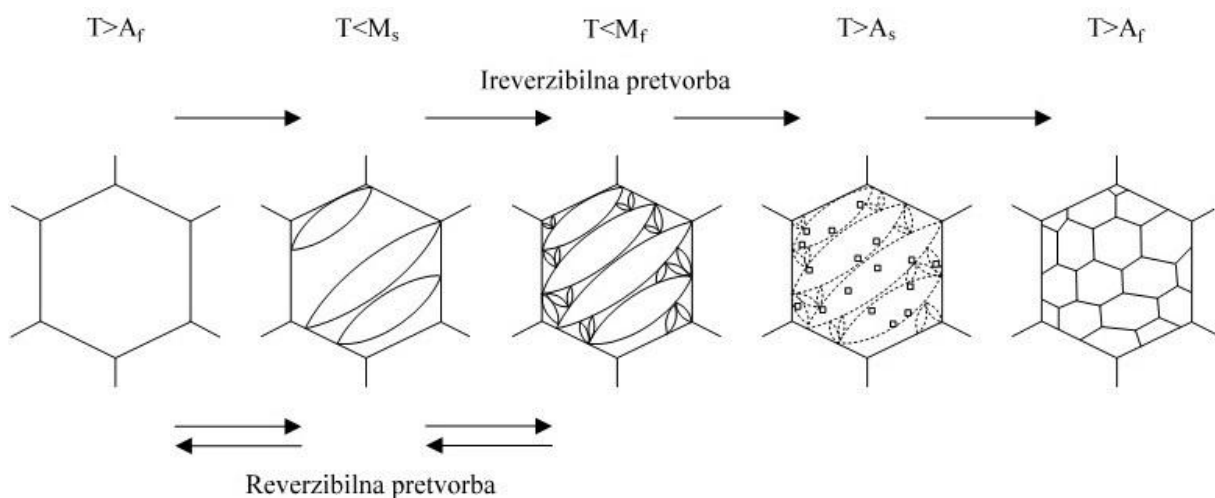
Slika 3. Slobodna energija austenitne i martenzitne faze i ovisnost o M_s i A_s temperaturi [3]

Za nukleaciju martenzita, promjena slobodne energije $\Delta G^{p \rightarrow m}$, predstavlja pokretačku snagu, dok su G^m i G^p Gibbsove slobodne energije za martenzitnu i austenitnu fazu:

$$\Delta G^{p \rightarrow m} = G^m - G^p \quad (1)$$

Zagrijavanjem legure iz područja martenzitne faze, ne primjenjujući naprezanje, povratna transformacija martenzita u austenit započinje pri A_s temperaturi, koja je viša od T₀ [3].

Tijek reverzibilne martenzitne transformacije u legurama s prisjetljivosti oblika i usporedba s ireverzibilnom pretvorbom shematski je prikazana na slici 4.



Slika 4. Prikaz reverzibilne i ireverzibilne martenzitne pretvorbe [5]

Prvi kristali martenzita koji se protežu do granica izvornog austenitnog zrna, javljaju se ohlađivanjem austenita na temperaturu nižu od M_s. Pokretačka sila za martenzitnu transformaciju osigurava se daljnjim hlađenjem. Pritom dolazi do smicanja preostalih

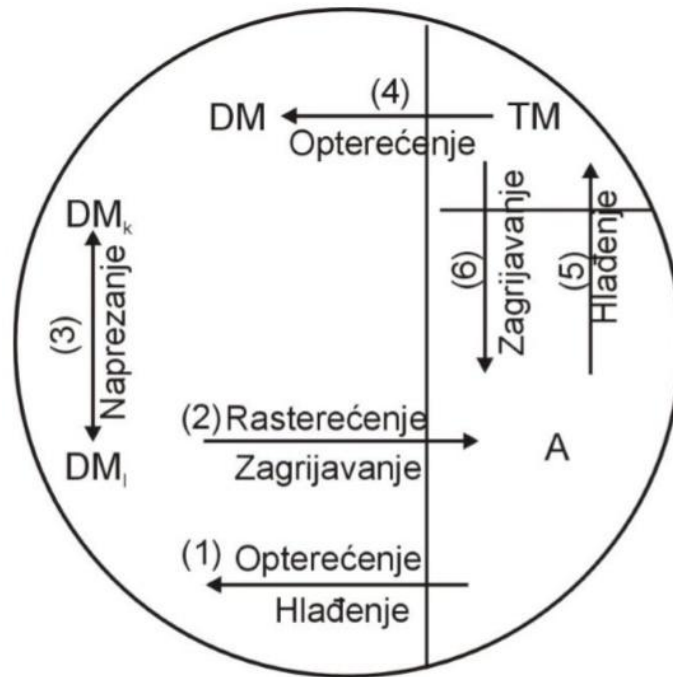
područja austenitnog kristala i do formiranja sitnijih martenzitnih iglica smještenih između ranije nastalih α_M kristala. Zagrijavanjem se potiče reverzibilna povratna pretvorba pri čemu postepeno nestaju martenzitne iglice i njihovi defekti. Pri temperaturi M_f prvi će iščeznuti zadnje formirani martenzitni kristali na temperaturi A_s , dok će se prvi kristali martenzita nastali pri temperaturi M_s zadnji transformirati u austenit i to na temperaturi A_f . Može se zaključiti da u tom slučaju nije potrebna nova nukleacija β faze, kao što je to u slučaju ireverzibilne pretvorbe. Povratna odnosno austenitna transformacija odvija se smicanjem rešetke u suprotnom smjeru. Za ireverzibilnu pretvorbu karakteristični su nukleacijski procesi i nastanak novih austenitnih kristala pri temperaturama većim od A_s te pojava manjih β kristala unutar granica prvotnog austenitnog zrna [5].

Fizikalni čimbenici koji potpomažu reverzibilnost martenzitne pretvorbe, a samim time i prisjetljivost oblika su sljedeći [5]:

- odsutnost difuzijskih procesa u temperaturnom području pretvorbe: $\Delta T = A_f - M_f$,
- minimalna promjena volumena tijekom $\beta \leftrightarrow \alpha_M$ pretvorbe,
- velika smična deformacija rešetke $\gamma_{\beta\alpha_M}$,
- kristalografska uređenost austenita,
- precipitacija koherentnih čestica podkritične veličine u čvrstoj otopini β faze,
- unutarnja plastična deformacija α_M kristala bez promjene kristalne rešetke,
- visoka granica razvlačenja austenita,
- odsutnost magnetne pretvorbe za vrijeme strukturne transformacije.

Tijekom toplinskih ciklusa bez naprezanja, austenit i samoprilagođavajući martenzit mogu koegzistirati. Na slici 5 je prikazano šest mogućih transformacija između veze austenita, samoprilagođavajućeg martenzita i martenzita induciranog naprezanjem [8]:

1. u naprezanjem inducirani martenzit, austenit se transformira pod djelovanjem naprezanja ($A \rightarrow DM$),
2. nakon rasterećenja na visokim temperaturama, naprezanjem inducirani martenzit se transformira povratno u austenit ($DM \rightarrow A$),
3. prilikom naprezanja, naprezanjem inducirani martenzit (varijanta k) transformira se u drugi naprezanjem inducirani martenzit (varijanta l) ($DM_k \rightarrow DM_l$),
4. određenim naprezanjem, samoprilagođavajući martenzit transformira se u naprezanjem inducirani martenzit ($TM \rightarrow DM$),
5. prilikom naprezanja, austenit se transformira u naprezanjem inducirani martenzit ($A \rightarrow DM$),
6. prilikom zagrijavanja, samoprilagođavajući martenzit se transformira u austenit ($TM \rightarrow A$)



Slika 5. Transformacija legura s prisjetljivosti oblika

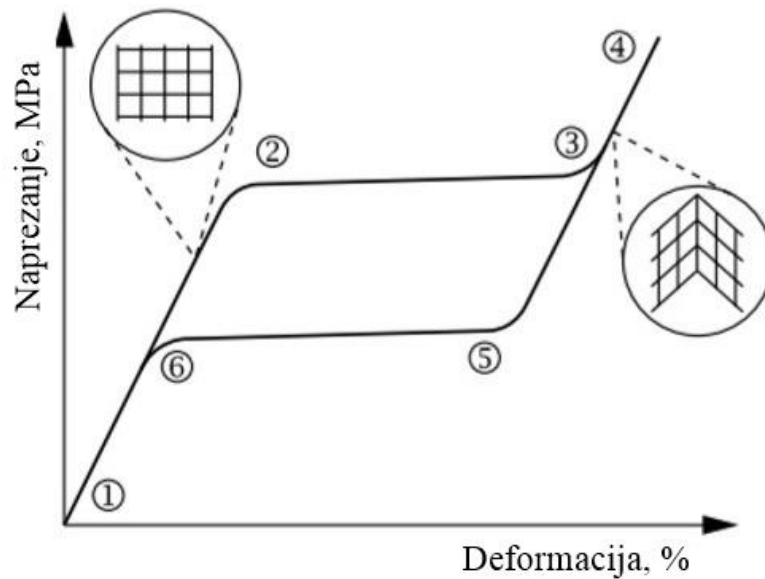
A – austenit, TM – samoprilagođavajući martenziti, DM – naprežanjem inducirani martenziti, DM_k – naprežanjem inducirani martenziti (varijanta k) i DM_l – naprežanjem inducirani martenziti (varijanta l) [8]

2.1.2. Termomehaničko ponašanje legura s prisjetljivosti oblika

Karakteristične pojave za legure s prisjetljivosti oblika su pseudoelastičnost, efekt prisjetljivosti oblika, superelastičnost i tzv. „rubber – like“ ponašanje.

2.1.2.1. Pseudoelastičnost

Pseudoelastično ponašanje legura s prisjetljivosti oblika je povezano s naprežanjem induciranom transformacijom austenita u naprežanjem inducirani martenziti pri konstantnoj temperaturi. Odnosno, dolazi do stvaranja naprežanja tijekom opterećenja i naknadnog oporavka nakon rasterećenja pri temperaturama iznad A_f . Pseudoelastično termomehaničko opterećenje odvija se na visokim temperaturama, gdje postoji stabilna faza austenita, koja se zatim razvija pod opterećenjem u naprežanjem inducirani martenziti, nakon čega se ponovo vraća u austenitnu fazu gdje više nema naprežanja (slika 6) [9].



Slika 6. Dijagram naprezanje – deformacija legure s prisjetljivosti oblika [2]

Elastična deformacija tijekom mehaničkog ispitivanja javlja se u uzorku sve dok se ne postigne kritična vrijednost do točke 2 (slika 6). Tada se odvija martenzitna transformacija, tj. dolazi do prijelaza austenita u martenzit, te transformacija završava u točki 3. U točki 3 mikrostruktura se u potpunosti sastoji od martenzita induciranog naprezanjem. Prilikom procesa rasterećenja, legura se elastično oporavlja (3 → 5). Od točke 5 → 6 mikrostruktura legure transformira se iz martenzita u austenit. Završetkom procesa ispitivanja legura više nema zaostalog istežanja [3, 10-11].

2.1.2.2. Efekt prisjetljivosti oblika

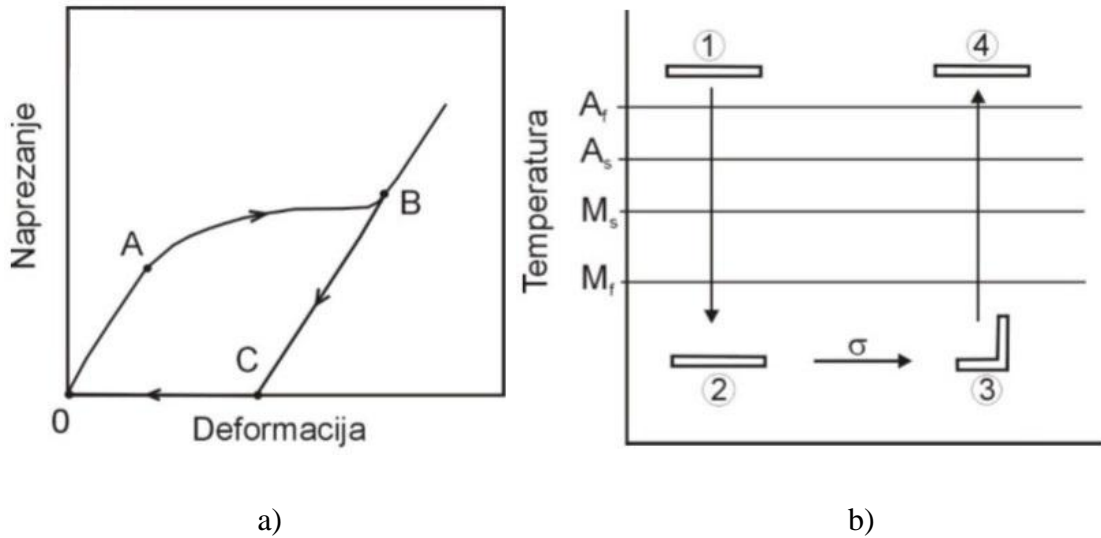
Efekt prisjetljivosti oblika ili termoelastična martenzitna transformacija rezultat je promjene unutar kristalografske strukture materijala između dviju faza, niskotemperaturne martenzitne i visokotemperaturne austenitne faze [12].

Oblik legura s prisjetljivosti oblika dobiva se toplinskom ili termomehaničkom obradom, odnosno tzv. „treningom“ ili programiranjem legure. Najpoznatija metoda programiranja je deformiranje na povišenim temperaturama, iznad A_f temperature, nakon čega slijedi hlađenje na sobnu temperaturu, pri čemu je legura konstantno podvrgnuta naprezanju [3].

Razlikuju se tri efekta prisjetljivosti oblika [1,3]:

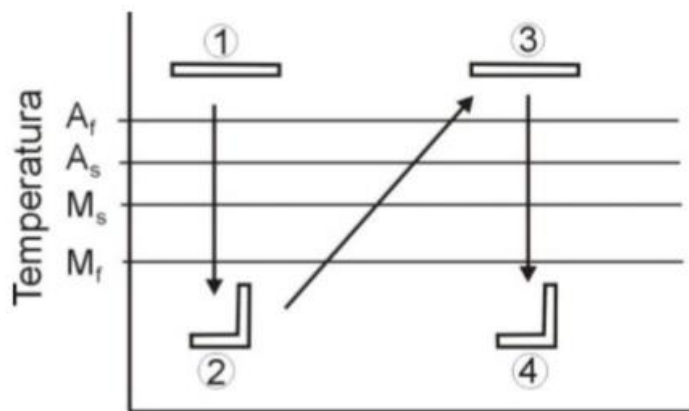
- *jednosmjerni efekt prisjetljivosti oblika*, pojava je pri kojoj legura „zapamti“ samo oblik austenitne faze. Prilikom podvrgavanja uzorka mehaničkom opterećenju, naprezanje doseže kritičnu vrijednost do točke A pri čemu započinje transformacija samoprilagođavajućeg martenzita u deformacijski inducirani martenzit koja završava u točki B (slika 7). Završetkom procesa opterećenje – rasterećenje, legura zadržava

određeni oblik (točka C), tj. određeno istežanje koje se može oporaviti zagrijavanjem legure.



Slika 7. a) dijagram naprežanje – deformacija za leguru s prisjetljivosti oblika
 b) shematski prikaz jednosmjernog efekta prisjetljivosti oblika; gdje 1 i 4 prikazuju izvorni oblik legure, 2 prikazuje oblik nakon hlađenja i 3 prikazuje oblik legure nakon naprežanja [1]

- *dvosmjerni efekt prisjetljivosti oblika*, omogućuje da legura mijenja svoj oblik tijekom toplinskih ciklusa zagrijavanja i hlađenja, između visokotemperaturnog i niskotemperaturnog oblika (slika 8). Može se dobiti termomehaničkim cikliranjem (tzv. „treningom“) i stabilizacijom naprežanjem inducirano martenzita (tzv. „treningom“ u jednom ciklusu). Pokretačka sila niskotemperaturnog oblika je unutarnje elastično naprežanje. Svrha provođenja „treninga“ legure je da bi legura mogla „zapamtiti“ oba oblika, odnosno da bi mogla „naučiti“ željeni oblik. Osnova ove karakteristike su unutarnja naprežanja koja stvaraju trajne deformacije [13].



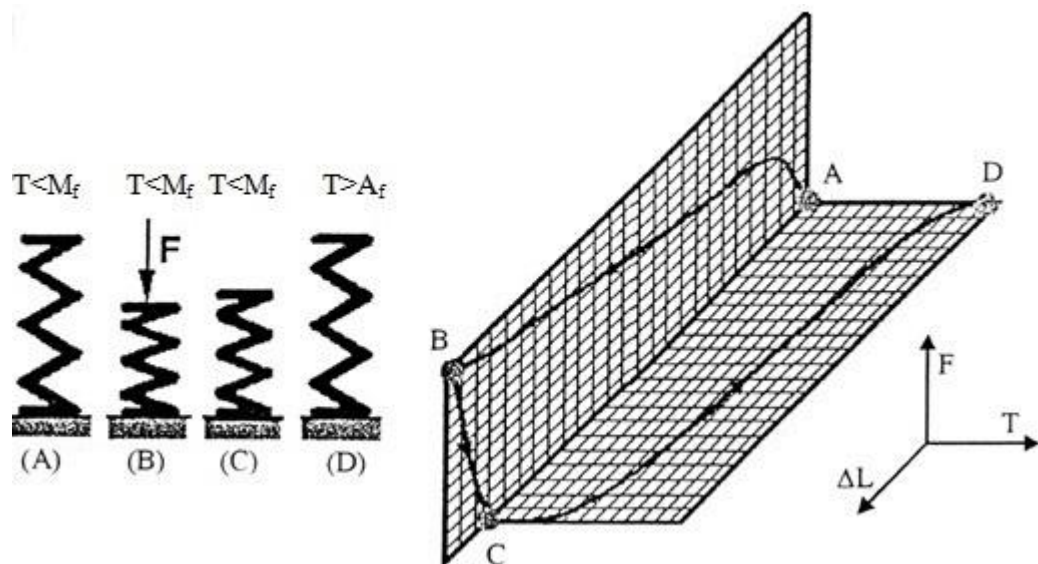
Slika 8. Shematski prikaz dvosmjernog efekta prisjetljivosti oblika [1]

- *višestruki efekt prisjetljivosti oblika*, odnosi se na pojavu da nakon programiranja materijal s prisjetljivosti oblika ima jedan ili više međuoblika tijekom oporavka od trenutnog do polaznog oblika.

Značajke legura s efektom prisjetljivosti oblika opisane na primjeru opruge, mogu se podijeliti u sljedeće kategorije [5]:

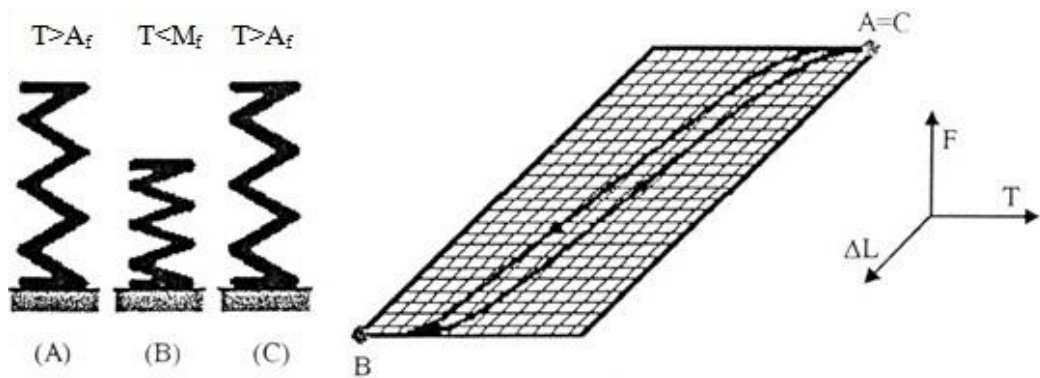
- Slobodni oporavak oblika – koristi se kod elemenata s prisjetljivosti oblika koji unaprijed moraju ostvariti relativno veliku reverzibilnu transformaciju temeljem jednosmjerne, dvosmjerne ili pseudoelastične prisjetljivosti.

Deformiranjem opruge pri temperaturi nižoj od M_f (A do B) nastupa slobodna pseudoplastična promjena oblika (slika 9). Pritom dolazi do reorientacije martenzitnih kristala te njihovog usmjerenog formiranja. Nakon rasterećenja (B do C) i zagrijavanja iznad temperature A_f (C do D) opruga poprima početni oblik.



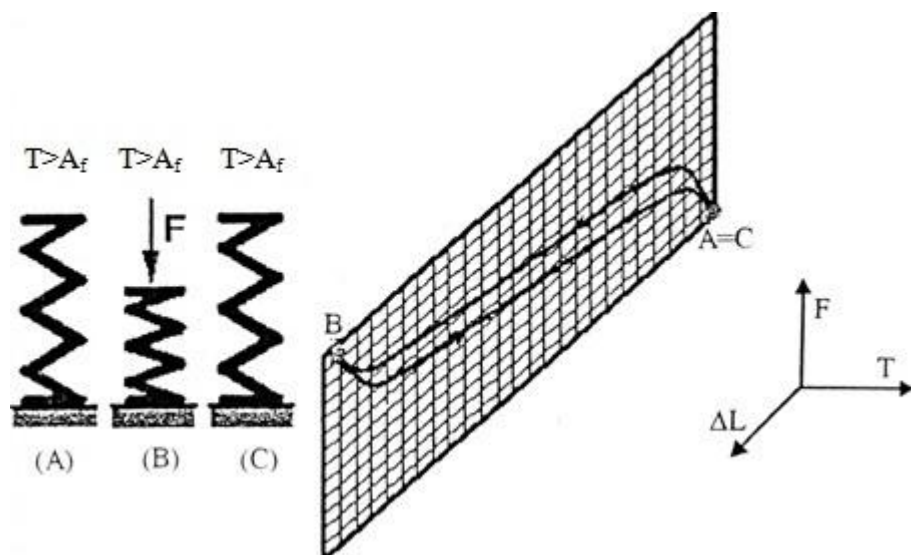
Slika 9. Slobodni oporavak oblika pri jednosmjernoj prisjetljivosti [5]

Temeljem dvosmjernog efekta oprugu je potrebno ohladiti ispod temperature M_f (A do B) kako bi došlo do potpune promjene oblika. Opruga se sabija, a uz naknadno zagrijavanje iznad A_f vrijednosti dolazi do njenog rastezanja (B do C), slika 10.



Slika 10. Slobodni oporavak oblika pri dvosmjernoj prisjetljivosti [5]

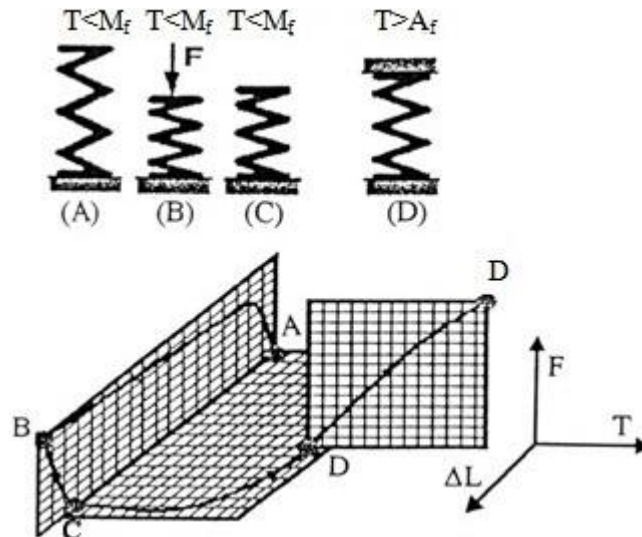
Deformiranjem opruge iznad temperature A_f (A do B) kada poprima niske temperature, ostvaruje se slobodna promjena oblika pseudoelastične prisjetljivosti opruge (slika 11). Izvorni visokotemperaturni oblik uspostavlja se naknadnim rasterećenjem (B do C).



Slika 11. Slobodni oporavak oblika pri pseudoelastičnoj prisjetljivosti [5]

- b) Ograničeni oporavak oblika – označava slučaj u kojemu je fizički onemogućena potpuna promjena oblika.

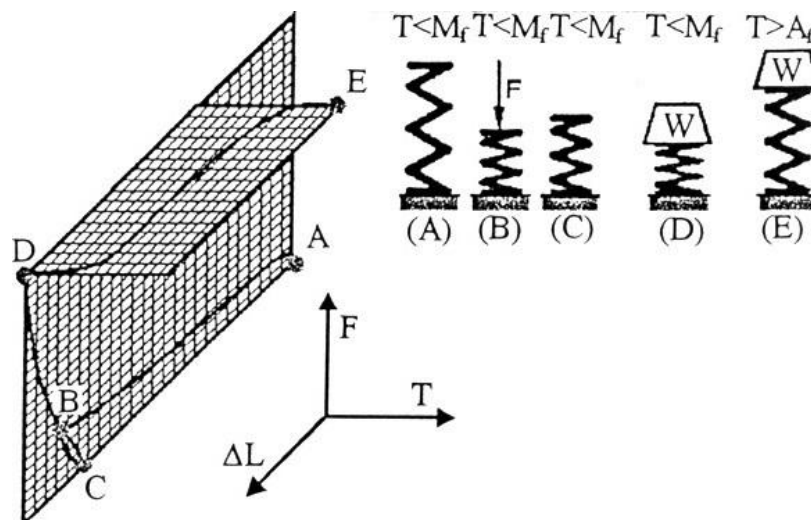
Ograničeno obnavljanje oblika može se prikazati na primjeru opruge pseudoplastične prisjetljivosti (slika 12).



Slika 12. Ograničeni oporavak oblika pri jednosmjernoj prisjetljivosti [5]

Martenzitna opruga koja je prethodno deformirana (A do B), a zatim rasterećena (B do C) i ukoliko je njen povrat onemogućen fizičkom zaprekom, zagrijavanjem se neće u potpunosti vratiti u visokotemperaturni oblik. Nepotpuna promjena oblika može rezultirati naprezanjima koja iznose čak i do 800 N/mm^2 .

- c) Primjene karakterizirane mehaničkim radom – pseudoplastično deformirani element s prisjetljivošću oblika (A do C) obaviti će mehanički rad ukoliko je opterećen utegom mase W (C do D) i zagrijan iznad temperature A_f kada povratna austenitna transformacija potiče promjenu oblika i podizanje utega (D do E), slika 13.

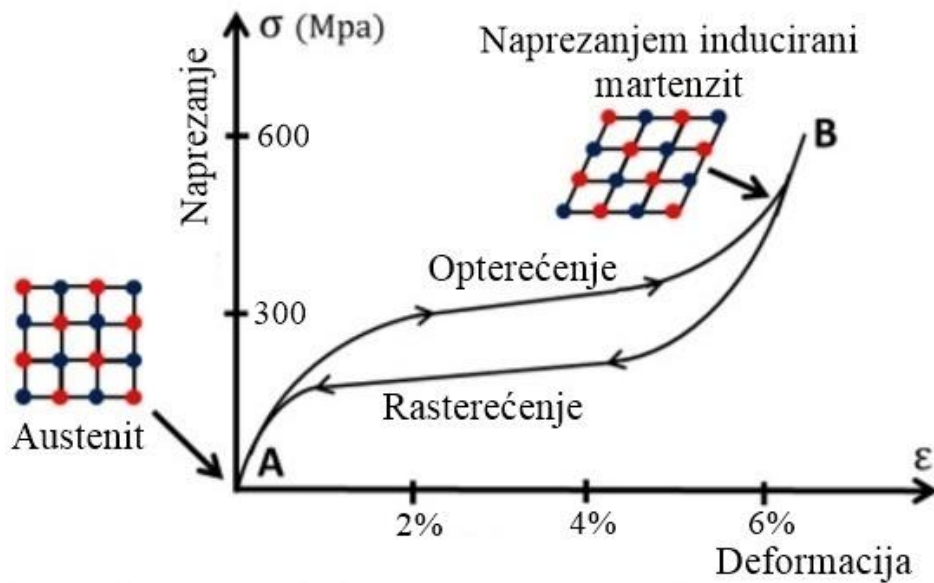


Slika 13. Mehanički rad pri jednosmjernoj prisjetljivosti [5]

- d) Visoka sposobnost prigušenja vibracija – može iznositi čak i do 90% u slučaju udarnih opterećenja primjenom materijala s prisjetljivošću oblika.

2.1.2.3. Superelastičnost

Superelastičnost se može okarakterizirati kao pseudoelastična deformacija s naprežanjem induciranom transformacijom austenita u martenzit (slika 14). Superelastičnost se javlja iznad A_f temperature, gdje je martenzit potpuno nestabilan u odsutnosti naprežanja. Do transformacije u naprežanjem inducirani martenzit ($A \rightarrow B$) dolazi kada se austenitna faza izloži djelovanju naprežanja. Ukoliko dođe do prekida djelovanja naprežanja, uzorak će se ponovo transformirati u austenit ($B \rightarrow A$). Naprežanje koje je potrebno kako bi se pokrenula transformacija, raste linearno s temperaturom [3, 14-15].

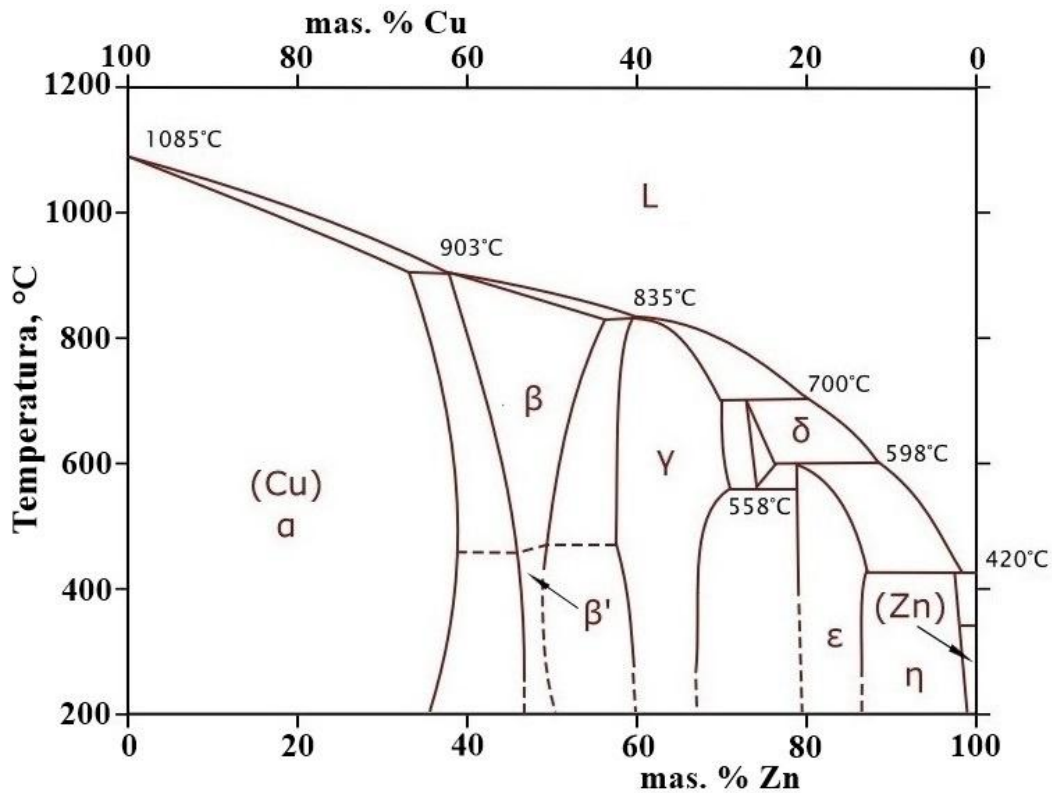


Slika 14. Dijagram naprežanje – deformacija za superelastično ponašanje legura s prisjetljivosti oblika [15]

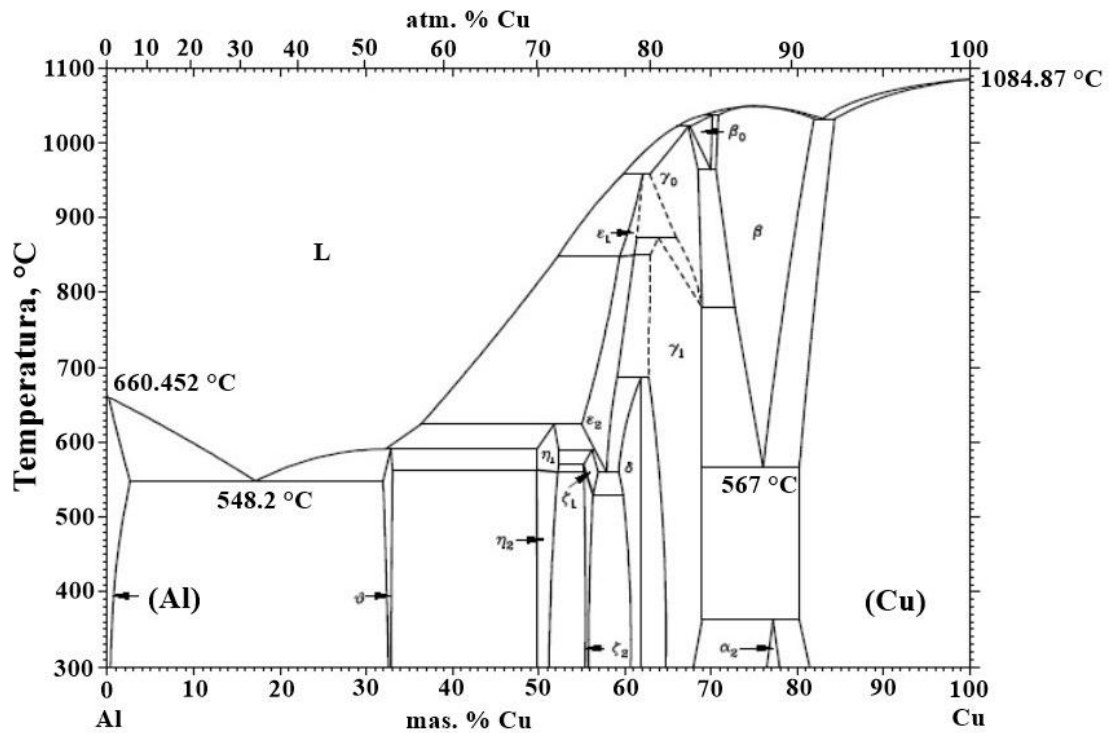
2.2. Podjela legura s prisjetljivosti oblika

2.2.1. Najvažnije legure s prisjetljivosti oblika na bazi bakra

Legure s prisjetljivosti oblika na bazi bakra najzastupljenije su u obliku dvije binarne legure CuZn i CuAl. Pritom temperaturna fazna transformacija najviše ovisi o sastavu legure, a pospješuje se dodavanjem trećeg elementa [16]. Intermetalna β faza u binarnim legurama CuZn i CuAl pokazuje martenzitnu transformaciju. Temperature transformacije koje se mogu dobiti mijenjanjem sastava su ili iznimno niske ($-50\text{ }^{\circ}\text{C}$ za legure CuZn) ili previsoke (iznad $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ za legure CuAl). Dodavanjem elementa aluminijsa u leguru CuZn, odnosno nikla ili berilija u leguru CuAl omogućava se dobivanje martenzitne transformacije, pri čemu se temperature transformacije mogu prilagoditi sastavom, u širokom rasponu [2]. Na slikama 15 i 16 prikazani su fazni dijagrami za binarne legure CuZn i CuAl.



Slika 15. Fazni dijagram binarne legure CuZn [17]



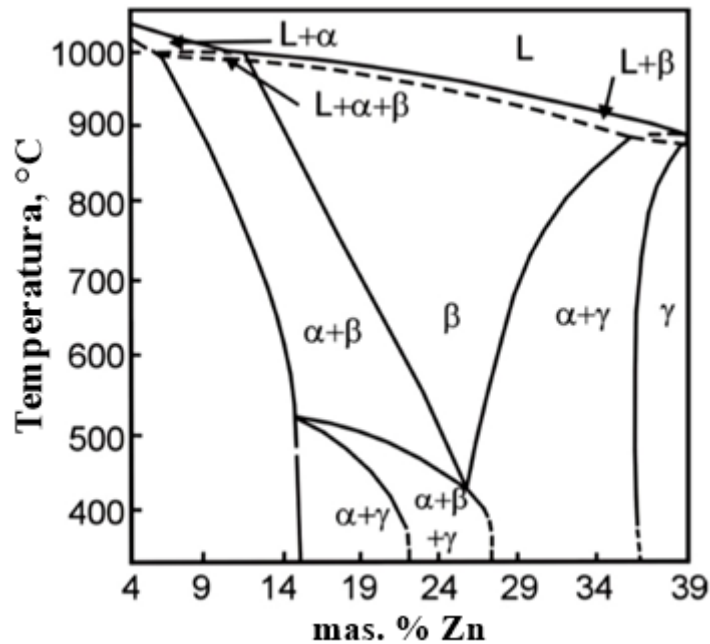
Slika 16. Fazni dijagram binarne legure CuAl [18]

Iz dijagrama prikazanih na slikama 15 i 16 se može vidjeti da je β faza stabilna samo iznad temperatura oko 500 °C. Za legure CuZn i CuAl karakteristično je da mogu pamtiti oblik samo na temperaturama ispod 200 °C.

2.2.1.1. Cu-Zn-Al legura

Cu-Zn-Al legura je druga po redu komercijalno primjenjivana legura s prisjetljivosti oblika nakon NiTi legure. Uspoređujući te dvije legure može se zaključiti da je Cu-Zn-Al legura jednostavnija i jeftinija za proizvodnju, da ima bolju električnu i toplinsku provodljivost te veću duktilnost, ali znatno lošiji efekt prisjetljivosti oblika u odnosu na NiTi leguru [4].

Cu-Zn-Al legura ima β faznu prostorno – centriranu kubičnu strukturu (BCC) koja je stabilna na visokim temperaturama (slika 17). Leguru je potrebno toplinski obraditi, odnosno žariti, kako bi se zadržala β faza. Zatim slijedi hlađenje u vodi kako bi se β faza transformirala u martenzit. Tijekom pregrijavanja Cu-Zn-Al legure imaju vrlo veliku tendenciju raspada te je stoga potrebna stabilizacija martenzita [4].



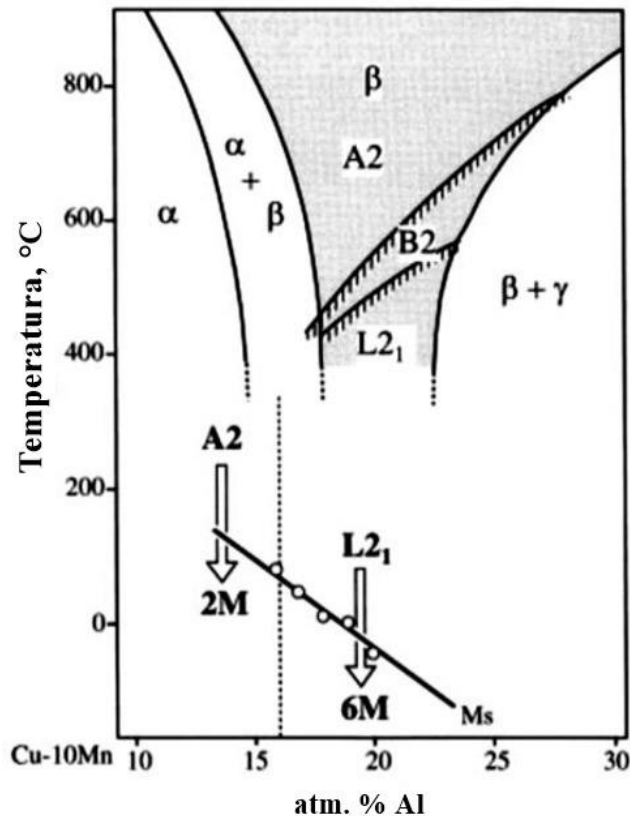
Slika 17. Ravnotežni fazni dijagram Cu-Zn-Al legure – vertikalni presjek kod 6 mas.% Al [4]

2.2.1.2. Cu-Al-Mn legura

Legure NiTi i MnCu, s obzirom na visoku cijenu i složeniji proces proizvodnje, nastoje se zamijeniti legurama s prisjetljivosti oblika na bazi bakra. Karakterizira ih duktilnost, dobra sposobnost prigušenja vibracija te niska cijena proizvodnje [19].

Cu-Al-Mn legure sa sadržajem aluminija manjim od 18 atm.% pokazuju odličnu duktilnost zbog formiranja strukture koja posjeduje niski stupanj uređenosti. Efekt prisjetljivosti oblika i superelastično istežanje kod takvih legura je manje od 2% [20].

Karakteristike Cu-Al-Mn legura s prisjetljivosti oblika promjenjive su s promjenom udjela aluminija i mangana. Prilikom dodavanja mangana u ternarnu leguru Cu-Al-Mn, β faza se proširuje. Pritom na temperaturu faznih transformacija znatno utječe udio aluminija. Sposobnost hladnog deformiranja značajno se poboljšava smanjenjem sadržaja aluminija jer dolazi do smanjenja temperatura transformacije. Legure s većim udjelom mangana i manjim udjelom aluminija pokazuju dobru superelastičnost zbog smanjenja stupnja uređenosti β faze. To dovodi do povećanja duktilnosti i lakše strojne obradivosti [21-22]. Svojstva legura s prisjetljivosti oblika na bazi bakra mogu se poboljšati s elementima poput Ti, Cr, Fe, Co, Ni, Au i Zn. Cu-Al-Mn legura s udjelom mangana iznad 8 atm.% i udjelom aluminija ispod 18 atm.% pokazuje odličnu obradivost hladnom deformacijom sa smanjenim stupnjem uređenosti L_2 faze. Pritom se ne gubi efekt prisjetljivosti oblika i pseudoelastičnost. Na slici 18 prikazan je vertikalni presjek faznog dijagrama za sistem Cu-Al-Mn (10 atm.% Mn).



Slika 18. Vertikalni presjek faznog dijagrama sistema Cu-Al-Mn (10 atm.% Mn) [23]

Termoelastične martenzitne transformacije $\beta_1 \leftrightarrow \gamma'_1$ i $\beta_1 \leftrightarrow \beta'_1$ mogu biti prisutne u Cu-Al-Mn pojedinačnim kristalima [24]. U kaljenom stanju Cu-Al-Mn legura je pseudoelastična iznad temperature A_f te pseudoplastična na temperaturi blizu M_s . Cu-Al-Mn legura s niskim udjelom aluminija pokazuje odličnu duktilnost i ima neuređenu A2 strukturu ili uređenu $L2_1$ strukturu s nižim stupnjem uređenosti [25].

Za inženjerske primjene potreban je strukturni materijal s visokom čvrstoćom i visokim prigušivačkim kapacitetom, no vrlo je teško istodobno ispuniti te dvije potrebe. Takva svojstva mogu biti postignuta legurama koje posjeduju martenzitnu transformaciju. Legure s prisjetljivosti oblika dolaze u inženjerska polja i postaju vrlo važna za mnoge primjene. U usporedbi s ostalim legurama, Cu-11.9Al-2.5Mn (mas.%) legura s prisjetljivosti oblika privlači sve veću pažnju zahvaljujući učinkovitom pamćenju oblika koji je usporediv s onim dobivenim kod legure NiTi, relativno niskoj cijeni i dobrim svojstvima obrade, uz izvanredan prigušni kapacitet. Ostala pogodna svojstva takve legure proizlaze iz njezine izvrsne toplinske stabilnosti i vrlo visoke temperature martenzitne transformacije [26].

2.2.1.3. Cu-Al-Ni legura

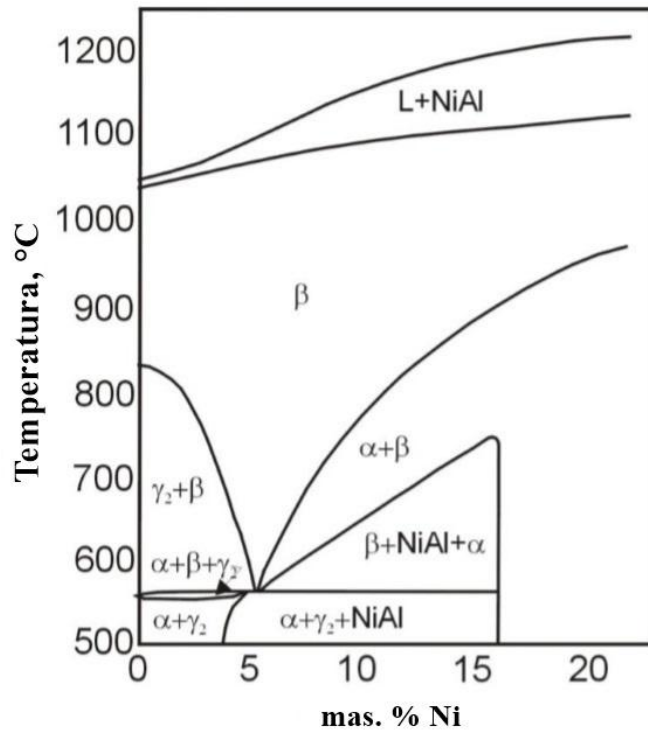
Cu-Al-Ni legure zbog niže cijene i lakše proizvodnje sve više zamjenjuju NiTi legure. Svojstva poput pseudoelastičnosti i efekta prisjetljivosti oblika kao i temperature faznih transformacija mogu se prilagođavati promjenom kemijskog sastava. Legure na bazi bakra imaju veliko zrno, pa tako za Cu-Al-Ni leguru najčešće korišteni mikrolegirajući element je titan koji se dodaje kako bi se spriječio daljnji rast zrna. Mangan kao legirajući element se dodaje s ciljem povećanja duktilnosti Cu-Al-Ni legura, poboljšanja termomehaničkih svojstava legura s prisjetljivosti oblika. Nikal omogućava usporavanje difuzije bakra i aluminijska pri čemu tijekom hlađenja dolazi do zadržavanja jednofaznih uvjeta sve dok se ne dosegne M_s temperatura. Krhkost legure se povećava i eutektoidna točka se pomiče prema većem udjelu aluminijska ukoliko se povećava sadržaj nikla. Povećanjem sadržaja aluminijska povećava se i stabilnost martenzita, ali dolazi od snižavanja temperatura faznih transformacija. Optimalni sastav Cu-Al-Ni legure je Cu-(11-14) mas.%Al-(3-4,5) mas.%Ni. Karakteristične temperature martenzitne transformacije su od $-200\text{ }^{\circ}\text{C}$ do $200\text{ }^{\circ}\text{C}$ i ovise o udjelu aluminijska i nikla [3].

Nedostaci Cu-Al-Ni legura su prilično mali efekt reverzibilne transformacije, teška obradivost te slaba duktilnost zbog mogućnosti pojave intergranularnog loma pri naprezanju oko 280 MPa [9, 27]. U tablici 2 su navedena osnovna svojstva Cu-Al-Ni legura s prisjetljivosti oblika.

Tablica 2. Osnovna svojstva Cu-Al-Ni legura [4]

Gustoća	$7100-7200\text{ kgm}^{-3}$
Talište	$1000-1050\text{ }^{\circ}\text{C}$
Toplinska provodnost na $20\text{ }^{\circ}\text{C}$	$30-75\text{ WmK}^{-1}$
Youngov modul	$80-100\text{ GPa}$
Granica razvlačenja	400 MPa
Vlačna čvrstoća	$500-800\text{ MPa}$
Električna otpornost	$(0,1-0,14)\text{ }10^6\text{ }\Omega\text{m}^{-1}$

Na slici 19 prikazan je fazni dijagram Cu-Al-Ni legure pri vertikalnom presjeku kod 3 mas.% Ni. Iz dijagrama je vidljivo da se β faza s prostorno – centriranom kubičnom rešetkom (BCC) raspada na α fazu koja je primarna čvrsta otopina aluminijska i nikla u bakru, plošno – centrirane kubične rešetke (FCC) i γ_2 fazu pri temperaturi $565\text{ }^{\circ}\text{C}$ i 11,8 mas.% aluminijska [3].



Slika 19. Fazni dijagram Cu-Al-Ni legure pri vertikalnom presjeku kod 3 mas.% Ni [3]

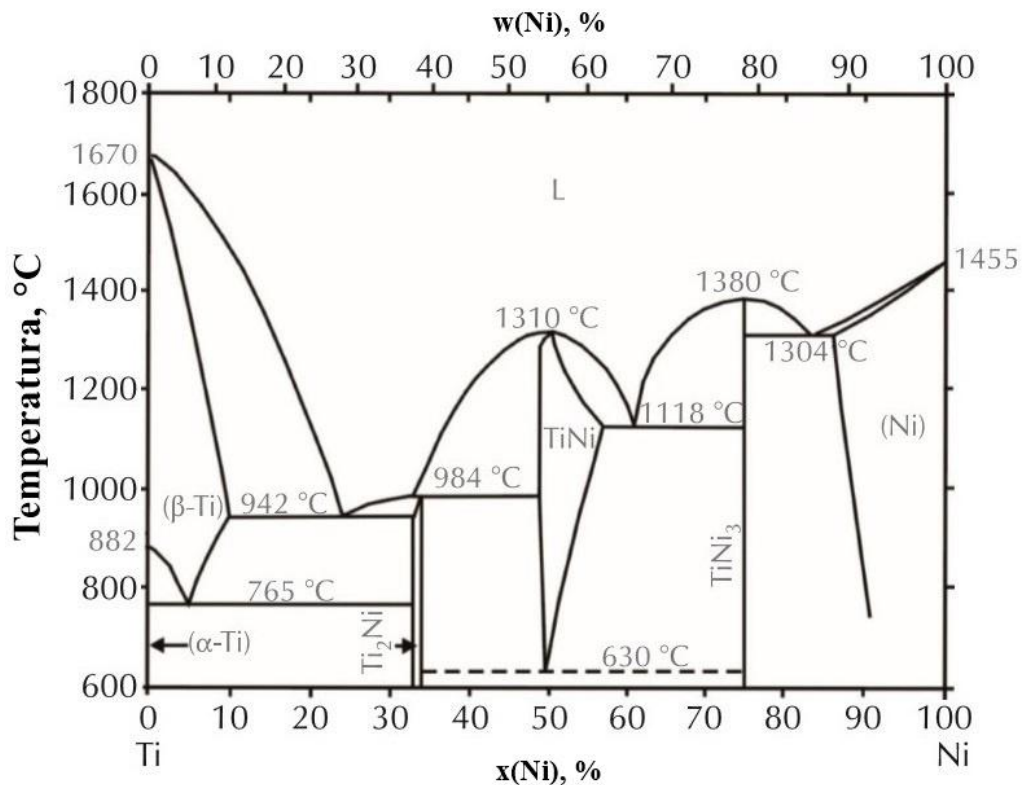
2.2.1.4. Cu-Al-Mn-Ni legura

Poznato je da se legure s prisjetljivosti oblika primjenjuju sve više zbog svojih izvrsnih svojstava kao što su efekt pamćenja oblika, pseudoelastičnost, niski troškovi proizvodnje te njihove prednosti s obzirom na električnu i toplinsku vodljivost. Binarne CuAl legure s prisjetljivosti oblika imaju vrlo visoku elastičnu anizotropiju koja dovodi do loših mehaničkih svojstava. Stoga su, u posljednjih nekoliko godina provedena istraživanja s ciljem da se poboljšaju svojstva te legure dodavanjem drugih elemenata kao što su mangan i nikal [28]. Dodavanje mangana binarnom CuAl sustavu rezultiralo je poboljšanom termoelastičnom i pseudoelastičnom ponašanjem. Cu-Al-Mn legure s prisjetljivosti oblika s niskim sadržajem aluminijsa i visokim sadržajem mangana pokazale su dobru duktilnost. Odnosno, nizak sadržaj aluminijsa pokazao je termoelastičnu martenzitnu transformaciju i pseudoelastičnost. Cilj istraživanja koje su proveli Canbay et al. [28] na leguri Cu-Al-Mn-Ni, bio je proučiti utjecaj dodatka nikla na Cu-Al-Mn leguru te je u tu svrhu proizvedena Cu-Al-Mn-Ni legura odgovarajućeg sastava (71,3% Cu; 22,9% Al; 4,87% Mn i 0,9% Ni). Promjene karakterističnih transformacijskih temperatura ispitivane su promjenom sadržaja nikla kao legirajućeg elementa. Uočeno je da temperatura M_s znatno ovisi o sastavu Cu-Al-Mn-Ni legura. Prilikom razmatranja učinaka legirajućih elemenata na temperaturu transformacije zaključeno je da povećanje sadržaja aluminijsa, mangana i nikla u uzorku smanjuje temperaturu M_s . Termalni parametri kao što su vrijednosti entalpije, entropije i histereze se smanjuju dodatkom nikla u usporedbi s legurama Cu-Al-Mn [28].

2.2.2. Legure s prisjetljivosti oblika na bazi nikla

Najpoznatija legura s prisjetljivosti oblika na bazi nikla je NiTi legura poznata i pod nazivom NiTiNOL. Ime NiTiNOL proizašlo je iz sastava i mjesta gdje je pronađena (*Ni*-nikal, *Ti*-titanij, *NOL*-Naval Ordnance Laboratory u Silver Springsu, Maryland, USA). Temperature faznih transformacija NiTi legura uglavnom iznose od - 40 °C do + 100 °C, a značajno ovise o kemijskom sastavu, naročito o sadržaju nikla u leguri [4].

Na slici 20 prikazan je fazni dijagram NiTi legure s prisjetljivosti oblika. Visokotemperaturna austenitna faza ima kubičnu strukturu B2. Faza TiNi s tipom strukture B2 nastaje sporim hlađenjem na sobnu temperaturu te u faznom dijagramu predstavlja središnji dio između faza Ti₂Ni kubične strukture i TiNi₃ heksagonske strukture. Brzim hlađenjem legura se transformira u martenzit. Niskotemperaturna martenzitna faza je monoklinske strukture B19'.



Slika 20. Fazni dijagram NiTi legure s prisjetljivosti oblika [4]

NiTi legure su relativno stabilne, kontinuirano i visoko pokrivene zaštitnim oksidnim slojem koji se sastoji od TiO₂ na vanjskoj površini, što sprječava nastanak korozije. Značajne su i zbog svojih dobrih mehaničkih svojstava i biokompatibilnosti. Važna činjenica je i povoljan Youngov modul elastičnosti iako je manji od mnogih ostalih legura. U tablici 3 su navedena osnovna svojstva NiTi legura s prisjetljivosti oblika.

Tablica 3. Osnovna svojstva NiTi legura [4]

Gustoća	6400-6500 kgm ⁻³
Talište	1250 °C
Toplinska provodnost na 20 °C	8,6-18 WmK ⁻¹
Youngov modul	28-83 GPa
Granica razvlačenja	580 MPa
Vlačna čvrstoća	800-1000 MPa
Električna otpornost	(0,5-1,1) 10 ⁶ Ωm ⁻¹

2.2.3. Legure s prisjetljivosti oblika na bazi željeza

Legure s prisjetljivosti oblika na bazi željeza imaju najmanje istaknut efekt prisjetljivosti oblika u odnosu na legure bakra i nikla. Zbog svoje niske cijene primjenjuju se u određenim uvjetima kao zamjena za NiTi legure. Kod legura s prisjetljivosti oblika na bazi željeza može doći do martenzitne fazne transformacije, gdje se plošno – centrirana kubična rešetka (FCC) transformira u prostorno – centriranu tetragonsku strukturu (BCT) i gdje se plošno – centrirana kubična rešetka transformira u heksagonsku strukturu (HCP).

Fe-Mn-Si legura najpoznatija je legura na bazi željeza kod koje se odvija netermoelastična martenzitna transformacija. Glavna prednost navedenih legura, uz nisku cijenu je i dobra obradivost, a nedostatak im je slaba pseudoelastičnost. Dodatkom nikla i kroma smanjuje se efekt prisjetljivosti oblika. Poboljšanje efekta prisjetljivosti oblika može se postići mikrolegiranjem ugljikom i dušikom.

Precipitacijsko očvršćivanje jedno je od mogućih postupaka za poboljšanje čvrstoće legura na bazi željeza. Oporavljanje oblika može se dobiti prilikom nastajanja precipitata NbC ili VN nakon valjanja i starenja legura Fe-Mn-Si [4].

2.3. Svojstva metala za proizvodnju Cu-Al-Mn-Ni legure

Metali su elementarne tvari koje se odlikuju nizom karakterističnih svojstava kao što su metalni sjaj, dobra provodnost topline i elektriciteta, kovkost, duktilnost i neprozirnost. Svi su metali pri sobnoj temperaturi čvrste tvari, osim žive, koja je kapljevina (talište –38,83 °C). Atomi su im u kristalnoj rešetki povezani zajedničkim, lako pokretljivim vanjskim elektronima, tj. metalnom vezom. Tvrdća, talište i vrelište metala ovise o jakosti metalne veze, koja raste s porastom broja vanjskih elektrona. Električna se provodnost metala s porastom temperature smanjuje, jer pojačano termičko titranje atoma u kristalnoj rešetki raspršuje elektrone i ometa njihovo slobodno gibanje. Sniženje temperature djeluje obratno, pa na temperaturama blizu apsolutne nule neki metali postaju supravodljivi, tj. električna otpornost praktično im se smanji do nemjerljiva iznosa. Najveću električnu i toplinsku

provodnost imaju srebro i bakar. S obzirom na gustoću, razlikuju se laki (gustoća do 5 g/cm³) i teški metali. Željezo, mangan i njihove legure (npr. čelik) nazivaju se crnim metalima [29].

2.3.1. Bakar

Bakar u periodnom sustavu elemenata ima simbol Cu, atomski odnosno redni broj mu je 29, a atomska masa mu iznosi 63,546. Bakar je crveni, sjajni metal (slika 21), nemagnetičan i nema alotropskih modifikacija, istežljiv, s velikom električnom i toplinskom vodljivošću [30]. Fizikalna i mehanička svojstva bakra prikazana su u tablici 4.



Slika 21. Bakar [31]

Bakar je poslije željeza tehnički najvažniji metal. Količina bakra u Zemljinoj kori (maseni udio je 1·10⁻⁴ %) je vrlo mala, no nalazišta bakra su prilično koncentrirana i do njih se relativno lako dolazi. U prirodi se nalazi i kao elementarna tvar, ali se pretežno javlja u obliku sulfidnih ruda, a to su: CuFeS₂ = Cu₂S · Fe₂S₃ – halkopirit, Cu₂S – halkozin i CuS – kovelin. Iz navedenih ruda dobiva se više od 80 % bakra. Nalazi se i u obliku oksida, Cu₂O – kuprit te hidrosidkarbonata, Cu₂(OH)₂CO₃ – malahit i Cu₃(OH)₂(CO₃)₂ – azurit [32].

Tablica 4. Fizikalna i mehanička svojstva bakra [29]

Gustoća	8930 kg/m ³
Talište	1083 °C
Modul elastičnosti	125 000 N/mm ²
Toplinska rastežljivost	17 10 ⁻⁶ /K
Električna vodljivost	35-38 m/Ωmm ²
Toplinska vodljivost	240-386 W/mK
Vlačna čvrstoća*	200-360 N/mm ²
Istežljivost*	2-45 %

*ovisno o stanju

2.3.2. Aluminij

Aluminij u periodnom sustavu elemenata ima simbol Al, atomski odnosno redni broj mu je 13, a atomska masa mu iznosi 26,981. Aluminij je srebrnasto – bijela krutina (slika 22), paramagnetičan je metal, izrazite električne i toplinske vodljivosti [33]. U tablici 5 prikazana su osnovna svojstva aluminija.



Slika 22. Aluminij [34]

Aluminij se u prirodi nikad ne pojavljuje u elementarnom obliku, već u obliku spojeva sa sumporom, silicijem i kisikom, razlog tomu je veliki afinitet prema kisiku. Treći je element prema rasprostranjenosti u Zemljinoj kori (maseni udio je 7,5%), dolazi odmah poslije kisika i silicija. Najveće količine aluminija nalaze se u raznim *alumosilikatima*, tinjcima i glinencima [32].

Tablica 5. Osnovna svojstva aluminija [33]

Svojstva	Jedinica	Vrijednost	Napomena
Fizikalna svojstva			
Gustoća, ρ	kg/m ³	2698	na 20 °C i 101 325 Pa
		2390	na T_t
Toplinska svojstva			
Temperatura taljenja, T_t	°C	660,32	<1013·10 ⁻³ bar
Temperatura vrenja, T_v	°C	2519	<1013·10 ⁻³ bar
Toplinska vodljivost, λ	W/(mK)	237	na 27 °C
Mehanička svojstva			
Young-ov modul elastičnosti, E	GPa	70	na 20 °C
Granica razvlačenja, $R_{p0.2}$	MPa	20-120 N/mm ²	
Vlačna čvrstoća*, R_m	MPa	40-180	
Električna svojstva			
Električna vodljivost	10 ⁷ S/m	3,8	
Električna otpornost	10 ⁻⁸ mΩ	2,6	na 20 °C

* ovisno o stanju

2.3.3. Mangan

Mangan u periodnom sustavu elemenata ima simbol Mn, atomski odnosno redni broj mu je 25, a atomska masa mu iznosi 54,938. Mangan je srebrnasto – siva do bijela krutina (slika 23), vrlo krhak, ali tvrd i otporan na glodanje i trošenje. Gustoća mangana iznosi 7440 kg/m^3 , približno talište $1246 \text{ }^\circ\text{C}$ i vrelište $2061 \text{ }^\circ\text{C}$ [35]. Iako se ne smatra posebno čestim elementom, u prirodi je prilično rasprostranjen. U Zemljinoj kori po rasprostranjenosti, mangan je deseti element i ima ga više nego bilo kojeg drugog teškog metala, izuzev željeza. Najčešće se u prirodi pojavljuje u obliku: MnO_2 – *piroluzit* ili *suri kamen*, Mn_3O_4 – *hausmanit* i Mn_2O_3 – *braunit*. Mangan se vrlo često javlja i kao pratilac željeznih ruda, a ima ga mnogo i u raznim silikatima. Metalni mangan dobiva se vrlo rijetko, a najveće količine manganovih ruda prerađuju se u legure mangana sa željezom, *feromangan* (do 80 mas.% Mn) i *zrcalno željezo* (25 mas.% Mn). Te se legure koriste u velikim količinama u metalurgiji čelika. Mangan već u malim količinama u rastaljenom čeliku djeluje kao snažno dezoksidacijsko sredstvo koje uklanja kisik i sumpor, a u većim količinama do 14%, povećava čeliku tvrdoću i otpornost na trošenje [32].



Slika 23. Mangan [36]

Mangan je kao elementarna tvar po izgledu sličan željezu, ali tvrdi i znatno krhkiji od željeza. Javlja se u najmanje dvije kristalne modifikacije. Reagira s halogenim elementima (stvarajući dihalogenide), s kisikom, sumporom, dušikom i ugljikom [32].

2.3.4. Nikal

Nikal u periodnom sustavu elemenata ima simbol Ni, atomski odnosno redni broj mu je 28, a atomska masa mu iznosi 58,969. Nikal je srebrnasto – bijela, sjajna krutina (slika 24), s feromagnetičnim svojstvima. Karakterističan je metal zbog fizikalnih, mehaničkih i tehnoloških svojstava (tablica 6), otpornosti na koroziju i utjecaja na svojstva drugih metala [29].



Slika 24. Nikal [37]

Nikal se najčešće javlja u obliku silikata kao $(\text{Ni, Mg})_6\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_8$ – garnierit, ali se najveći dio svjetske proizvodnje dobiva iz sulfidnih ruda od kojih je najvažniji $(\text{Ni, Fe})_9\text{S}_8$ – pentlandit. Nešto se nikla može naći i u obliku arsenida NiAs – nikelin [32].

Tablica 6. Fizikalna i mehanička svojstva nikla [29]

Gustoća	8900 kg/m ³
Talište	1453 °C
Modul elastičnosti	210000 N/mm ²
Toplinska rastezljivost	13 10 ⁻⁶ /K
Vlačna čvrstoća*	380-500 N/mm ²
Istezljivost*	2-60 %

*ovisno o stanju obrade

2.4. Primjena legura s prisjetljivosti oblika

Legure s efektom prisjetljivosti oblika imaju široko područje primjene, te se s tog aspekta mogu podijeliti u sljedeće skupine [27]:

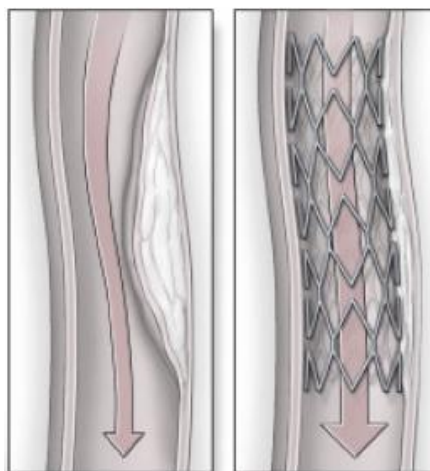
a) Potpuni oporavak legura s prisjetljivosti oblika

Prvi kardiovaskularni uređaj izrađen od legure s prisjetljivosti oblika je bio „Simon filter“ (slika 25). Uloga filtera je da spriječi začepljenje krvnih žila, odnosno da filtrira krvne ugruške koji prolaze krvotokom. Uobičajeno se izrađuju od NiTi žice. Na sličan način funkcionira i uređaj protiv začepljenja atrijalne septalne okluzije u srcu.



Slika 25. „Simon filter“ [38]

Samoekspandirajući stentovi (slika 26) također su jedan od primjera primjene legura s prisjetljivosti oblika, a koriste se za održavanje unutarnjeg promjera krvnih žila i za liječenje od aneurizma.



Slika 26. Samoekspandirajući stent [39]

b) Ograničeni oporavak legura s prisjetljivosti oblika

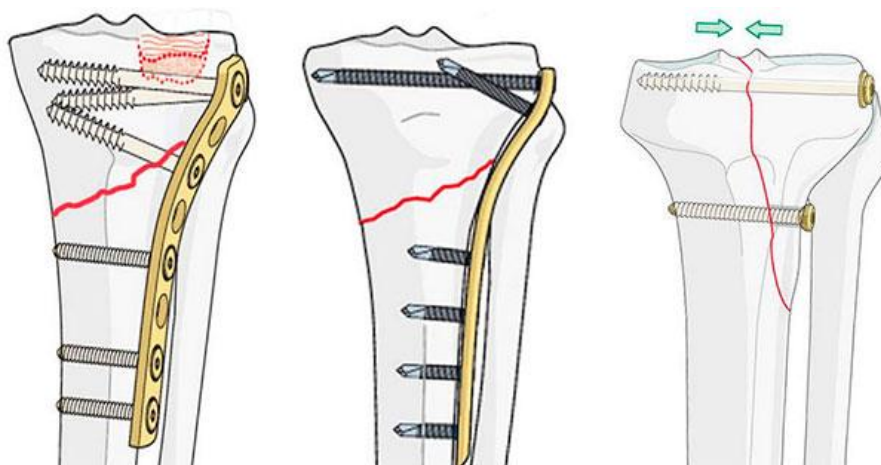
Prva hidraulična cijevna spojnica proizvedena za borbeni zrakoplov bila je izrađena od NiTi legure s prisjetljivosti oblika, ali sada se uglavnom izrađuju od Cu-Al-Ni legure.

c) Aktuatorski oporavak legura s prisjetljivosti oblika

Jedan od primjera za ovu skupinu legura je temperaturni prekidač koji se uglavnom primjenjuje u sigurnosne svrhe, npr. u slučaju požara, a izveden je na način da ugasi struju ili protok plina kada se pojavi vatra. Ova skupina legura ima posebnu primjenu i u automobilskoj (npr. kočnice, brisači) i zrakoplovnoj industriji (npr. turbina, krila).

d) Superelastični oporavak legura s prisjetljivosti oblika

NiTi legura s prisjetljivosti oblika upotrebljava se za izradu okvira za naočale. Pritom superelastična komponenta ove legure osigurava u mostovima naočala, te držačima za uho udobnost pri nošenju, ali i otpornost na moguća oštećenja. U stomatologiji se od NiTi legura izrađuju zubne ogrlice koje služe za ispravljanje zubi. Primjena ovih legura povezana je i za proces zacjeljivanja slomljenih i oštećenih kostiju (slika 27). Spojnice se postavljaju na frakture te se pričvršćuju vijcima, a uglavnom se koriste za ozljede na teško dostupnim mjestima poput predjela lica, nosa, čeljusti, očiju. Zbog izvrsne otpornosti od trajnih deformacija također se primjenjuju i kod antena za mobitele.



Slika 27. Spojnice na frakturama kostiju [40]

3. EKSPERIMENTALNI DIO

3.1. Lijevanje Cu-Al-Mn-Ni legure

U okviru diplomskog rada analizirana je legura Cu-Al-Mn-Ni. Legura je pripravljena taljenjem čistih elemenata i to bakra čistoće 99,99%, aluminijske 99,99%, mangana 99,8% i nikla 99,8%. Cilj rada bio je proizvesti leguru s efektom prisjetljivosti oblika s nominalnim sastavom Cu-13Al-2,5Mn-(2-5)Ni (mas.%). Pomoću peći za taljenje (slika 28) obavljeno je taljenje i lijevanje ingota u vodom hlađenoj, posebno konstruiranoj bakrenoj anodi koja je služila i kao kalup za lijevanje. Nakon taljenja uzorci su tri puta pretaljavani upotrebom električnog luka kako bi se postigla homogenost kemijskog sastava. Težina dobivenih ingota bila je oko 6 g. Postupkom lijevanja proizvedeni su uzorci valjkastog oblika odnosno ingoti (slika 29) promjera 8 mm i duljine 15 mm. Planirani kemijski sastav i oznake istraživanih uzoraka navedeni su u tablici 7.



Slika 28. Fotografija elektrolučne peći za taljenje



Slika 29. Fotografija ingota proizvedenih lijevanjem u kalup

Tablica 7. Planirani kemijski sastav uzoraka Cu-Al-Mn-Ni legure, mas. %

Oznaka uzorka	Stanje	Kemijski sastav, mas. %			
		Cu	Al	Mn	Ni
A1L	lijevano	82,5	13,0	2,5	2,0
B3L	lijevano	82,0	13,0	2,5	2,5
4L	lijevano	81,5	13,0	2,5	3,0
C4L	lijevano	81,0	13,0	2,5	3,5
D2L	lijevano	79,5	13,0	2,5	5,0
B3K	kaljeno (900 °C/15'/H ₂ O)	82,0	13,0	2,5	2,5
C4K	kaljeno (900 °C/15'/H ₂ O)	81,0	13,0	2,5	3,5

3.2. Toplinska obrada Cu-Al-Mn-Ni legure

Toplinska obrada legure Cu-Al-Mn-Ni provedena je žarenjem u elektrootpornoj komornoj peći (slika 30) na temperaturi 900 °C u trajanju 15 min, nakon čega je slijedilo hlađenje u vodi. Za toplinsku obradu su odabrana samo dva uzorka (B3K i C4K, tablica 7) kako bi se utvrdilo da li toplinska obrada utječe na mikrostrukturu lijevane legure.



Slika 30. Fotografija elektrootporne komorne peći za žarenje

3.3. Metalografska priprema

Metalografska priprema uzoraka započela je rezanjem uzoraka na odgovarajuću duljinu pomoću uređaja „Buehler Isomet“ koji je prikazan na slici 31.



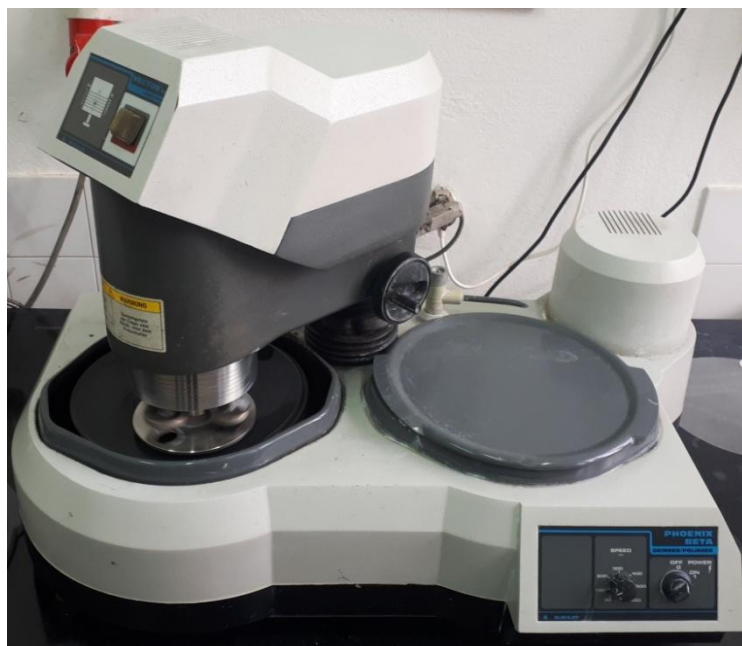
Slika 31. Fotografija uređaja za rezanje uzoraka „Buehler Isomet“

Zatim je slijedilo ulaganje uzoraka toplim postupkom u vodljivu masu KonductoMet na uređaju SimpliMet[®] 1000 proizvođača Buehler (slika 32) kako bi se uzorci mogli metalografski pripremiti i ispitati na optičkom i pretražnom elektronskom mikroskopu.



Slika 32. Fotografija uređaja SimpliMet[®] 1000 proizvođača Buehler

Priprema površine uzoraka postupkom brušenja i poliranja provodila se na uređaju Phoenix Beta proizvođača Buehler (slika 33) na brusnim papirima gradacije 120, 240, 400, 600, 800, 1000 i 1200 u trajanju 3 minute, pri 100 okretaja po minuti i opterećenju 20 N uz konstantan dotok vode.



Slika 33. Fotografija uređaja Phoenix Beta proizvođača Buehler za metalografsku pripremu uzoraka

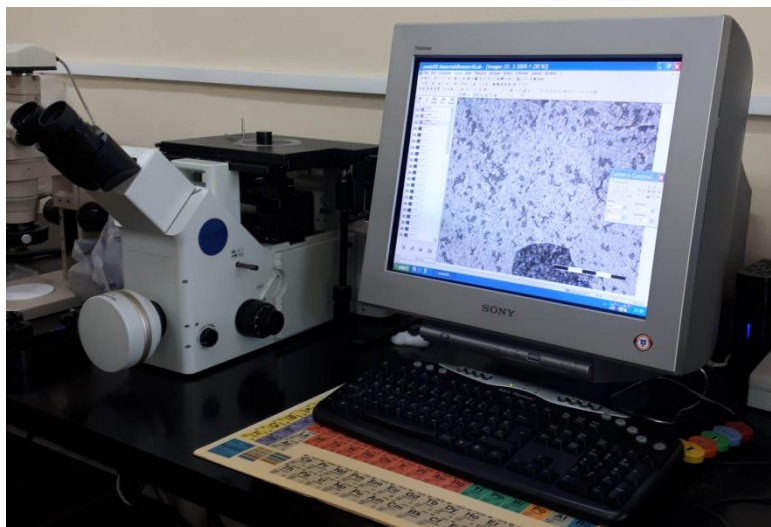
Kod opterećenja 20 N u trajanju 5 minuta provodilo se poliranje uzoraka pomoću filca i vodene emulzije glinice Al_2O_3 ($0,3 \mu\text{m Al}_2\text{O}_3$). Nakon poliranja slijedilo je ispiranje uzoraka pod mlazom vode, zatim ispiranje u alkoholu te sušenje u struji vrućeg zraka.

Završna faza metalografske pripreme uzoraka bila je nagrivanje u otopini za nagrivanje sastava 5 g FeCl_3 + 26 mL metanola + 20 mL HCl u trajanju 5 sekundi. Nagrivanjem su došle do izražaja granice zrna (mikrostruktura) na površini uzorka što je značilo da je metalografska priprema završena.

3.4. Optička mikroskopija

Optičkom mikroskopijom povezuju se analitički podaci dobiveni pomoću nekih drugih tehnika za fizikalno – kemijsku karakterizaciju spojeva ili se njome objašnjavaju uočene promjene kristalnog oblika. Moguće je promatrati pojave poput kristalčnosti, topljivosti kristala u različitim otapalima, aglomeracije, distribucije veličine čestica, sublimacije i izomorfizme.

Mikrostrukturna ispitivanja uzoraka provedena su na optičkom mikroskopu Olympus GX 51 s digitalnom kamerom Olympus DP70 i sustavom za automatsku obradu slike AnalySIS[®] Materials Research Lab (slika 34).



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

Pomoću optičkog mikroskopa dobivene su snimke na dvije različite pozicije, u sredini i na rubu uzorka kod svakog ispitivanog uzorka pri povećanjima 50, 100, 200 i 500 puta.

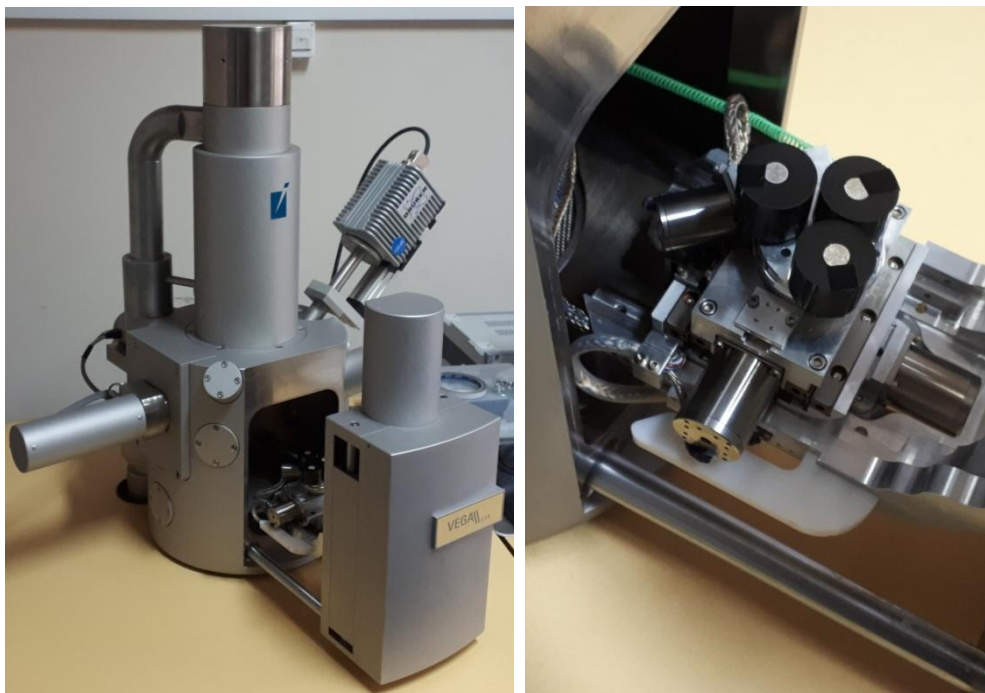
3.5. Pretražna elektronska mikroskopija

Pretražna elektronska mikroskopija je metoda koja omogućava neposredno ispitivanje površine različitih materijala (npr. metala, kompozita, keramike, stakla, polimera itd.). Glavna karakteristika te tehnike je pobuda ograničena na mali volumen uz površinu uzorka pomoću fino fokusiranog snopa elektrona. U pretražnom elektronskom mikroskopu slika se može dobiti pomoću odbijenih elektrona ili pomoću propuštenih elektrona u slučaju dovoljno tankih uzoraka.

Osnovni tipovi detektora koje može koristiti pretražni elektronski mikroskop su sljedeći:

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

Mikrostrukturna ispitivanja uzorka provedena su na pretražnom elektronskom mikroskopu (SEM), Tescan VEGA 5136 MM LSH (slika 35), uz analizu kemijskog sastava pomoću energetske disperzijske spektrometrije (EDS). Ispitivanja su provedena pri različitim povećanjima (500x, 1000x, 2000x i 3000x), na dvije različite pozicije.



a)

b)

Slika 35. Fotografija pretražnog elektronskog mikroskopa Tescan VEGA 5136 MM LSH (a) i nosača s uzorcima (b)

Ispitivanja se u pretražnom elektronskom mikroskopu odvijaju u vakuumskoj komori pri tlaku 10^{-4} - 10^{-6} mbar. SEM uređaj je elektronski uređaj u kojem se s elektronskom puškom (W-katoda, 30-60 kV) proizvode elektroni koji se sakupljaju pomoću elektromagnetskih leća u

određeni snop promjera $\phi 5-10$ nm. Formirani elektronski snop usmjerava se na uzorak i pomoću elektromagnetskih leća vodi duž njegove površine. Elektroni se s površine uzorka odvoje u detektor gdje se pojačaju te konačno upotrebljavaju za karakterizaciju površine u svjetlo-tamnom polju. Interakcijski signali elektronski snop/površina uzorka su posljedica sekundarnih, odbijenih i absorbiranih elektrona, karakterističnog rendgenskog zračenja i katodne luminiscencije.

3.6. Diferencijalno pretražna kalorimetrija

Diferencijalno pretražna kalorimetrija (DSC) daje razliku toplinskog toka uzorka i referentnog materijala u odnosu na temperaturu ili vrijeme. Postoje dva osnovna tipa DSC:

- a) DSC s kompenziranom snagom – uzorak i referentni materijal se griju odvojeno (u posebnim grijačima) i razlika $\Delta T \cong 0$ tj. nema razlike u temperaturi između uzorka i referentnog materijala
- b) DSC s toplinskim fluksom – uzorak i referentni materijal se griju istim izvorom topline a mjeri se ΔT (signal ΔT se pretvara u toplinski tok pomoću osjetljivosti kalorimetra).

Diferencijalna pretražna kalorimetrija je provedena najprije pomoću uređaja STA 449 F1 Jupiter (slika 36a) koji ima mogućnost analize samo iznad sobne temperature. Međutim, dobiveni rezultati nisu bili zadovoljavajući pa je provedena dodatno i DSC analiza ispod sobne temperature.

Na slici 36b prikazan je diferencijalni pretražni kalorimetar Mettler Toledo 822e pomoću kojeg su dodatno provedena DSC mjerenja u okviru diplomskog rada. Dinamička mjerenja zagrijavanja/hlađenja pomoću ovog uređaja provedena su u temperaturnom području od -50 °C do 250 °C, pri brzini zagrijavanja/hlađenja 10 °C/min u atmosferi dušika.



a)



b)

Slika 36. Fotografija diferencijalno pretražnog kalorimetra STA 449 F1 Jupiter (a) i fotografija diferencijalno pretražnog kalorimetra Mettler Toledo 822e (b)

3.7. Mjerenje mikrotvrdoće

Metoda po Vickersu korištena je za mjerenje mikrotvrdoće, a primjenjuje se za tvrde i meke materijale. Kod navedene metode mjerenja tvrdoće koristi se penetrator s dijamantnim utiskivačem u obliku pravilne četverostrane piramide i vršnog kuta od 136° .

Mjerenje mikrotvrdoće ispitivanih uzoraka provedeno je na mikrotvrdomjeru Leica VMHT koristeći se pritom metodom po Vickersu (slika 37).



Slika 37. Fotografije mikrotvrdomjera Leica VMHT

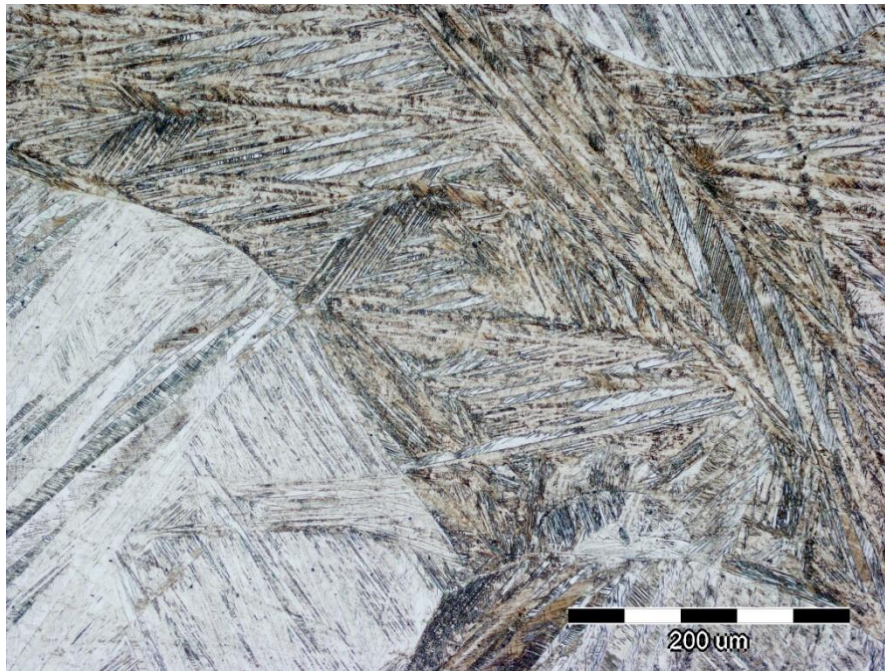
Uzorak kojem je potrebno izmjeriti mikrotvrdoću najprije se postavlja u nosač te se promatra površina uzorka pod odgovarajućim povećanjem s ciljem kako bi se pronašlo povoljno mjesto za utiskivanje piramide (ispitivanje mikrotvrdoće). Iznad površine uzorka potrebno je postaviti penetrator s dijamantnim utiskivačem. Sila kojom se djelovalo na ispitivane uzorke iznosila je 9,804 N u vremenu utiskivanja 10 sekundi. Slijedilo je zatim promatranje otiska na površini, te mjerenje dijagonale poluautomatskom metodom iz čega se i odredila mikrotvrdoća po Vickersu.

4. REZULTATI I RASPRAVA

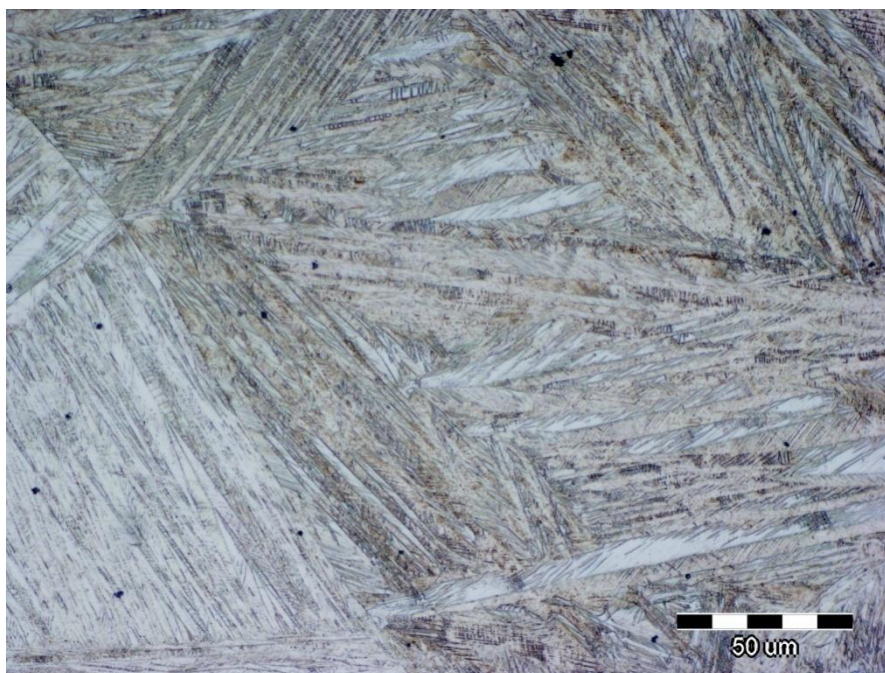
4.1. Utjecaj sadržaja nikla na mikrostrukturu Cu-Al-Mn-Ni legure

Rezultati optičke i pretražne elektronske mikroskopije lijevane i toplinski obrađene Cu-Al-Mn-Ni legure prikazani su na slikama 38-47. Dobivene mikrografije su snimljene pri različitim povećanjima i pozicijama. Iz optičkih mikrografija jasno se mogu vidjeti granice zrna i mikrostruktura. Istraživana Cu-Al-Mn-Ni legura u svim ispitivanim uzorcima pokazuje martenzitnu mikrostrukturu. Pretražnom elektronskom mikroskopijom mogu se detaljnije prikazati mikrostrukturne promjene koje su prethodno uočene optičkom mikroskopijom čime je i potvrđeno postojanje martenzitne mikrostrukture na sobnoj temperaturi. Vidljivo je da martenzit ima različitu orijentaciju u različitim zrnima te da se radi o β'_1 martenzitu.

Sukladno literaturi [41] u Cu-Al-Mn-Ni leguri s prisjetljivosti oblika može postojati samo β'_1 martenzit. β'_1 martenzit najčešće oblikuje tipičnu „zig-zag“ morfologiju, dok γ'_1 martenzit uglavnom predstavlja grubozrnatu varijantu. Saud et al. [42] navode da oblik nastalog martenzita ovisi o toplinskoj obradi, ali i o sadržaju aluminija i nikla. Pri nižem sadržaju aluminija nastat će β'_1 martenzit, dok pri višem sadržaju aluminija nastaje γ'_1 martenzit. Martenzitna transformacija je bezdifuzijska transformacija austenita. Do transformacije dolazi kada slobodna energija martenzita postaje manja od slobodne energije austenita pri temperaturi ispod kritične temperature T_0 . Martenzit nastaje točno na temperaturi T_0 , ako je na leguru primijenjeno naprezanje. Ukoliko to nije ostvareno, martenzit nastaje na temperaturi M_s , koja je niža od T_0 . Brzim hlađenjem Cu-Al-Mn-Ni legura prolazi sljedeće mehanizme prijelaza: β (A2) \rightarrow β_2 (B2) \rightarrow β_1 (L_{21}). Nakon toga slijedi martenzitna transformacija β_1 (L_{21}) \rightarrow β'_1 . Detaljnijom analizom dobivenih mikrografija (slike 38-47) može se uočiti da pri 3% Ni (legura Cu-13Al-2,5Mn-3Ni) nastaju najšire martenzitne pločice (iglice) s jasno izraženim granicama. Daljnjim porastom sadržaja nikla širina martenzitnih iglica se smanjuje.

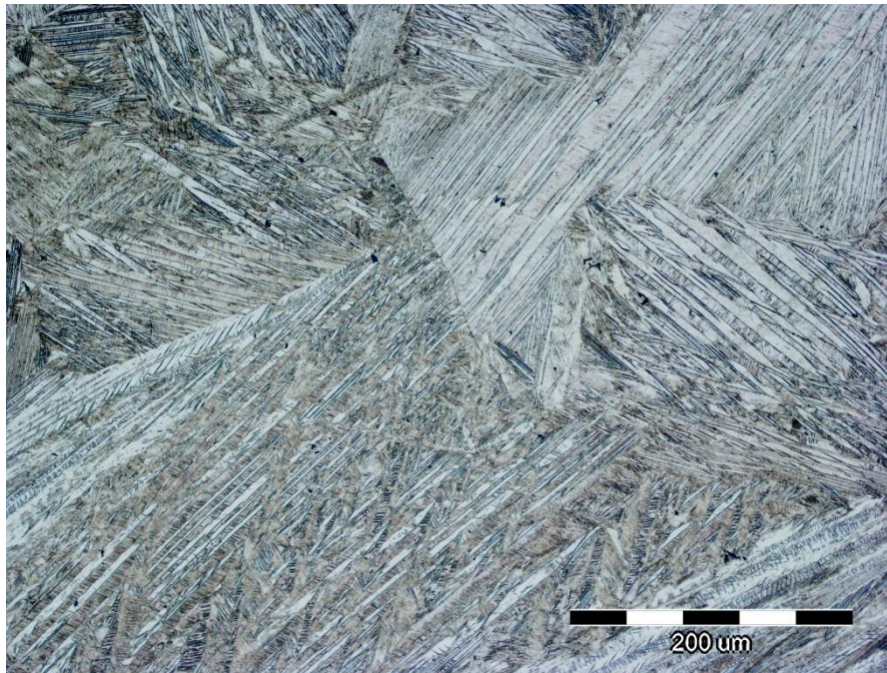


a)

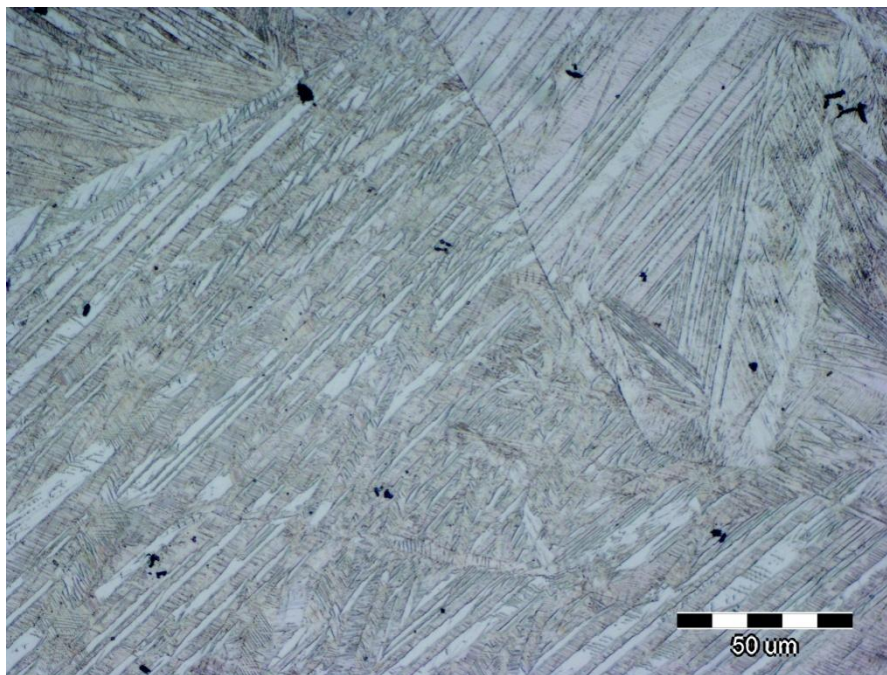


b)

Slika 38. Optičke mikrografije Cu-13Al-2,5Mn-2Ni legure u lijevanom stanju pri povećanjima 200x (a) i 500x (b)



a)

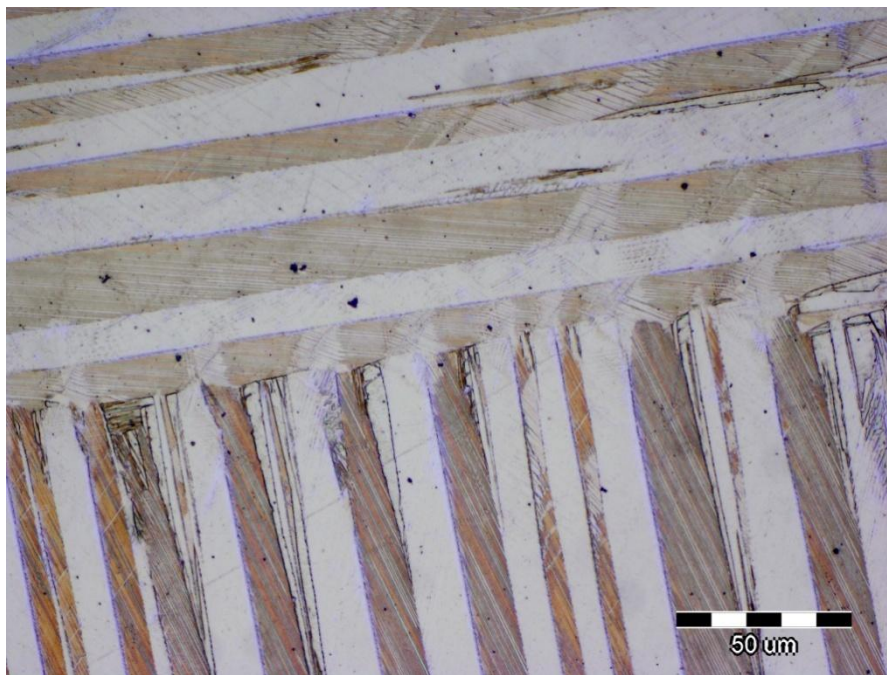


b)

Slika 39. Optičke mikrografije Cu-13Al-2,5Mn-2,5Ni legure u lijevanom stanju pri povećanjima 200x (a) i 500x (b)

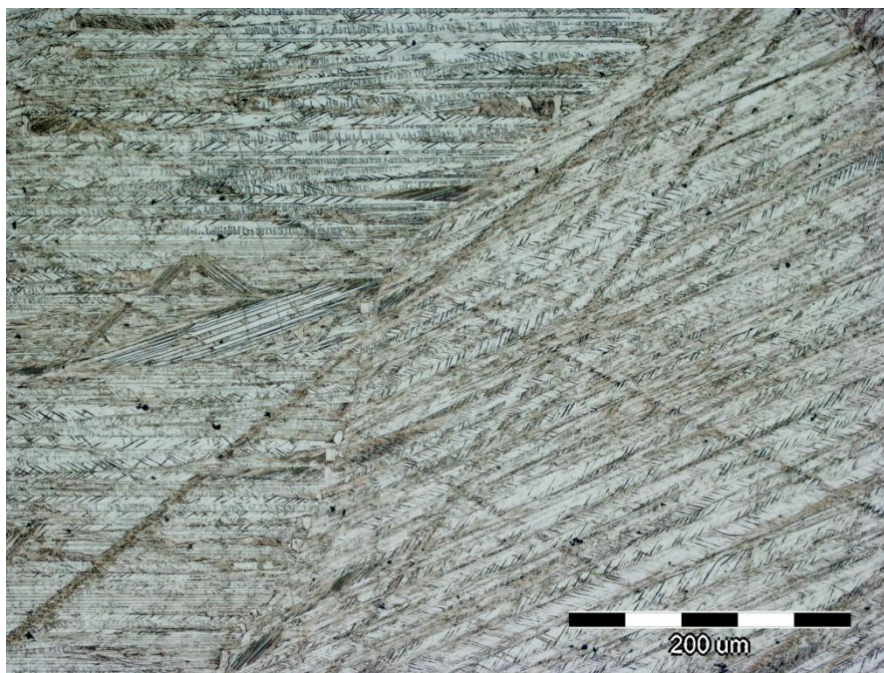


a)

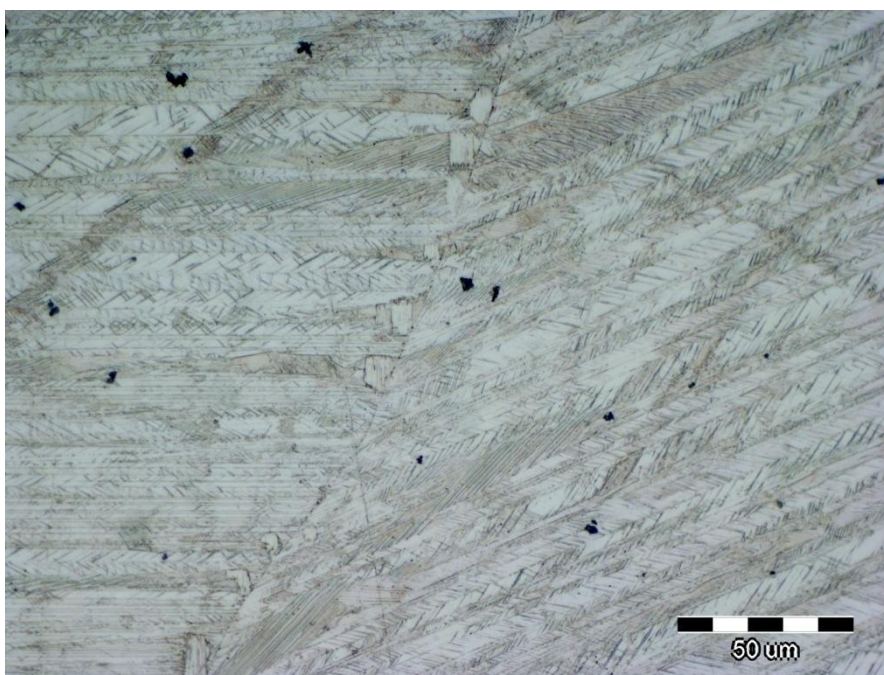


b)

Slika 40. Optičke mikrografije Cu-13Al-2,5Mn-3Ni legure u lijevanom stanju pri povećanjima 200x (a) i 500x (b)

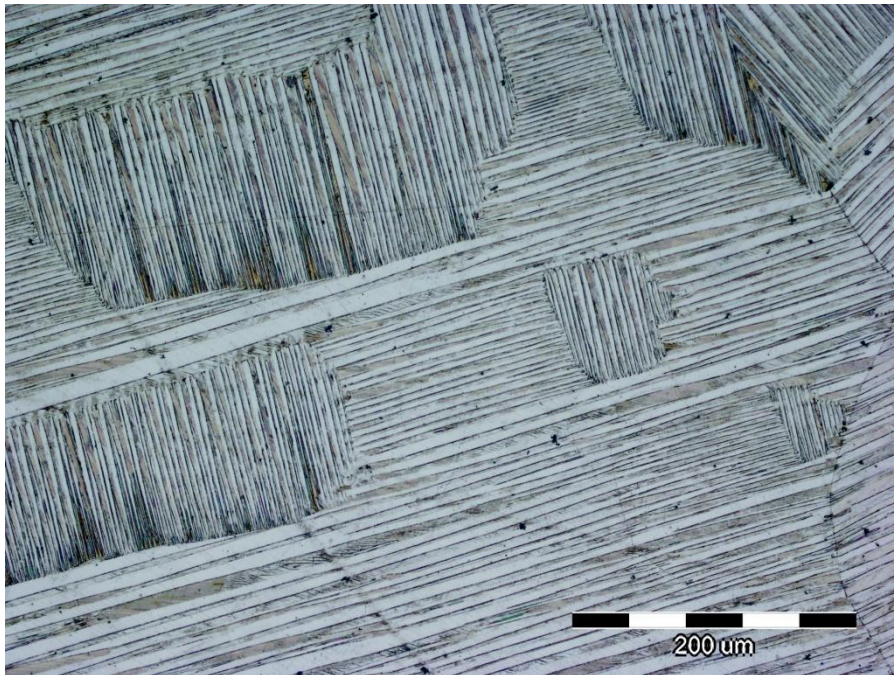


a)

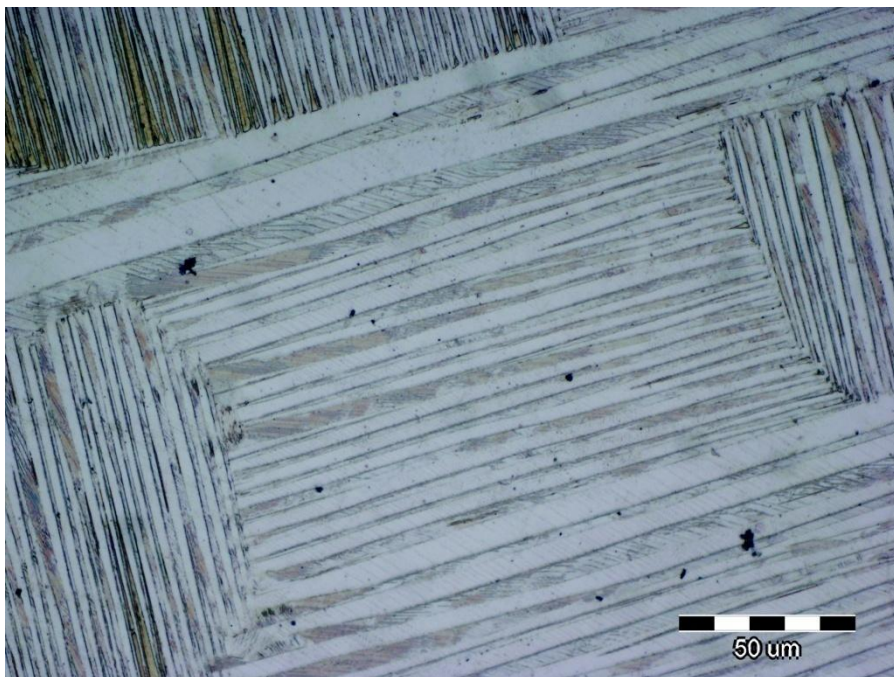


b)

Slika 41. Optičke mikrografije Cu-13Al-2,5Mn-3,5Ni legure u lijevanom stanju pri povećanjima 200x (a) i 500x (b)

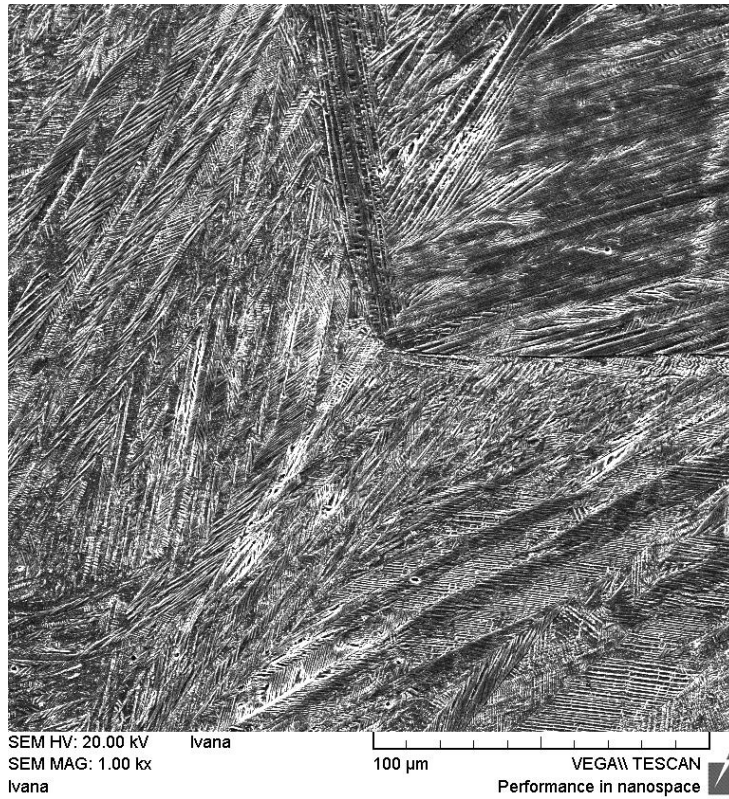


a)

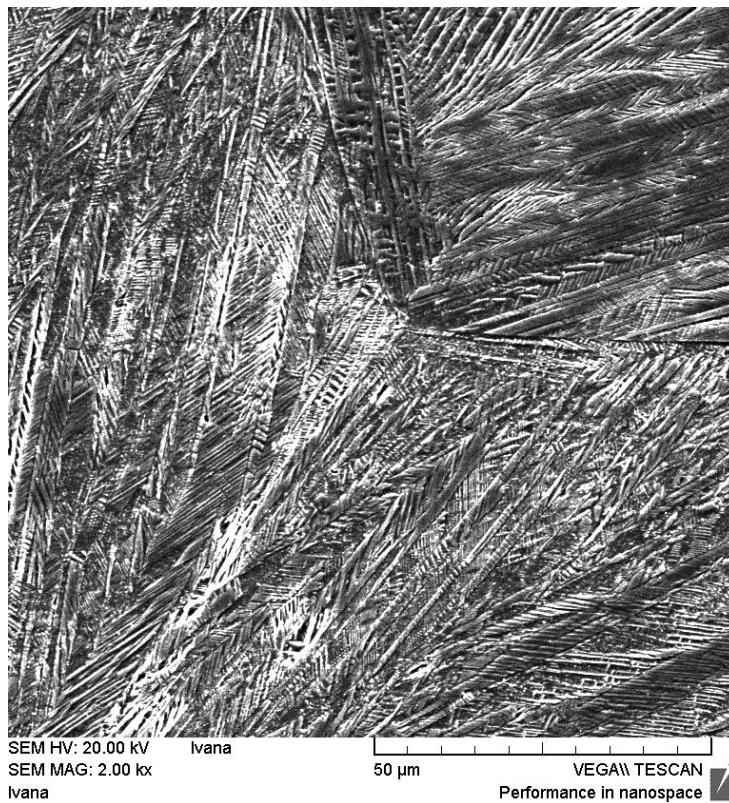


b)

Slika 42. Optičke mikrofotografije Cu-13Al-2,5Mn-5Ni legure u lijevanom stanju pri povećanjima 200x (a) i 500x (b)

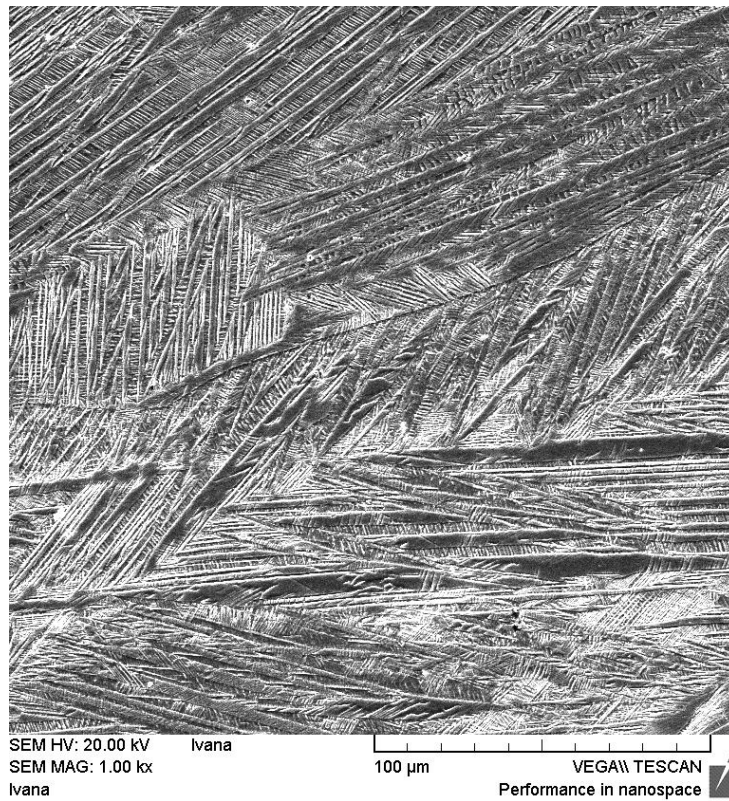


a)

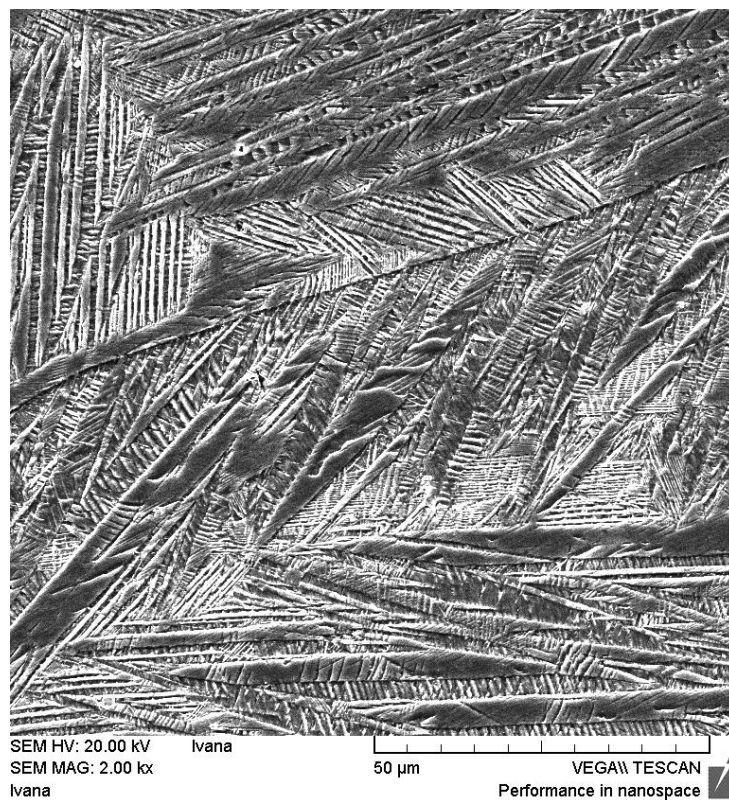


b)

Slika 43. SEM mikrografije Cu-13Al-2,5Mn-2Ni legure u lijevanom stanju pri povećanjima 1000x (a) i 2000x (b)

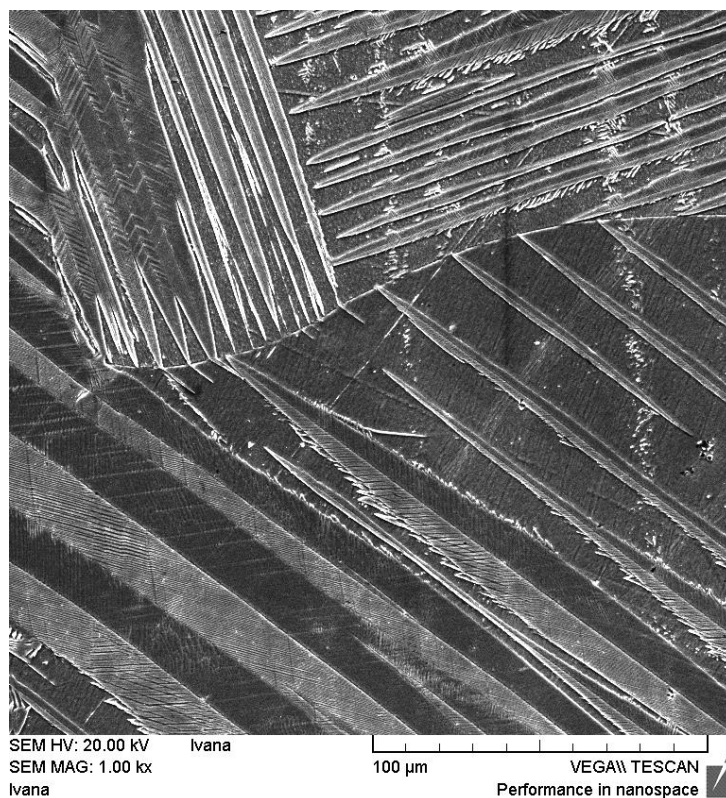


a)

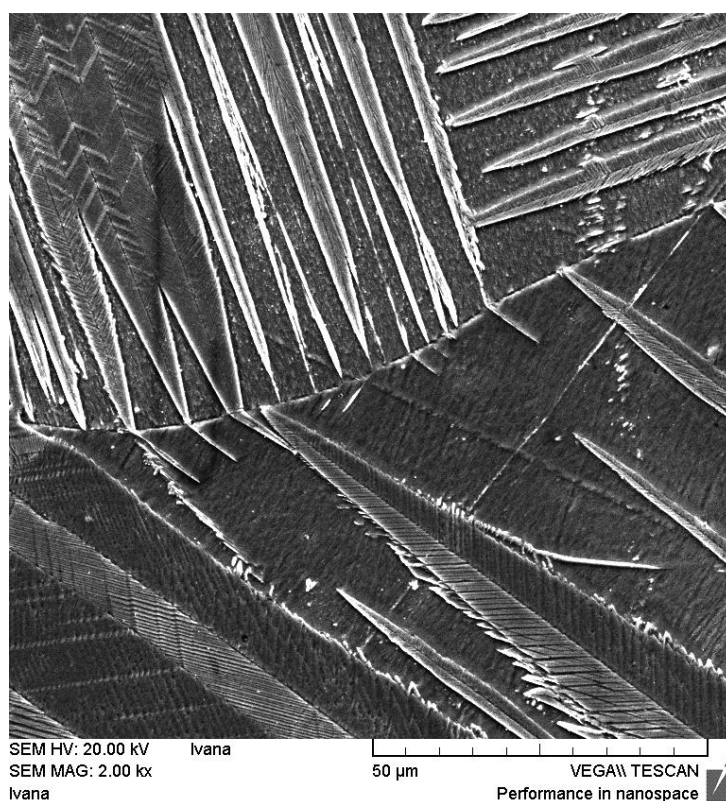


b)

Slika 44. SEM mikrografije Cu-13Al-2,5Mn-2,5Ni legure u lijevanom stanju pri povećanjima 1000x (a) i 2000x (b)

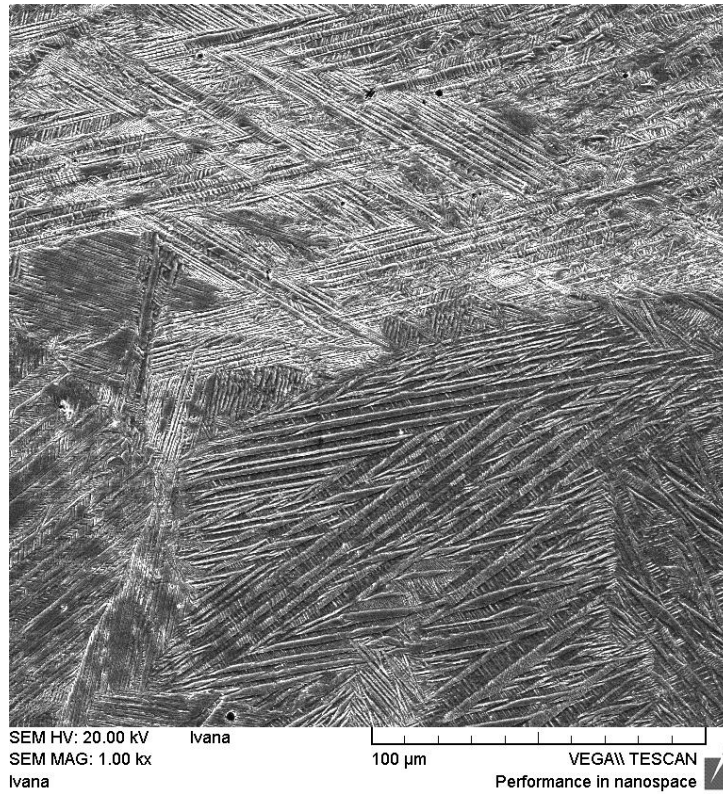


a)

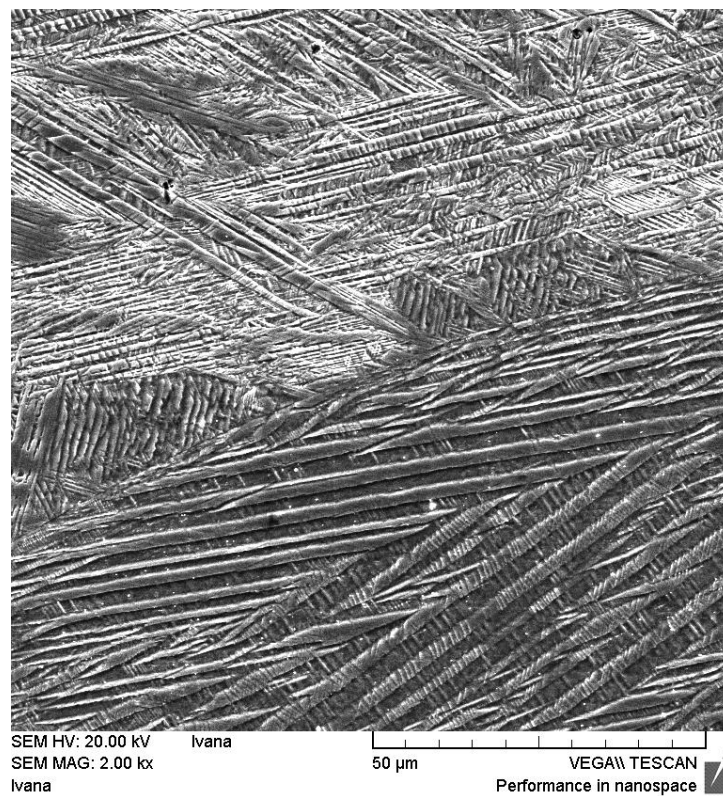


b)

Slika 45. SEM mikrografije Cu-13Al-2,5Mn-3Ni legure u lijevanom stanju pri povećanjima 1000x (a) i 2000x (b)

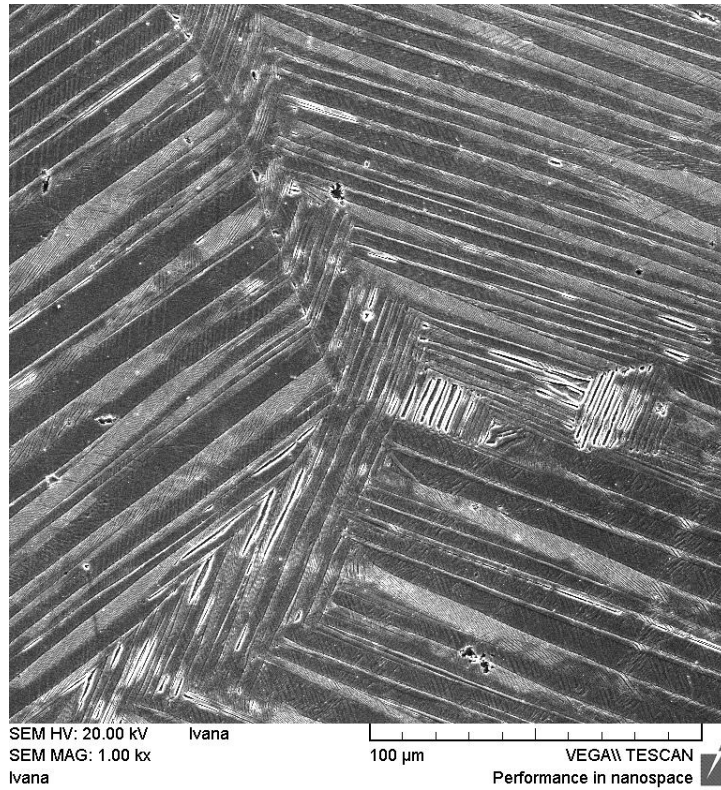


a)

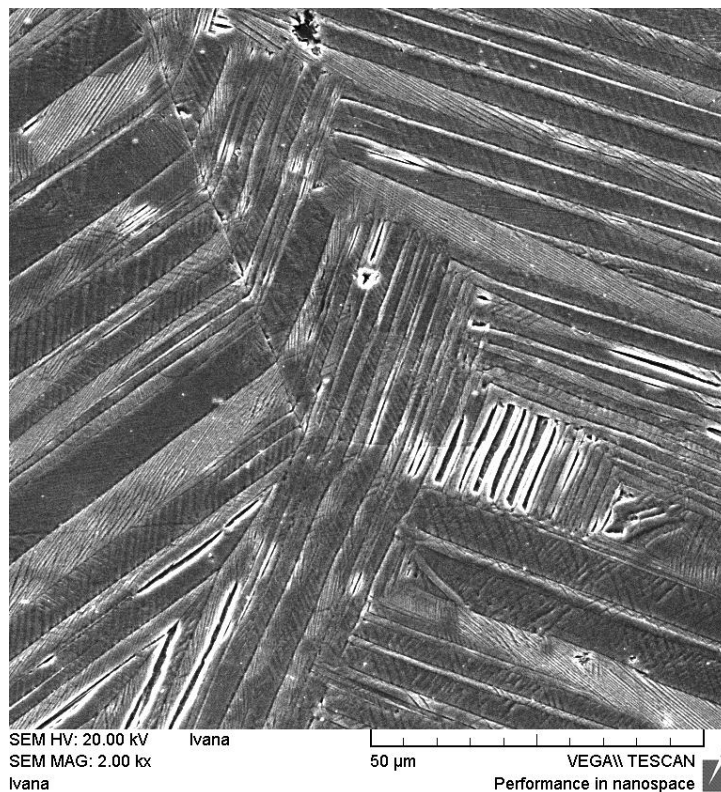


b)

Slika 46. SEM mikrografije Cu-13Al-2,5Mn-3,5Ni legure u lijevanom stanju pri povećanjima 1000x (a) i 2000x (b)



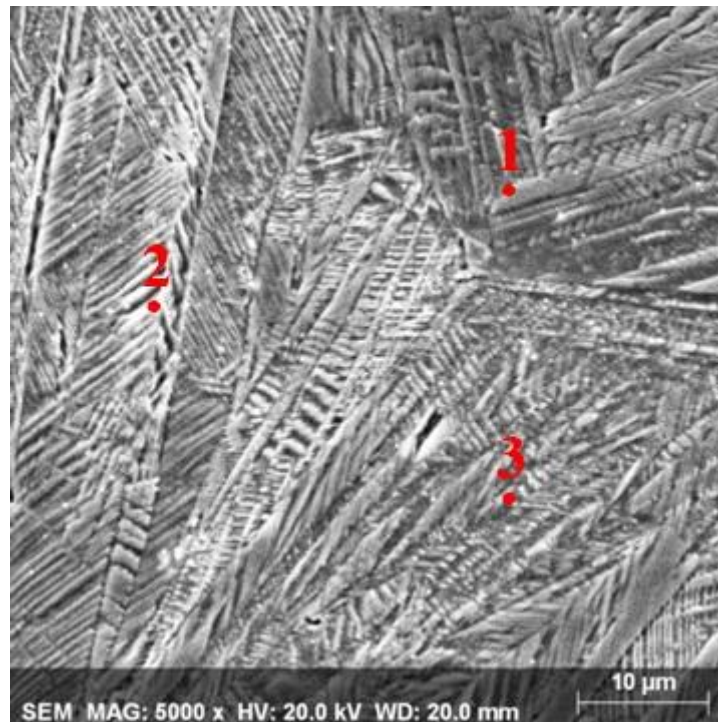
a)



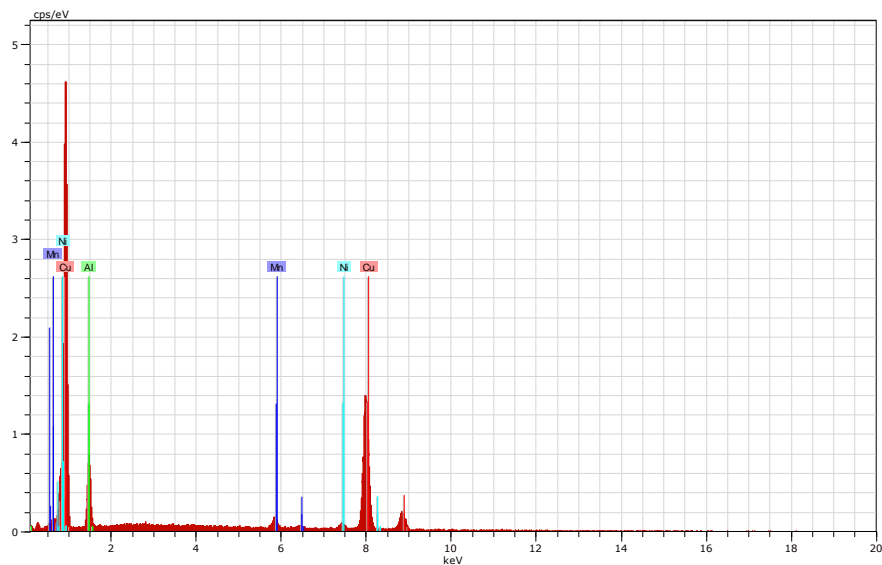
b)

Slika 47. SEM mikrografije Cu-13Al-2,5Mn-5Ni legure u lijevanom stanju pri povećanjima 1000x (a) i 2000x (b)

Mikrostrukturna ispitivanja uzoraka provedena su na pretražnom elektronskom mikroskopu također uz analizu kemijskog sastava pomoću energetske disperzijske spektrometrije (EDS) na tri različite pozicije na svakom uzorku (slike 48-52). Kemijski sastav dobiven energetske disperzijskom spektrometrijom na istraživanim uzorcima Cu-Al-Mn-Ni legure naveden je u tablicama 8-12.



a)

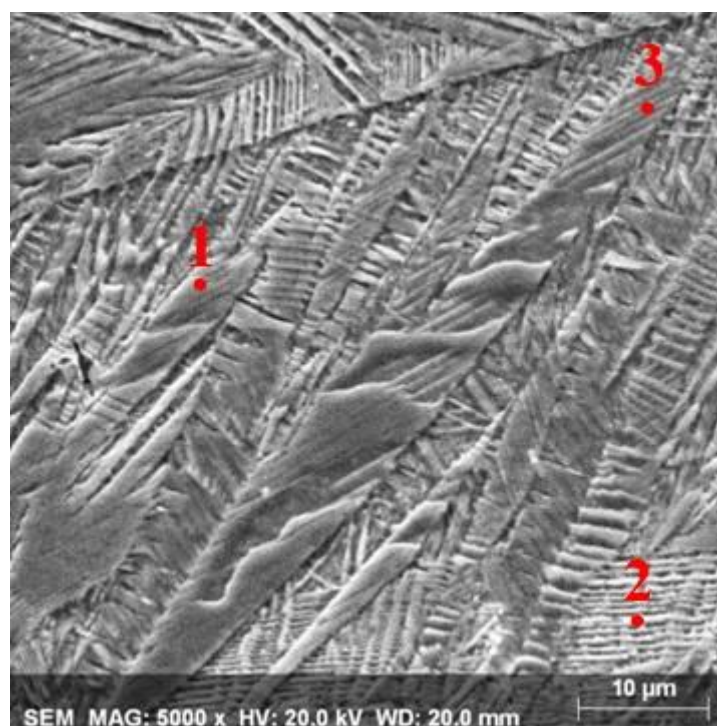


b)

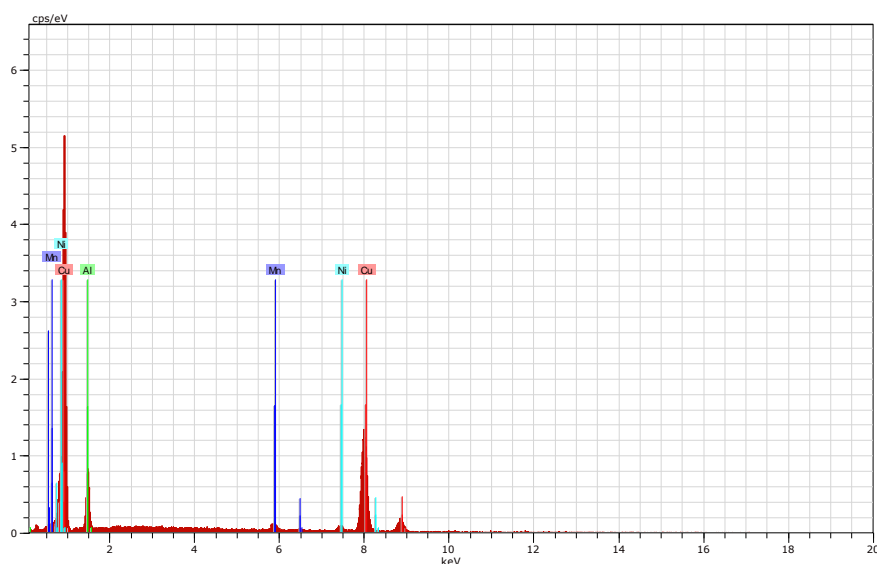
Slika 48. SEM mikrografija (a) i energetske disperzijske spektar pozicije 1 (b) Cu-13Al-2,5Mn-2Ni legure u lijevanom stanju

Tablica 8. Rezultati EDS analize Cu-13Al-2,5Mn-2Ni legure u lijevanom stanju

Pozicija	Kemijski sastav, mas. %			
	Cu	Al	Mn	Ni
1	85,05	9,15	2,91	2,89
2	84,06	10,29	2,74	2,91
3	84,05	10,44	2,75	2,76
Srednja vrijednost	84,39	9,96	2,8	2,85



a)

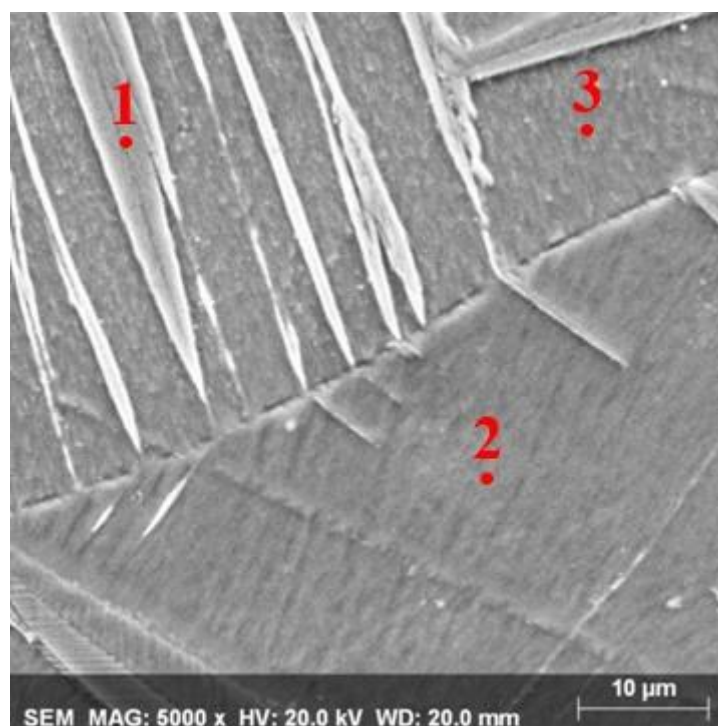


b)

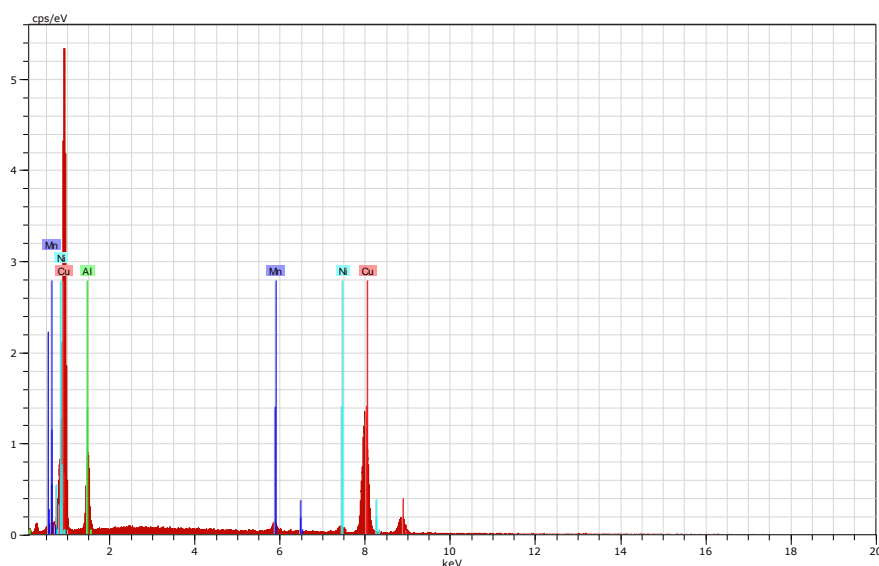
Slika 49. SEM mikrografija (a) i energetske disperzijske spektar pozicije 1 (b) Cu-13Al-2,5Mn-2,5Ni legure u lijevanom stanju

Tablica 9. Rezultati EDS analize Cu-13Al-2,5Mn-2,5Ni legure u lijevanom stanju

Pozicija	Kemijski sastav, mas.%			
	Cu	Al	Mn	Ni
1	84,02	10,04	2,66	3,27
2	84,44	9,63	2,91	3,02
3	83,87	10,60	2,63	2,90
Srednja vrijednost	84,11	10,09	2,73	3,06



a)

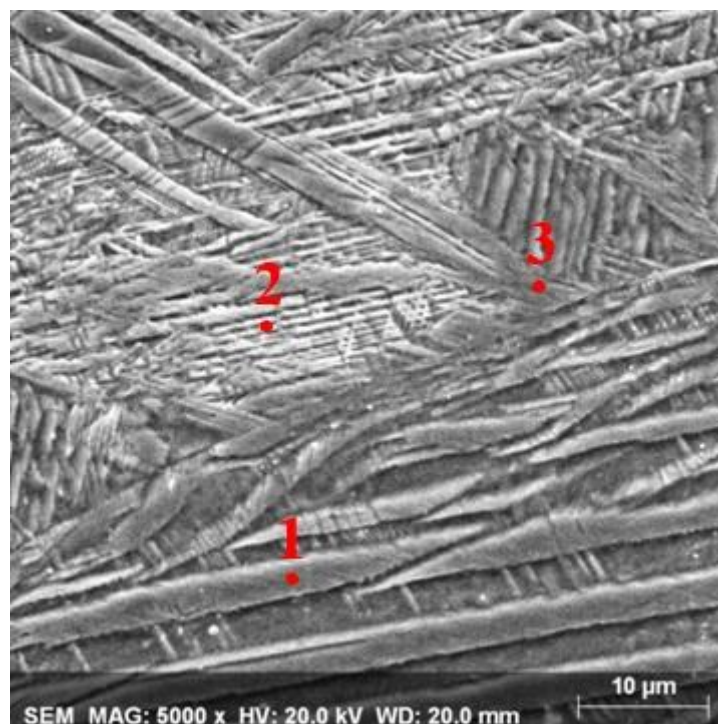


b)

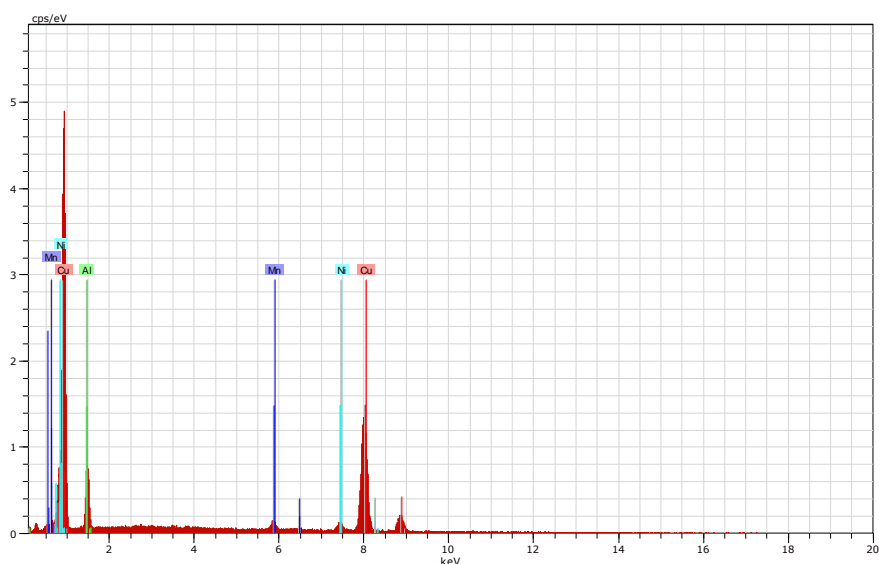
Slika 50. SEM mikrografija (a) i energetske disperzijske spektar pozicije 1 (b) Cu-13Al-2,5Mn-3Ni legure u lijevanom stanju

Tablica 10. Rezultati EDS analize Cu-13Al-2,5Mn-3Ni legure u lijevanom stanju

Pozicija	Kemijski sastav, mas.%			
	Cu	Al	Mn	Ni
1	83,33	11,03	2,56	3,07
2	83,47	10,56	2,54	3,43
3	83,76	10,16	2,64	3,44
Srednja vrijednost	83,52	10,58	2,58	3,31



a)

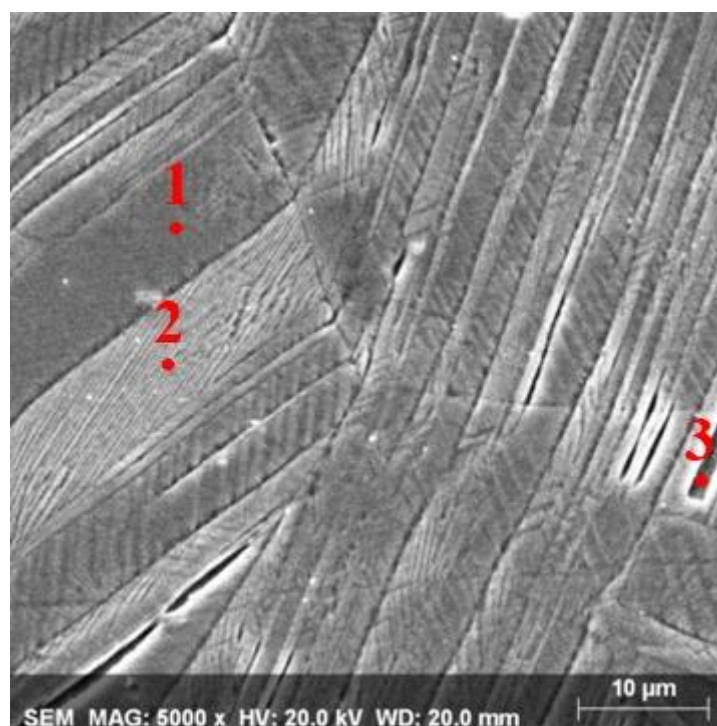


b)

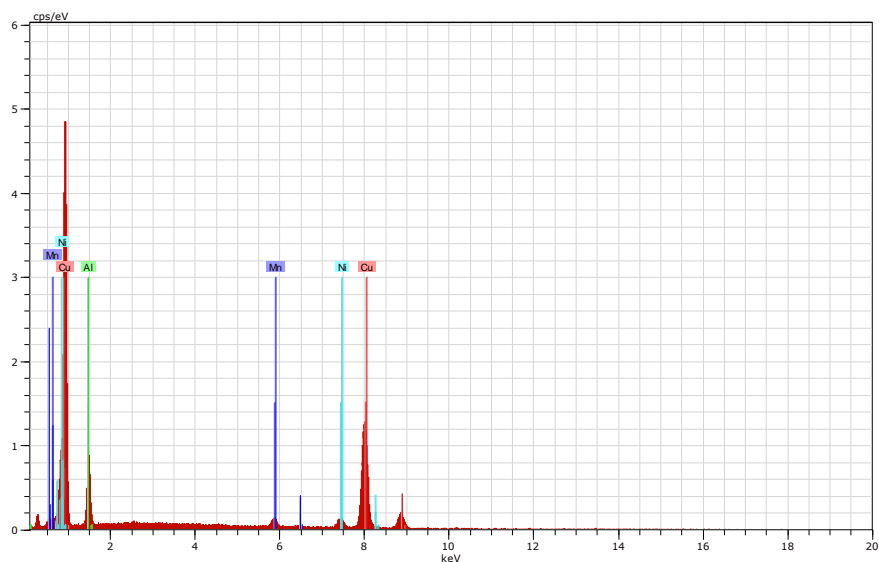
Slika 51. SEM mikrografija (a) i energetska disperzijski spektar pozicije 1 (b) Cu-13Al-2,5Mn-3,5Ni legure u lijevanom stanju

Tablica 11. Rezultati EDS analize Cu-13Al-2,5Mn-3,5Ni legure u lijevanom stanju

Pozicija	Kemijski sastav, mas.%			
	Cu	Al	Mn	Ni
1	83,72	9,51	2,61	4,16
2	82,79	10,76	2,83	3,62
3	82,25	11,32	2,60	3,83
Srednja vrijednost	82,92	10,53	2,68	3,87



a)



b)

Slika 52. SEM mikrografija (a) i energetske disperzijske spektar pozicije 1 (b) Cu-13Al-2,5Mn-5Ni legure u lijevanom stanju

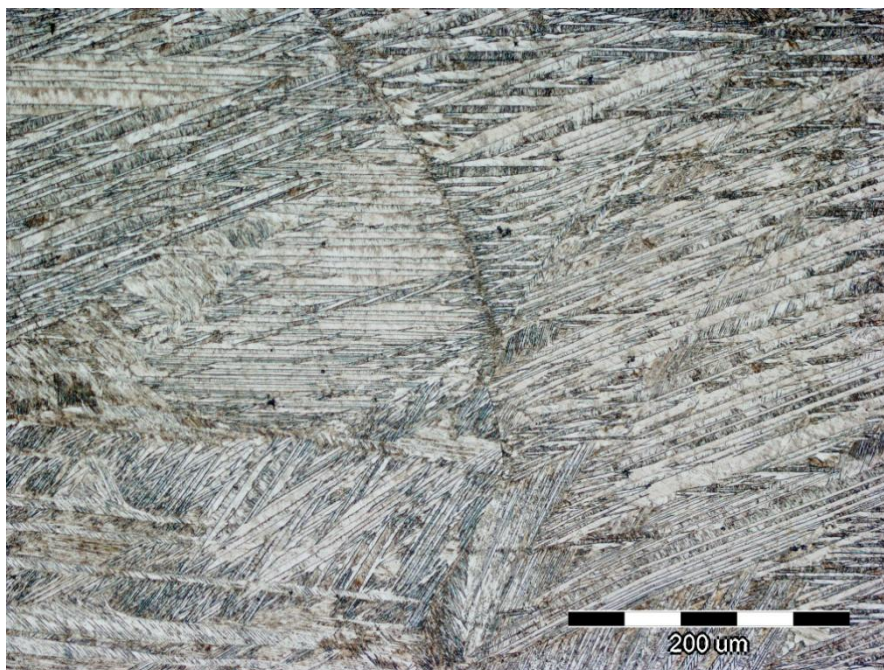
Tablica 12. Rezultati EDS analize Cu-13Al-2,5Mn-5Ni legure u lijevanom stanju

Pozicija	Kemijski sastav, mas.%			
	Cu	Al	Mn	Ni
1	81,25	10,91	2,53	5,31
2	81,30	11,00	2,62	5,09
3	83,59	8,79	2,60	5,02
Srednja vrijednost	82,05	10,23	2,58	5,14

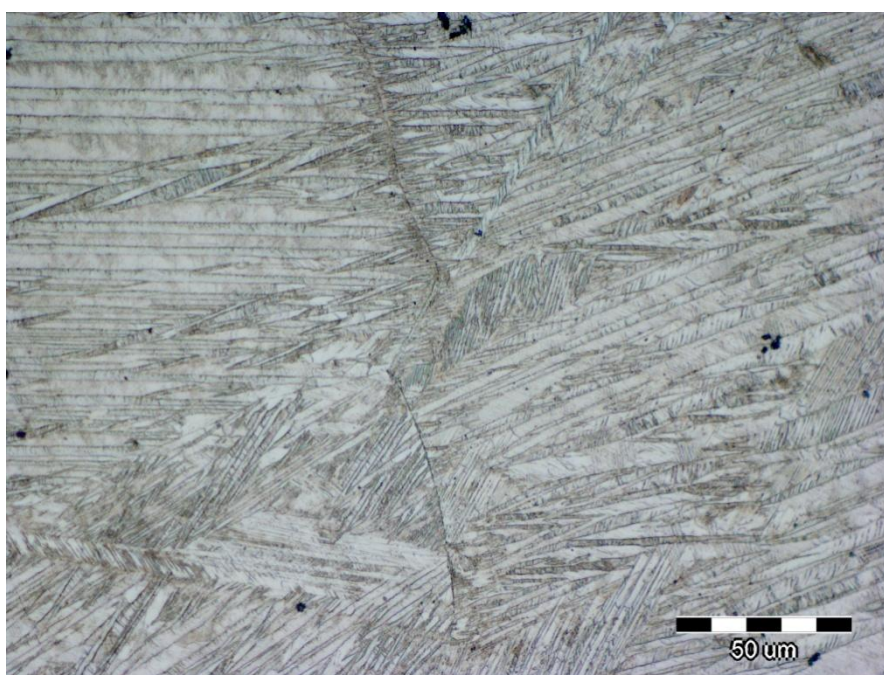
Energetsko disperzijskom spektrometrijom potvrđene su male razlike u kemijskom sastavu analiziranih pozicija po pojedinom uzorku. Slijedom toga može se zaključiti da se uspješno proizvesti homogen sastav svih istraživanih legura. Analizom rezultata navedenih u tablicama 8-12 može se uočiti da je u svim uzorcima sadržaj aluminija nešto niži od planiranog (13%). Sadržaj aluminija u svim uzorcima i ispitivanim pozicijama iznosi 8,79-11,32%. Uočeni niži sadržaj aluminija može se pripisati njegovoj oksidaciji tijekom taljenja i lijevanja. Sadržaj mangana u svim uzorcima je iznosio 2,53-2,91% što je u skladu s planiranim sadržajem 2,5%. Sadržaj nikla je u svim uzorcima nešto viši od planiranog ali to je bilo za očekivati budući je određeni dio aluminija izgubljen oksidacijom.

4.2. Utjecaj toplinske obrade na mikrostrukturu Cu-Al-Mn-Ni legure

Za određivanje utjecaja toplinske obrade na mikrostrukturu Cu-Al-Mn-Ni legure odabrana su dva uzorka (B3K i C4K). Metalografski pripremljeni uzorci ispitivani su na optičkom i pretražnom elektronskom mikroskopu kako bi se dobile informacije o mogućem utjecaju toplinske obrade na mikrostrukturu. Rezultati optičke i pretražne elektronske mikroskopije Cu-Al-Mn-Ni legure u kaljenom stanju i pri različitim povećanjima prikazani su na slikama 53-56.

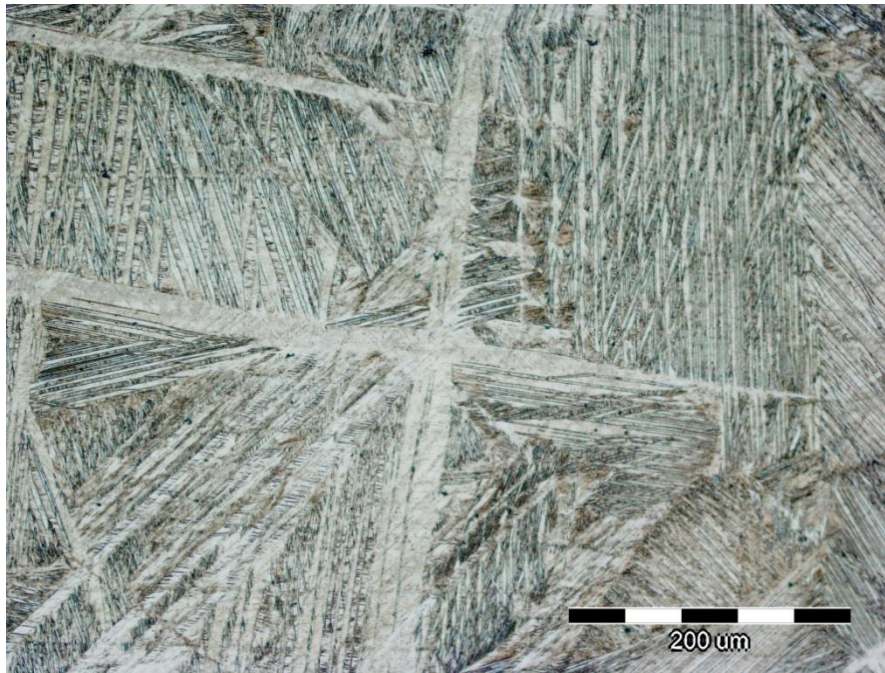


a)



b)

Slika 53. Optičke mikrografije Cu-13Al-2,5Mn-2,5Ni legure u kaljenom stanju pri povećanjima 200x (a) i 500x (b)

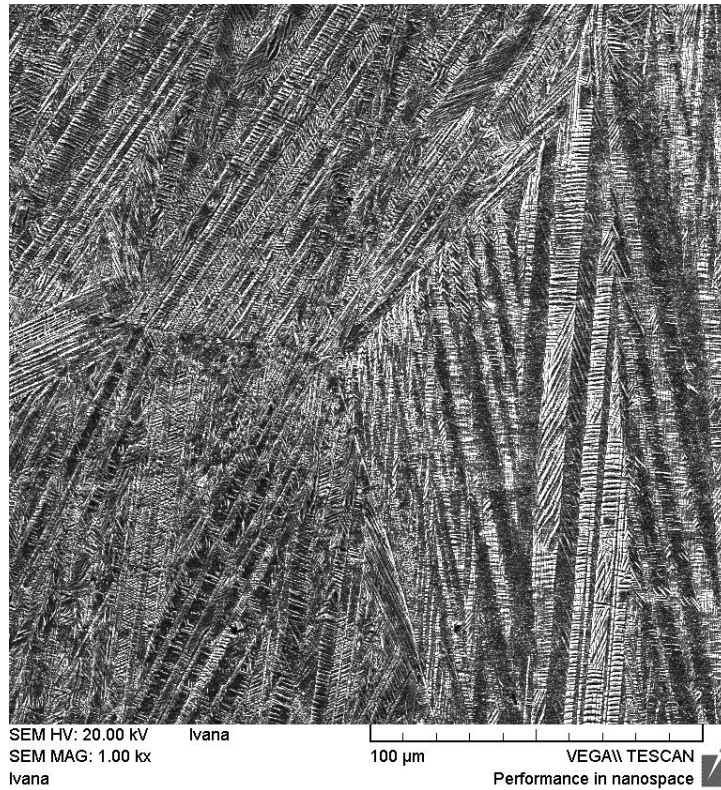


a)

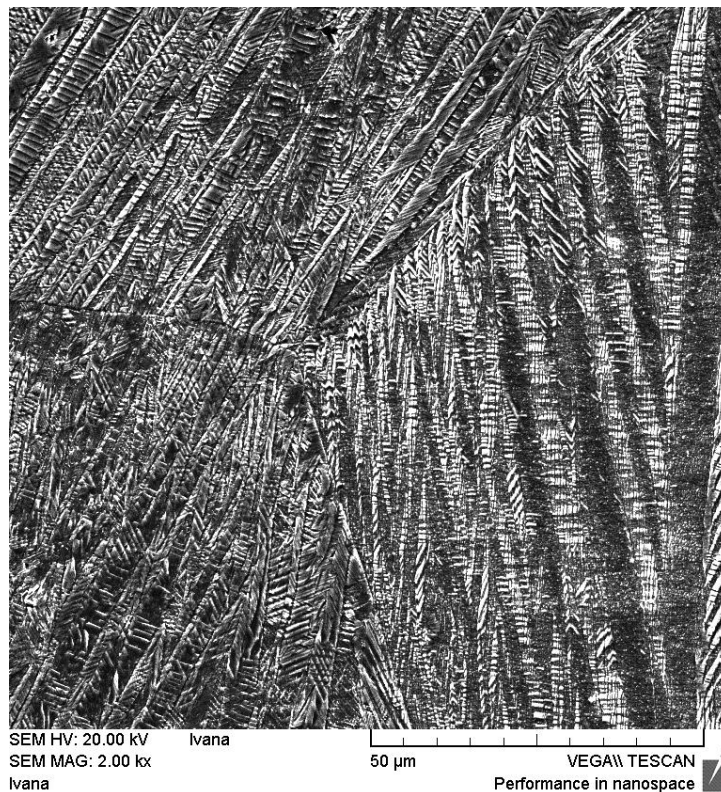


b)

Slika 54. Optičke mikrografije Cu-13Al-2,5Mn-3,5Ni legure u kaljenom stanju pri povećanjima 200x (a) i 500x (b)



a)

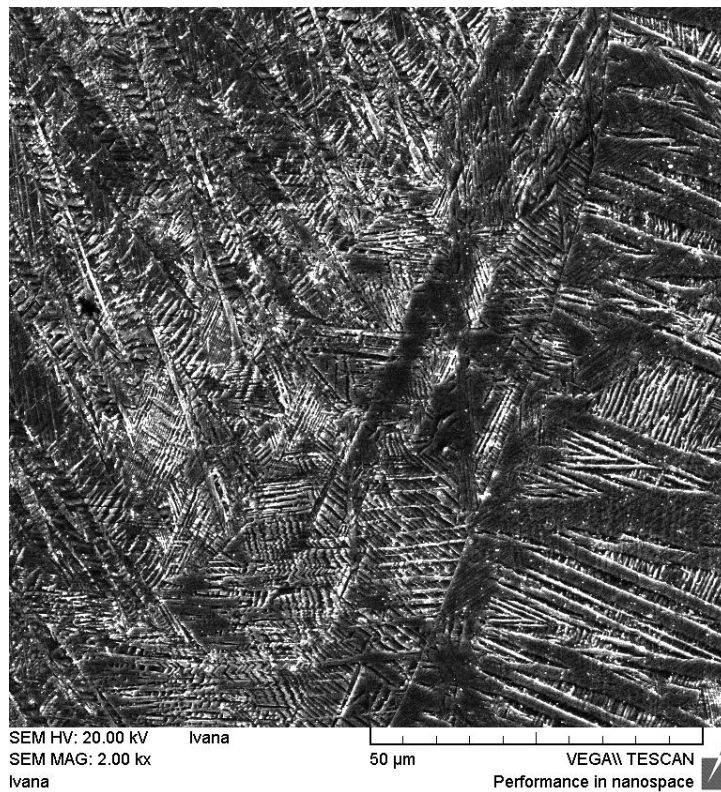


b)

Slika 55. SEM mikrografije Cu-13Al-2,5Mn-2,5Ni legure u kaljenom stanju pri povećanjima 1000x (a) i 2000x (b)



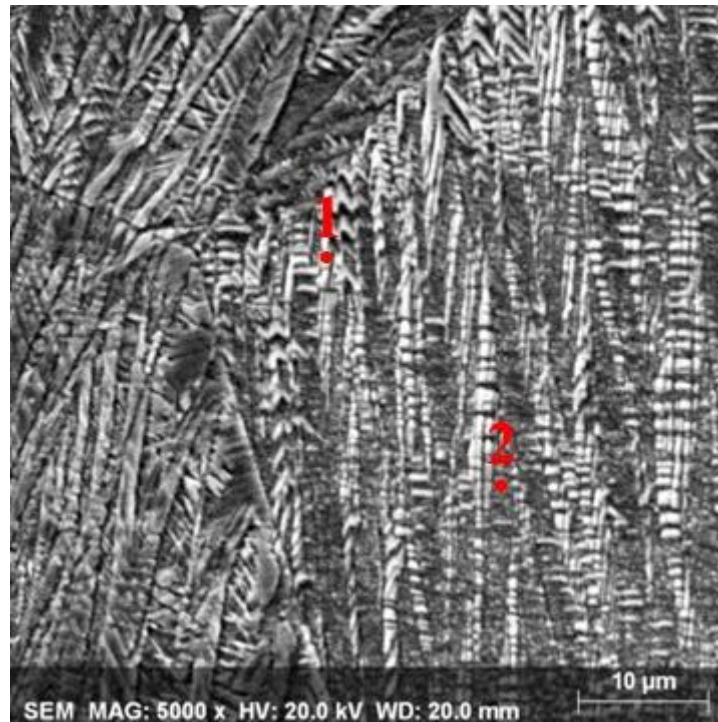
a)



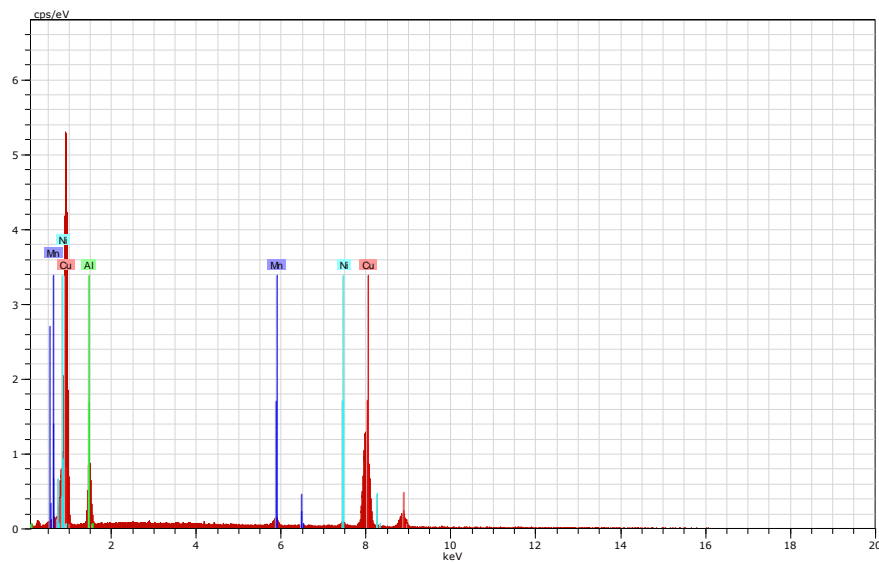
b)

Slika 56. SEM mikrografije Cu-13Al-2,5Mn-3,5Ni legure u kaljenom stanju pri povećanjima 1000x (a) i 2000x (b)

Analizom dobivenih mikrografija kaljenog stanja istraživanih legura može se uočiti da nije došlo do značajnije promjene u mikrostrukтури. Nakon kaljenja zadržana je martenzitna mikrostruktura koja je bila postignuta već u lijevanom stanju. Mikrostrukturna ispitivanja kaljenih uzoraka provedena su na pretražnom elektronskom mikroskopu također uz analizu kemijskog sastava pomoću energetske disperzijske spektrometrije na dvije različite pozicije za svaki uzorak (slike 57-58). Kemijski sastav pojedinih pozicija naveden je u tablicama 13 i 14.



a)

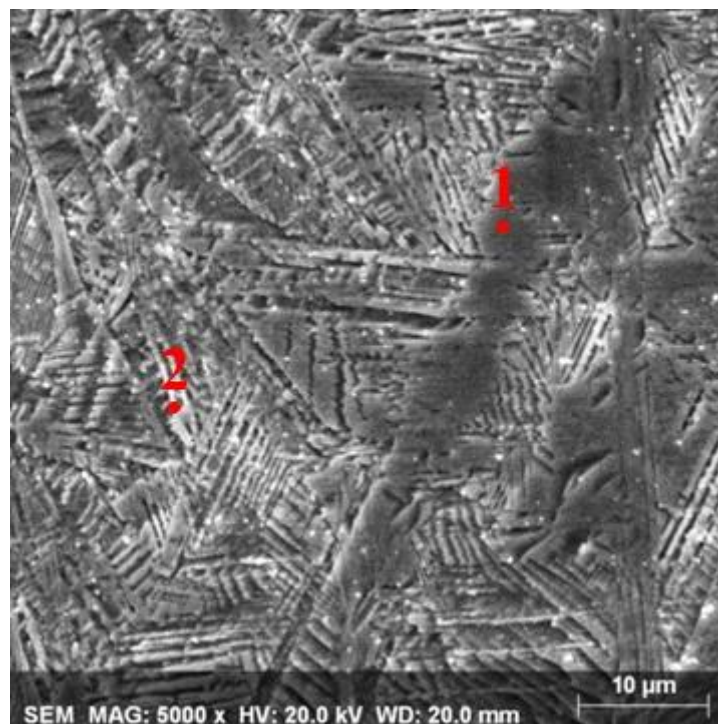


b)

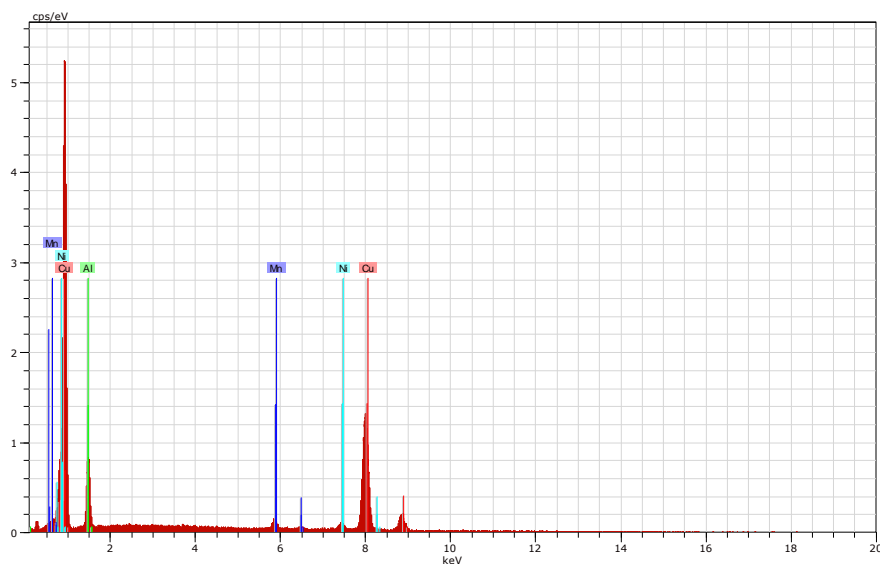
Slika 57. SEM mikrografija (a) i energetske disperzijske spektar pozicije 1 (b) Cu-13Al-2,5Mn-2,5Ni legure u kaljenom stanju

Tablica 13. Rezultati EDS analize Cu-13Al-2,5Mn-2,5Ni legure u kaljenom stanju

Pozicija	Kemijski sastav, mas.%			
	Cu	Al	Mn	Ni
1	83,88	10,36	2,77	2,99
2	84,01	10,20	2,66	3,13



a)



b)

Slika 58. SEM mikrografija (a) i energetsko disperzijski spektar pozicije 1 (b) Cu-13Al-2,5Mn-3,5Ni legure u kaljenom stanju

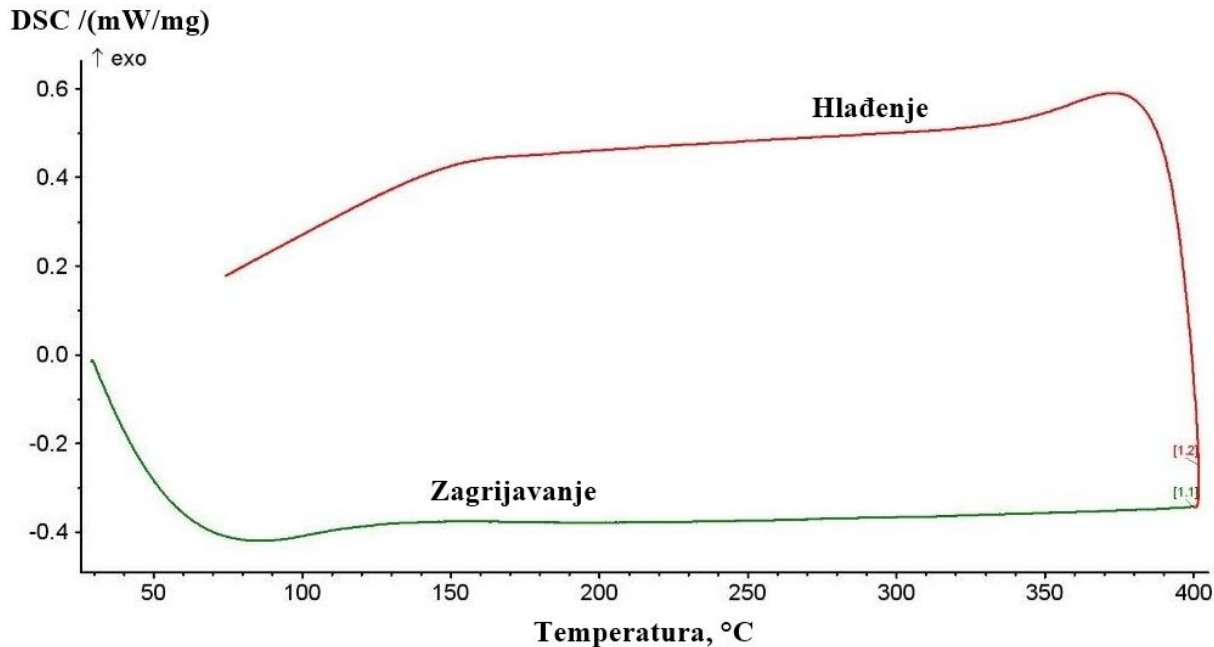
Tablica 14. Rezultati EDS analize Cu-13Al-2,5Mn-3,5Ni legure u kaljenom stanju

Pozicija	Kemijski sastav, mas.%			
	Cu	Al	Mn	Ni
1	82,90	10,42	2,70	3,98
2	84,10	9,29	2,66	3,94

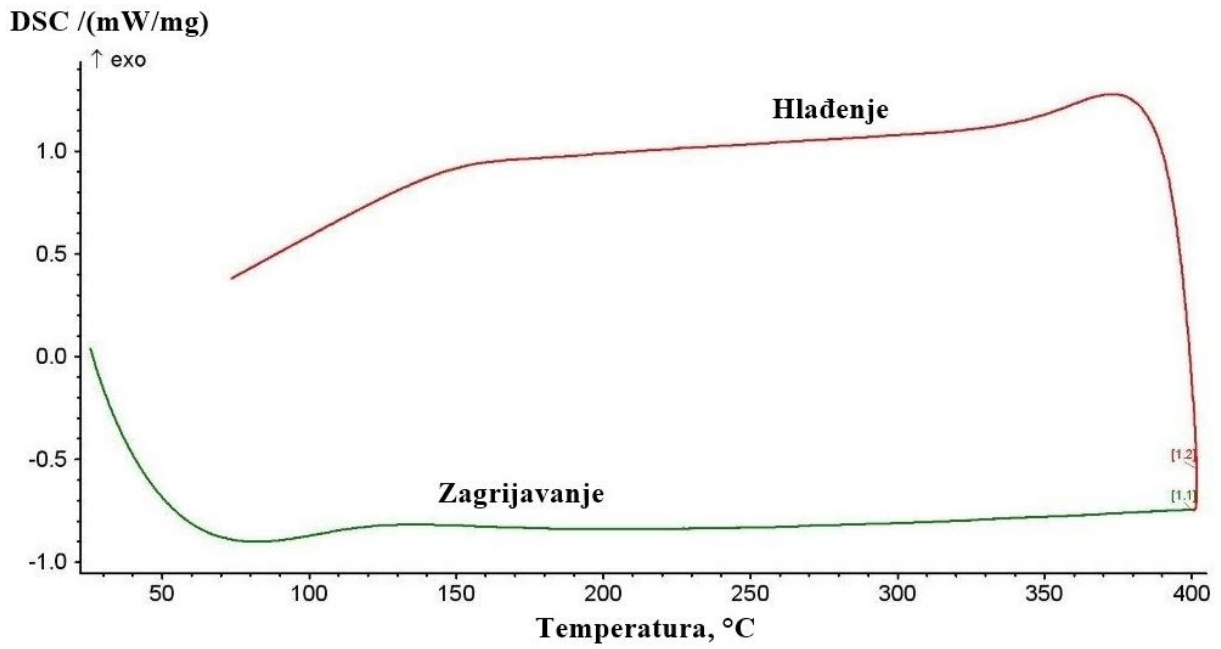
Energetsko disperzijskom spektrometrijom utvrđene su vrlo male razlike u kemijskom sastavu pojedinih pozicija za svaki uzorak. Također, toplinska obrada nije utjecala na kemijski sastav pojedinog uzorka.

4.3. Utjecaj sadržaja nikla na temperature faznih transformacija

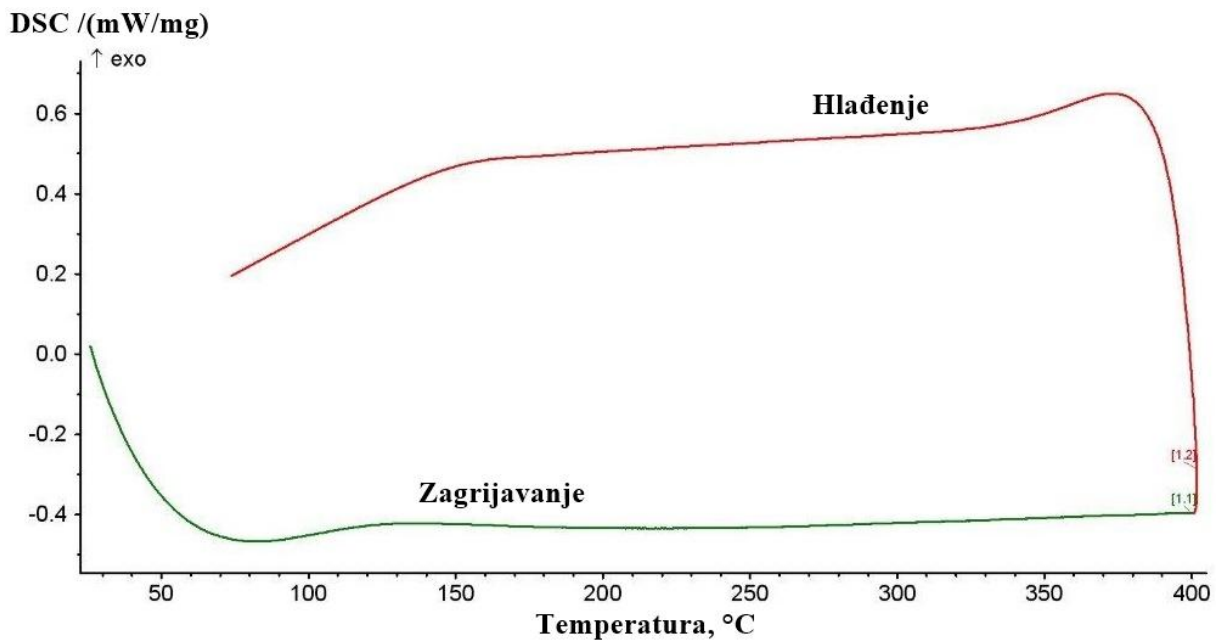
Diferencijalno pretražna kalorimetrija je provedena najprije samo iznad sobne temperature na uređaju STA 449 F1 Jupiter. Međutim, dobiveni rezultati (slika 59) nisu bili zadovoljavajući budući nisu uočene fazne transformacije pa je provedena dodatno i DSC analiza ispod sobne temperature, odnosno u temperaturnom području od -50 °C do 250 °C pri brzini zagrijavanja/hlađenja 10 °C/min u atmosferi dušika. Dobivene krivulje zagrijavanja/hlađenja snimljene na uređaju Mettler Toledo 822e prikazane su na slici 60. Karakteristične temperature faznih transformacija Cu-Al-Mn-Ni legure u lijevanom stanju navedene su u tablici 15.



a)

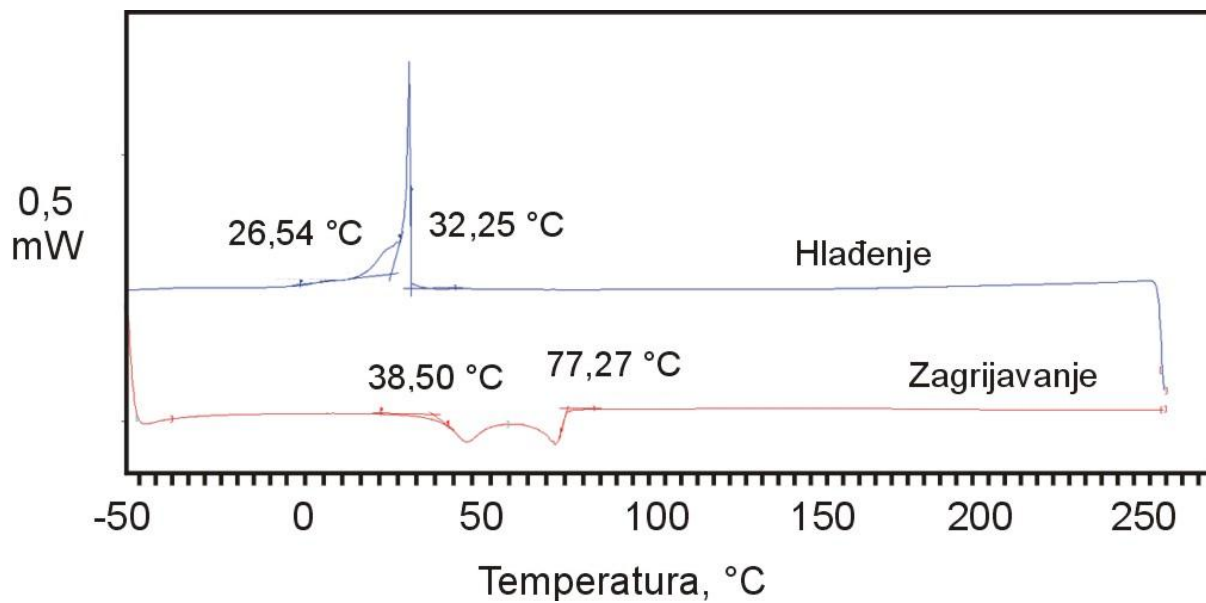


b)

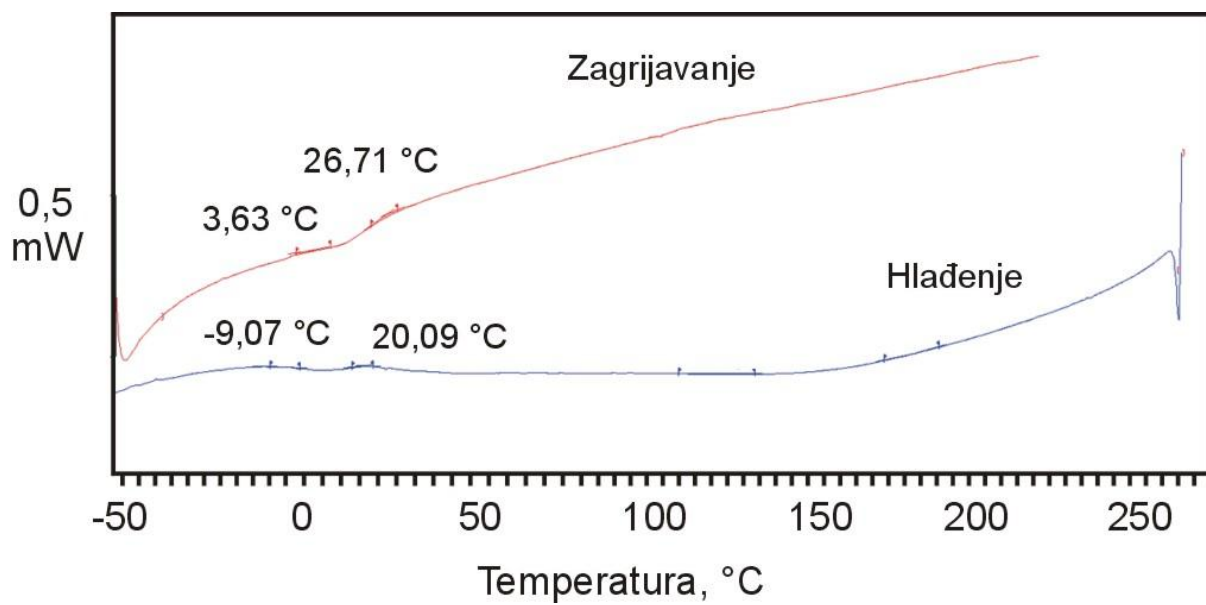


c)

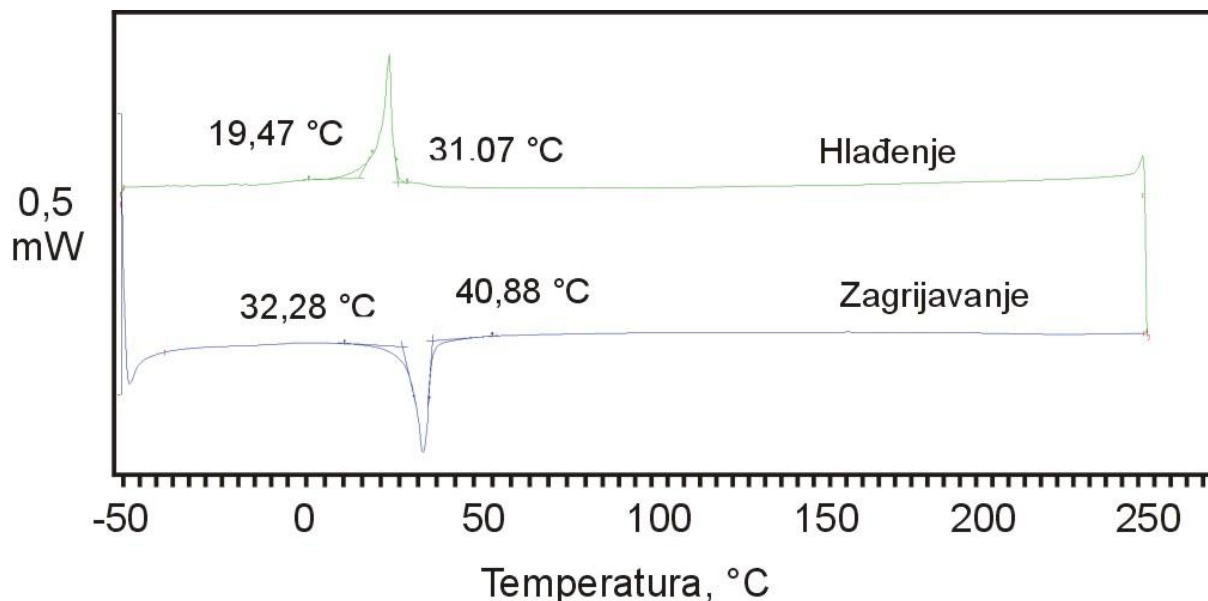
Slika 59. DSC krivulje zagrijavanja/hlađenja lijevanog stanja legure Cu-13Al-2,5Mn-2Ni (a), Cu-13Al-2,5Mn-3Ni (b) i Cu-13Al-2,5Mn-5Ni (c) dobivene pomoću uređaja STA 449 F1 Jupiter



a)



b)



c)

Slika 60. DSC krivulje zagrijavanja/hlađenja lijevanog stanja legure Cu-13Al-2,5Mn-2Ni (a), Cu-13Al-2,5Mn-3Ni (b) i Cu-13Al-2,5Mn-5Ni (c) dobivene pomoću uređaja Mettler Toledo 822e

Tablica 15. Temperature faznih transformacija Cu-Al-Mn-Ni legure s prisjetljivosti oblika u lijevanom stanju

Oznaka uzorka	Legura	Temperature faznih transformacija, °C			
		A _s	A _f	M _s	M _f
A1L	Cu-13Al-2,5Mn-2Ni	38,50	77,27	32,25	26,54
4L	Cu-13Al-2,5Mn-3Ni	3,63	26,71	20,09	-9,07
D2L	Cu-13Al-2,5Mn-5Ni	32,28	40,88	31,07	19,47

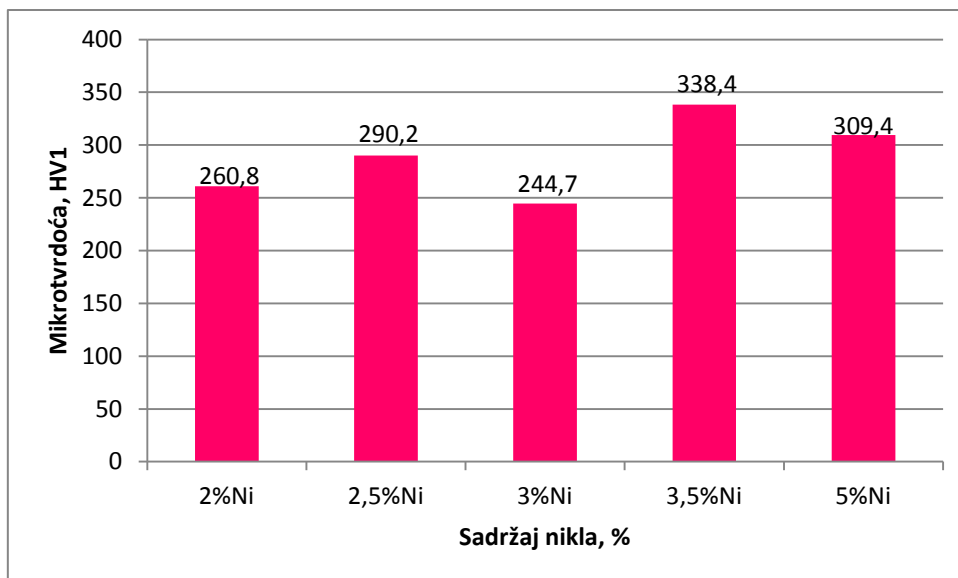
Budući da DSC krivulje zagrijavanja/hlađenja snimljene od -50 °C do 250 °C (slika 60) pokazuju odgovarajuće pikove odluka o dodatnom DSC snimanju se pokazala ispravnom. Analizom rezultata navedenih u tablici 15 može se uočiti da porastom sadržaja nikla do 3% dolazi do opadanja temperature A_s, A_f, M_s i M_f. Tako pri 3% Ni temperatura A_s padne s 38,50 °C na 3,63 °C, A_f padne s 77,27 °C na 26,71 °C, M_s padne s 32,25 °C na 20,09 °C i M_f padne s 26,54 °C na -9,07 °C. Daljnjim porastom sadržaja nikla na 5% ponovno dolazi do porasta svih navedenih temperatura transformacije.

4.4. Utjecaj sadržaja nikla i toplinske obrade na mikrotvrdoću

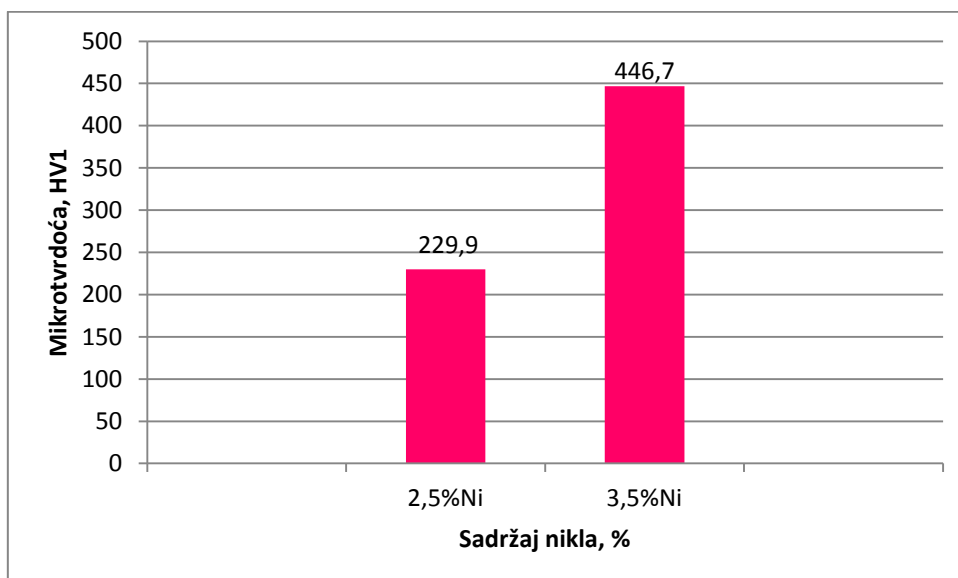
Rezultati ispitivanja mikrotvrdoće metodom po Vickersu dobiveni za lijevano i kaljeno stanje Cu-Al-Mn-Ni legure prikazani su u tablici 16. Na slikama 61 i 62 grafički je prikazan utjecaj sadržaja nikla na vrijednost mikrotvrdoće Cu-Al-Mn-Ni legure u lijevanom i kaljenom stanju.

Tablica 16. Rezultati mjerenja mikrotvrdoće Cu-Al-Mn-Ni legure u lijevanom i kaljenom stanju, HV1

Oznaka uzorka	Legura	Izmjerene vrijednosti, HV1	Srednje vrijednosti, HV1
A1L	Cu-13Al-2,5Mn-2Ni	266,5	260,8
		265,7	
		250,2	
B3L	Cu-13Al-2,5Mn-2,5Ni	293,5	290,2
		285,3	
		291,9	
B3K	Cu-13Al-2,5Mn-2,5Ni	229,1	229,9
		230,5	
		230,0	
4L	Cu-13Al-2,5Mn-3Ni	247,8	244,7
		236,6	
		249,6	
C4L	Cu-13Al-2,5Mn-3,5Ni	334,3	338,4
		348,0	
		332,8	
C4K	Cu-13Al-2,5Mn-3,5Ni	449,7	446,7
		450,4	
		440,0	
D2L	Cu-13Al-2,5Mn-5Ni	312,4	309,4
		311,8	
		303,9	



Slika 61. Utjecaj sadržaja nikla na mikrotvrdoću Cu-Al-Mn-Ni legure u lijevanom stanju



Slika 62. Srednje vrijednosti mikrotvrdoće Cu-Al-Mn-Ni legure u kaljenom stanju

Porastom sadržaja nikla s 2,0% na 2,5% dolazi do porasta mikrotvrdoće (slika 61). Daljnjim porastom nikla na 3% mikrotvrdoća se smanjuje (s 290,2 HV1 na 244,7 HV1). Nakon toga, porastom sadržaja nikla raste i mikrotvrdoća. Najniža vrijednost mikrotvrdoće pri 3% Ni može se povezati s uočenim mikrostrukturnim promjenama (šire martenzitne iglice) pri tom sadržaju nikla (slike 38-47). Srednja vrijednost mikrotvrdoće Cu-13Al-2,5Mn-2,5Ni legure u lijevanom stanju iznosila je 290,2 HV1 i nešto je veća u odnosu na Cu-13Al-2,5Mn-2,5Ni leguru u kaljenom stanju gdje je srednja vrijednost mikrotvrdoće iznosila 229,9 HV1. Srednja vrijednost mikrotvrdoće Cu-13Al-2,5Mn-3,5Ni legure u lijevanom stanju iznosila je 338,4 HV1 i znatno je manja u odnosu na Cu-13Al-2,5Mn-3,5Ni leguru u kaljenom stanju gdje je srednja vrijednost iznosila 446,7 HV1.

5. ZAKLJUČAK

Iz istraživanja provedenih u ovom diplomskom radu na ingotima Cu-13Al-2,5Mn-(2-5)Ni (mas.%) legure s prisjetljivosti oblika u lijevanom i kaljenom stanju (900 °C/15'/H₂O), može se zaključiti slijedeće:

- Optičke mikrografije istraživane Cu-Al-Mn-Ni legure kod svih ispitivanih udjela nikla (2-5%) pokazuju martenzitnu mikrostrukturu u lijevanom stanju.
- Pretražnom elektronskom mikroskopijom potvrđeno je postojanje martenzitne mikrostrukture na sobnoj temperaturi. Martenzit ima različitu orijentaciju u različitim zrnima te se vjerojatno radi o β'_1 martenzitu.
- Energetsko disperzijskom spektrometrijom potvrđene su male razlike u kemijskom sastavu svih analiziranih pozicija u lijevanom stanju po pojedinom uzorku. Slijedom toga može se zaključiti da se uspjelo proizvesti homogen sastav svih istraživanih legura. Uočen je niži sadržaj aluminija od planiranog što se može povezati s oksidacijom aluminija tijekom taljenja i lijevanja.
- Analizom dobivenih mikrografija kaljenog stanja istraživanih legura uočeno je da nije došlo do značajnije promjene u mikrostrukтури. Nakon kaljenja zadržana je martenzitna mikrostruktura koja je bila postignuta već u lijevanom stanju.
- Energetsko disperzijskom spektrometrijom utvrđene su vrlo male razlike u kemijskom sastavu pojedinih pozicija u kaljenom stanju za svaki uzorak. Toplinska obrada nije utjecala na kemijski sastav pojedinog uzorka.
- Analizom temperatura faznih transformacija Cu-Al-Mn-Ni legure s prisjetljivosti oblika u lijevanom stanju uočeno je da porastom sadržaja nikla do 3% dolazi do opadanja temperature početka i završetka nastanka austenita (A_s i A_f) te temperature početka i završetka nastanka martenzita (M_s i M_f). Daljnjim porastom sadržaja nikla na 5% ponovno dolazi do porasta svih navedenih temperatura transformacije. Temperatura M_s je bila u području od 20,09 °C do 32,25 °C, a temperatura M_f u području -9,07 °C do 26,54 °C.
- Porastom sadržaja nikla s 2,0% na 2,5% dolazi do porasta mikrotvrdoće. Daljnjim porastom sadržaja nikla na 3% mikrotvrdoća se smanjuje (s 290,2 HV1 na 244,7 HV1). Nakon toga, porastom sadržaja nikla ponovno raste i mikrotvrdoća. Najviša vrijednost mikrotvrdoće u lijevanom stanju iznosila je 338,4 HV1.
- Nakon toplinske obrade dolazi do porasta mikrotvrdoće. Najviša vrijednost mikrotvrdoće kaljenog stanja iznosila je 446,7 HV1.

6. LITERATURA

- [1] I. Ivanić, M. Gojić, S. Kožuh, Slitine s prisjetljivosti oblika (I. dio): najznačajnija svojstva, *Kemija u industriji* **63** (2014) 9 - 10, 323 – 239.
- [2] C. LExcellent, *Shape - memory Alloys Handbook*, John Wiley&Sons Inc., Hobogen, 2013.
- [3] I. Ivanić, Utjecaj toplinske obrade na mikrostrukturu i svojstva CuAlNi slitine s prisjetljivošću oblika, doktorski rad, Sveučilište u Zagrebu Metalurški fakultet, Sisak, 2017. <https://urn.nsk.hr/urn:nbn:hr:115:570759> (02.05.2018.)
- [4] I. Ivanić, M. Gojić, S. Kožuh, Slitine s prisjetljivosti oblika (II. dio): podjela, proizvodnja i primjena, *Kemija u industriji* **63** (2014) 9 - 10, 331 – 344.
- [5] D. Ćorić, M. Franz, Svojstva i primjena slitina s efektom prisjetljivosti oblika, Fakultet strojarstva i brodogradnje, https://www.fsb.unizg.hr/usb_frontend/files/1349072454-0-danko_franz.doc (10.05.2018.)
- [6] <http://m-experiments.com/HR/pametna%20zica%20hr.html> (10.05.2018.)
- [7] M. Gojić, Legure s efektom memorije oblika, *Metalurgija* **31** (1992) 2/3, 77-82.
- [8] L. Sun, W. M. Huang, Z. Ding, Y. Zhao, C. C. Wang, H. Purnawali, C. Tang, Stimulus-responsive shape memory materials: A review, *Materials and Design* **33** (2012) 577-640.
- [9] D. C. Lagoudas, *Shape Memory Alloys Modeling and Engineering Applications*, Springer, Texas, USA, 2008.
- [10] L. G. Machado, M. A. Savi, Medical applications of shape memory alloys, *Brasilian Journal of Medical and Biological Research* **36** (2003) 683-691.
- [11] D. Ćubela, Legure koje pamte svoj oblik, *Mašinstvo* **2** (2002) 6, 83-92.
- [12] D. Stoeckel, The Shape Memory Effect – Phenomenon, *Alloys and Applications, Shape Memory Alloys for Power Systems EPRI, NDC • Nitinol Devices and Components, Inc., Fremont, CA, (1995), 1-13.* <https://www.nitinol.com/wp-content/uploads/2012/01/038.pdf> (10.05.2018.)
- [13] <http://smart.tamu.edu/overview/smintro/detailed/detailed.html> (12.05.2018.)
- [14] K. Yamauchi, I. Ohkata, K. Tsuchiya, S. Miyazaki, *Shape Memory and Superelastic alloys, Technologies and applications*, Woodhead Publishing, Cambridge, UK, 2011.
- [15] D. E. Nicholson, Thermomechanical behavior of high-temperature shape memory alloy NiTi-Pd-Pt actuators, Florida Atlantic University, 2008. http://etd.fcla.edu/CF/CFE0004147/NICHOLSON_THESIS_FINAL.pdf (12.05.2018.)
- [16] 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.
- [17] <https://upload.wikimedia.org/wikipedia/commons/2/26/Cu-Zn-phase-diagram-greek.svg> (12.05.2018.)
- [18] <https://sites.google.com/site/eampotentials/Home/AlCu> (13.05.2018.)
- [19] Y.Q. Jiao, Y.H. Wen, N. Li, J.Q. He, J. Teng, Effect of solution treatment on damping capacity and shape memory effect of a Cu-Al-Mn alloy, *Journal of Alloys and Compounds* **491** (2010), 627-630.
- [20] Y. Sutou, T. Omori, A. Furukawa, Y. Takahashi, R. Kainuma, K. Yamauchi, S. Yamashita, K. Ishida, Development of Medical Guide Wire of Cu-Al-Mn-Base Superelastic Alloy with Functionally Graded Characteristics, *Journal of Biomedical Materials Research Part B: Applied Biomaterials* **69** (2004) 1, 64-69.

- [21] M. Knežević, Termodinamičko modeliranje Cu-Al-Mn legura, diplomski rad, Sveučilište u Zagrebu Metalurški fakultet, Sisak, 2017. <https://urn.nsk.hr/urn:nbn:hr:115:874203> (02.05.2018.)
- [22] U. S. Mallik, V. Sampath, Influence of aluminum and manganese concentration on the shape memory characteristics of Cu – Al – Mn shape memory alloys, *Journal of Alloys and Compounds* **459** (2008) 1 – 2, 142 – 147.
- [23] Y. Sutou, R. Kainuma, K. Ishida, Effect of alloying elements on the shape memory properties of ductile Cu – Al – Mn alloys, *Materials Science Engineering* **A237 – 275** (1999), 375 – 379.
- [24] N. Zarubova, V. Novak, Phase stability of CuAlMn shape memory alloys, *Materials Science and Engineering* **A 378** (2004), 216- 221.
- [25] R. Kainuma, S. Takahashi, K. Ishida, Thermoelastic martensite and shape memory effect in ductile Cu – Al – Mn alloys, *Metallurgical and Materials Transactions A: Physical Metallurgy and Materials Science* **27** (1996) 8, 2187 – 2195.
- [26] Q. Wang, F. Han, C. Cui, S. Bu, L. Bai, Effect of ageing on the reverse martensitic phase transformation behaviors of a CuAlMn shape memory alloy, *Materials Letters* **61** (2007), 5185 – 5187.
- [27] A. Vračan, Analiza prijelomnih površina CuAlNi legura s prisjetljivosti oblika, diplomski rad, Sveučilište u Zagrebu Metalurški fakultet, Sisak, 2017. <https://urn.nsk.hr/urn:nbn:hr:115:156091> (02.05.2018.)
- [28] C. Aksu Canbay, Z. Karagoz Genc, M. Sekerci, Thermal and structural characterization of Cu–Al–Mn–X (Ti, Ni) shape memory alloys, *Applied Physics* **A 115** (2014), 371 – 377.
- [29] T. Filetin, F. Kovačiček, J. Indof, Svojstva i primjena materijala, Sveučilište u Zagrebu Fakultet strojarstva i brodogradnje, Zagreb, 2002.
- [30] Z. Lenhard, Metalurgija obojenih metala I, Sveučilište u Zagrebu Metalurški fakultet, Sisak, 2008. <https://www.simet.unizg.hr> (02.05.2018.)
- [31] https://www.cosmic-energy.org/?page_id=1039 (14.05.2018.)
- [32] I. Filipović, S. Lipanović, Opća i anorganska kemija, II. dio, Kemijski elementi, njihove elementarne tvari i spojevi, Školska knjiga, Zagreb, 1995.
- [33] N. Dolić, Metalurgija aluminija, Sveučilište u Zagrebu Metalurški fakultet, 2015. <https://www.simet.unizg.hr> (02.05.2018.)
- [34] <http://www.lemetco.de/index.php/aluminium-58.html> (15.05.2018.)
- [35] <http://www.enciklopedija.hr/natuknica.aspx?ID=38608> (17.05.2018.)
- [36] <https://www.sciencenews.org/article/buckyballs-turn-copper%E2%80%99s-magnetism> (22.05.2018.)
- [37] <http://www.angloamerican.com/products/nickel> (22.05.2018.)
- [38] <https://www.crbard.com/Peripheral-Vascular/en-US/Products/SIMON-NITINOL-Vena-Cava-Filter> (22.05.2018.)
- [39] <https://www.technology.matthey.com/article/61/1/66-76/> (22.05.2018.)
- [40] <https://mnz1.ru/hr/massage-of-the-knee-after-fracture-causes-and-symptoms.html> (22.05.2018.)
- [41] U. Sari, Influence of 2.5 wt% Mn addition on the microstructure and mechanical properties of Cu-Al-Ni shape memory alloys, *International Journal of Minerals, Metallurgy and Materials* **17** (2010) 2, 192-198.

[42] S. N. Saud, E. Hamzah, T. Abubakar, H. R. Bakhsheshi-Rad, M. Zamri, M. Tanemura, Effects of Mn additions on the structure, mechanical properties, and corrosion behavior of Cu-Al-Ni shape memory alloys, *Journal of Materials Engineering and Performance* **23** (2014) 10, 3620-3629.

ŽIVOTOPIS

Osobni podaci

Ime i prezime: Ivana Krtić

Datum i mjesto rođenja: 11. rujan 1993., Sisak

Adresa: Sisačka ulica 33, Stružec, 44 317 Popovača

e-mail: ivanakrtic@hotmail.com

Obrazovanje

2000.- 2008. – Osnovna škola Popovača

2008.- 2012. – Tehnička škola Sisak, smjer Ekološki tehničar

2012.- 2016. – Sveučilište u Zagrebu Metalurški fakultet, preddiplomski sveučilišni studij Metalurgija, smjer Industrijska ekologija

2016.- 2018. – Sveučilište u Zagrebu Metalurški fakultet, diplomski sveučilišni studij Metalurgija, smjer Metalurško inženjerstvo

Osobne vještine

Materinski jezik: hrvatski

Ostali jezici: engleski

Računalne vještine: osnove rada na računalu, MS Office