

# Mikrostrukturna karakterizacija Cu-Al-Mn-Zn legure

---

**Bogeljić, Ivan**

**Master's thesis / Diplomski rad**

**2019**

*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:115:423787>

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

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



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

Ivan Bogeljić

DIPLOMSKI RAD

Sisak, lipanj 2019.

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU  
METALURŠKI FAKULTET

Ivan Bogeljić

MIKROSTRUKTURNA KARAKTERIZACIJA Cu-Al-Mn-Zn LEGURE

DIPLOMSKI RAD

Mentor: Prof. dr. sc. Stjepan Kožuh

Članovi ispitnog povjerenstva:

Prof. dr. sc. Mirko Gojić - predsjednik

Prof. dr. sc. Stjepan Kožuh - član

Doc. dr. sc. Ivana Ivanić - član

Izv. prof. dr. sc. Tamara Holjevac Grgurić – zamjenski član

Sisak, lipanj 2019.

IME: IVAN  
PREZIME: BOGELJIĆ  
MATIČNI BROJ: M-59/16

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 KARAKTERIZACIJA Cu-Al-Mn-Zn LEGURE

---

---

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

Sisak, 26. lipnja, 2019.

---

(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 svom mentoru izv.prof. dr. sc. Stjepanu Kožuhu prije svega na velikom strpljenju, a onda i na nesebičnoj pomoći oko izrade diplomskog rada. Zahvaljujem se doc. dr. sc. Ivani Ivanić na stručnim savjetima i velikoj pomoći oko eksperimentalnog dijela i razumijevanja rezultata. Hvala mojim roditeljima na konstantnoj potpori tijekom cijelog mog života. Hvala mom bratu Vedranu i djevojci Gorani. Hvala svim profesorima na prenesenom znanju i ostalim djelatnicima Metalurškog Fakulteta Sisak.*

# SADRŽAJ

|  |    |
|--|----|
| 1. UVOD  | 1  |
| 2. TEORIJSKI DIO   | 2  |
| 2.1. Povijest legura s prisjetljivosti oblika  | 2  |
| 2.2. Legure s prisjetljivosti oblika   | 2  |
| 2.2.1. Termomehaničko ponašanje i fazna transformacija   | 3  |
| 2.2.2. Efekt prisjetljivosti oblika  | 6  |
| 2.2.2.1. Jednosmjerni efekt prisjetljivosti oblika   | 7  |
| 2.2.2.2. Dvosmjerni efekt prisjetljivosti oblika   | 9  |
| 2.2.2.3. Pseudoelastičnost   | 10 |
| 2.3. Podjela legura s prisjetljivosti oblika   | 12 |
| 2.3.1. Legura Ni-Ti  | 12 |
| 2.3.2. Legure s prisjetljivosti oblika na bazi bakra   | 15 |
| 2.3.2.1. Dvokomponentni Cu-Al sustav   | 17 |
| 2.3.2.2. Cu-Al-Mn legure s prisjetljivosti oblika  | 18 |
| 2.3.2.3. Cu-Al-Mn-Zn legura s prisjetljivosti oblika   | 20 |
| 2.4. Proizvodnja legura s prisjetljivosti oblika   | 24 |
| 2.5. Primjena legura s prisjetljivosti oblika  | 25 |
| 2.5.1. Primjena u biomedicini  | 25 |
| 2.5.2. Primjena za aktuatore   | 26 |
| 2.5.3. Primjena u stomatologiji  | 27 |
| 3. EKSPERIMENTALNI DIO   | 28 |
| 3.1.1. Taljenje i lijevanje Cu-Al-Mn-Zn legure pomoću laboratorijske vakuumske elektrolyučne peći                      | 28 |
| 3.1.2. Taljenje i lijevanje Cu-Al-Mn-Zn legure postupkom brzog skrućivanja   | 30 |
| 3.1.3. Vertikalno kontinuirano lijevanje Cu-Al-Mn-Zn legure  | 31 |
| 3.2. Toplinska obrada  | 31 |
| 3.3. Metalografska priprema  | 33 |
| 3.4. Optička i pretražna elektronska mikroskopija  | 35 |
| 3.5. Diferencijalno pretražna kalorimetrija  | 37 |
| 3.7. Mjerenje mikrotvrdoće   | 38 |
| 4. REZULTATI I RASPRAVA  | 40 |
| 4.1. Mikrostrukturalna karakterizacija Cu-Al-Mn-Zn legure proizvedene u laboratorijskoj vakuumskoj elektrolyučnoj peći | 40 |
| 4.1.1. Lijeivano stanje  | 40 |
| 4.1.2. Kaljeno stanje  | 43 |
| 4.2. Mikrostrukturalna karakterizacija Cu-Al-Mn-Zn legure proizvedene postupkom brzog skrućivanja                      | 47 |
| 4.2.1. Lijeivano stanje  | 47 |
| 4.2.2. Kaljeno stanje  | 51 |
| 4.3. Mikrostrukturalna karakterizacija Cu-Al-Mn-Zn legure proizvedene vertikalnim kontinuiranim lijevanjem             | 54 |
| 4.3.1. Lijeivano stanje  | 54 |
| 4.3.2. Kaljeno stanje  | 58 |
| 4.4. Analiza lijevane Cu-Al-Mn-Zn legure pomoću diferencijalno pretražne kalorimetrije                                 | 62 |
| 4.5. Mikrotvrdoća Cu-Al-Mn-Zn legure   | 67 |

|              |    |
|--------------|----|
| 5. ZAKLJUČAK | 69 |
| LITERATURA   | 70 |
| ŽIVOTOPIS    |    |

# SAŽETAK

## MIKROSTRUKTURNA KARAKTERIZACIJA Cu-Al-Mn-Zn LEGURE

U okviru ovog diplomskog rada provedena je mikrostrukturna karakterizacija Cu-Al-Mn-Zn legure proizvedene na tri različita načina: taljenjem i lijevanjem u laboratorijskoj elektrolučnoj peći - ingot, postupkom brzog skrućivanja - traka i vertikalnim kontinuiranim lijevanjem - štap. Mikrostrukturna karakterizacija je obuhvaćala optičku mikroskopiju, pretražnu elektronsku mikroskopiju, energijsko disperzijsku spektrometriju, diferencijalno pretražnu kalorimetriju te je provedeno i mjerenje mikrotvrdoće. Sva ispitivanja su provedena na lijevanim i toplinski obrađenim uzorcima (900 °C/30min/voda). Navedena ispitivanja su provedena s ciljem utvrđivanja mogućnosti proizvodnje Cu-Al-Mn legure s prisjetljivosti oblika uz dodatak 3,2% Zn. Optičkom i pretražnom elektronskom mikroskopijom primijećena je prisutnost jednofazne mikrostrukture ( $\alpha$ -faza). Energijsko disperzijskom spektrometrijom utvrđena je znatna heterogenost legura. Nakon toplinske obrade uočeno je djelomično poboljšanje homogenosti istraživanih legura. Toplinskom obradom nije se uspjela dobiti martenzitna mikrostruktura, tj. i nakon kaljenja mikrostruktura se sastojala samo od  $\alpha$ -faze. DSC analizom određene su temperature egzotermnih i endotermnih pikova na krivuljama zagrijavanja i hlađenja. Mikrotvrdoća Cu-Al-Mn-Zn legure proizvedene u vakuumskoj elektrolučnoj peći je iznosila 685,6 HV<sub>10</sub>. Nakon toplinske obrade dolazi do znatnog smanjenja mikrotvrdoće legure proizvedene vertikalnim kontinuiranim lijevanjem (517,5 HV<sub>10</sub>), dok legura proizvedena u vakuumskoj elektrolučnoj peći zadržava približno istu vrijednost mikrotvrdoće (693,6 HV<sub>10</sub>).

**Ključne riječi:** Cu-Al-Mn-Zn legura, mikrostruktura, SEM analiza, DSC analiza, mikrotvrdoća

## ABSTRACT

### MICROSTRUCTURAL CHARACTERIZATION OF Cu-Al-Mn-Zn ALLOY

Within this graduate thesis the microstructural characterization of Cu-Al-Mn-Zn alloy was performed in three different methods: melting and casting in a laboratory electric arc furnace - ingot, rapid solidification method - ribbon, and with vertical continuous casting - bar. Microstructural characterization included optical microscopy, scanning electron microscopy, energy dispersion spectrometry, differential scanning calorimetry and measurement of microhardness. Investigation was performed on as-cast and heat-treated samples (900 °C/30min/water quenching). The above-mentioned investigations were carried out to determine the possibility of producing Cu-Al-Mn shape memory alloy with the addition of 3.2% Zn. Optical and scanning electron microscopy showed the presence of single phase microstructure ( $\alpha$ -phase). Energy dispersion spectrometry determined a considerable heterogeneity of the alloy. After heat treatment, partial improvement of the homogeneity of the investigated alloys was observed. Martensitic microstructure was not obtained by heat treatment, i.e. even after the quenching microstructure consisted of  $\alpha$ -phase only. By DSC analysis exothermic and endothermic peak temperatures on heating and cooling curves were determined. Microhardness of Cu-Al-Mn-Zn alloy produced in vacuum electric arc furnace was 685.6 HV<sub>10</sub>. After heat treatment, a substantial reduction in the microhardness of the alloy produced by vertical continuous casting (517.5 HV<sub>10</sub>) is achieved, while the alloy

produced in vacuum electric arc furnace retains approximately the same value of microhardness (693.6 HV<sub>10</sub>).

**Keywords:** Cu-Al-Mn-Zn alloy, microstructure, SEM analysis, DSC analysis, microhardness

## 1. UVOD

Već stoljećima, metali imaju važnu ulogu kao strukturni materijali. Tehnike taljenja i kovanja su se razvijale još od brončanog i željeznog doba. S napretkom znanosti i tehnologije, te većim razumijevanjem mikrostrukture i ponašanja materijala, opseg poznatih materijala se vrlo brzo povećao kroz zadnjih nekoliko desetljeća, što je dovelo do razvijanja novih legura i kompozita. U novije doba se zahtjevaju laganiji, čvršći materijali s odgovarajućim svojstvima [1]. Oдавно je poznato svojstvo polimera i materijala na bazi gume da se skupljaju prilikom zagrijavanja te da apsorbiraju toplinu kada se izdužuju pod djelovanjem neke sile. Slično se događa i kod metala. Neki metali koji se plastično deformiraju na niskim temperaturama ponovno se vraćaju u prvobitan oblik nakon zagrijavanja [2].

Potruga za rješavanjem različitih inženjerskih problema i strogih zahtjeva prema materijalu potaknula je napredak u oblikovanju i razvoju materijala. Postoji nekoliko tzv. „superfunktionalnih“, odnosno, naprednih materijala koji kombiniraju jedinstvena inženjerska svojstva. U današnje vrijeme se takvi materijali sve češće koriste za komercijalnu uporabu. Vrsta naprednog materijala koji trenutno privlači puno pažnje su legure s prisjetljivosti oblika (eng. *Shape Memory Alloys, SMA*). One su prvenstveno obilježene sposobnošću vraćanja u njihov prvobitan oblik i veličinu, nakon što se legura znatno deformira te kada se zagrije na određenu temperaturu. Taj fenomen je poznat kao efekt prisjetljivosti oblika (eng. *Shape Memory Effect, SME*) [3].

Unatoč činjenici da je efekt prisjetljivosti oblika pronađen u leguri zlata i kadmija (Au-Cd) 1932. godine, privlačnost ovog fenomena nije bila tako očita. Međutim, 1971. godine prvi put je zabilježeno nadoknativo istežanje slitine nikla i titana (Ni-Ti) u laboratoriju u Sjedinjenim Američkim Državama (Naval Ordnance Laboratories, USA). Danas postoji širok spektar legura s prisjetljivosti oblika u čvrstom stanju, a osim njih se mogu naći i u obliku filma te čak i u obliku pjene. Među njima, postoje samo tri sustava legura koji imaju komercijalnu važnost, a to su Ni-Ti, legure na bazi bakra te legure na bazi željeza [4].

Legura nikla i titana (Ni-Ti) je najpoznatija legura s prisjetljivosti oblika. Kao takva, ima čestu primjenu u raznim industrijama zbog svojih povoljnih svojstava, prije svega biokompatibilnosti te termomehaničkih i termoelektričnih svojstava [5]. Legure Ni-Ti se uspješno primjenjuju kao biomaterijali, od čega najčešće kao ortodontski lukovi i vodilice, medicinski stentovi i sl. Također, u zadnje vrijeme se spominju kao najatraktivniji kandidati za ortopedске implantate. Međutim, čisti nikal je toksičan element koji izaziva niklovu preosjetljivost. Iako se smatraju sigurnim u ljudskom tijelu na temelju iskustava i znanstvenog razmatranja, kako bi se riješio psihološki problem rizika od niklove preosjetljivosti, razvijaju se nove slitine (npr. Ti-Nb-Sn, Ti-Nb-Ta, i dr.) [6].

S druge strane, legure s prisjetljivosti oblika na bazi bakra su ponajprije komercijalno privlačne kao zamjena za skupe Ni-Ti legure u nemedicinskim uvjetima. Karakteristike takvih legura su niska toplinska stabilnost, krhkost te nezadovoljavajuća čvrstoća, dok su prednosti niska cijena te mogućnost primjene na višim temperaturama (> 200 °C). Praktična primjena ovih legura je ograničena zbog teške obradljivosti i sklonosti krhkom lomu na granici zrna [5].

U ovom diplomskom radu provedena je mikrostrukturna karakterizacija Cu-Al-Mn-Zn legure s prisjetljivosti oblika proizvedene s tri različita postupka.

## **2. TEORIJSKI DIO**

### **2.1. Povijest legura s prisjetljivosti oblika**

Prva dokumentacija legura s prisjetljivosti oblika datira još u 30-tim godinama 20-tog stoljeća. Točnije, 1932. godine Ólander je prvi primjetio da je transformacija Cd-Au legure reverzibilna na temelju metalurških zapažanja te pri promjeni otpora. Greninger i Mooradian su 1938. godine pronašli slične promjene u leguri Cu-Zn [7].

Nakon toga, Chang i Read su 1951. godine prvi put spomenuli termin „efekt prisjetljivosti oblika“ kako bi opisali termoelastično ponašanje legure Cu-Zn. Oko 1960. godine legure s prisjetljivosti oblika postaju sve popularnije. Buehler je 1963. godine otkrio da legura nikla i titana (Ni-Ti), kasnije nazvana NITINOL, također posjeduje efekt prisjetljivosti oblika [7].

Istraživajući ponašanje Ni-Ti legure prilikom testa otpornosti na zamor, Buehler i Wiley su otkrili da se žice koje su načinjene od takvog materijala vraćaju u svoje prvobitno nedeformirano stanje (konfiguraciju) kada se podvrgnu djelovanju topline [7].

Posljednjih godina, ostvaren je napredak u razvijanju feromagnetnih legura s prisjetljivosti oblika čiji je efekt prisjetljivosti oblika magnetski osjetljiv. Međutim, za razliku od termopozitivnih legura s prisjetljivosti oblika, ove legure još nemaju područje u kojem se primjenjuju nego samo inženjersku zainteresiranost [8].

Tijekom posljednjeg desetljeća prošlog stoljeća potražnja za aktivatorima u različitim radnim uvjetima, te dijelom za zrakoplovnu i naftnu industriju, oživjela je veliki interes za razvoj legura s prisjetljivosti oblika. Zadnjih godina su značajnije istraživane legure koje pokazuju karakteristike promjene oblika slične legurama s prisjetljivosti oblika, ali to svojstvo pokazuju pod utjecajem magnetskog polja [9].

### **2.2. Legure s prisjetljivosti oblika**

Legura s prisjetljivosti oblika je materijal koji ima sposobnost vraćanja svog oblika na određenim karakterističnim temperaturama. Kao takav je sposoban vratiti svoju prvobitnu geometriju, čak i nakon nastanka velikih neelastičnih deformacija (oko 10% istezanja). Osim toga, povećanje temperature može rezultirati vraćanjem oblika čak i pod većim napreznjima. Vraćanje prvobitnog oblika je povezano s postojanjem dvije različite čvrste faze, koje su stabilne pri „visokim“ i „niskim“ temperaturama [7].

Različiti metali i legure imaju različite kristalne strukture. Konstitucijske promjene koje se događaju na atomskoj razini pridonose posebnim svojstvima, kao što su npr. efekt prisjetljivosti oblika i pseudoelastičnost, koji su ostvarivi kroz promjenu u krutom stanju, u kojoj molekule ostaju vrlo bliske [10].

Legure s prisjetljivosti oblika posjeduju dva fazna stanja: austenit i martenzit. Austenit je početna faza iz koje proces transformacije počinje te iz koje nastaje produkt, tj. mekanija faza nazvana martenzit. Takva transformacija je bezdifuzijska, tj. atomi se vrlo malo pomiču izvan svog ravnotežnog položaja u kristalnoj strukturi [11].

Transformacija može biti potaknuta promjenom temperaturure ili povećavanjem napreznja, što rezultira nastajanjem karakterističnih tipova martenzita: „twinned“ ili multi-varijabilni samoprilagođavajući martenzit u prvom slučaju i „detwinned“ ili jednovarijantni napreznjem inducirani martenzit [11].

Glavne značajke legura s prisjetljivosti oblika su:

- mogućnost održavanja deformiranog oblika, sve do zagrijavanjem induciranog oporavka u izvorni oblik (tzv. „efekt prisjetljivosti oblika“)
- mogućnost obnavljanja izvornog oblika nakon velikih deformacija induciranih mehaničkim opterećenjem (tzv. „pseudoelastičnost“, eng. *Pseudoelasticity*) [12].

Objašnjenje ovih neobičnih ponašanja može se povezati s kristalografijom i termodinamikom legura s prisjetljivosti oblika [12].

Navedena svojstva legura s prisjetljivosti oblika čine ih drugačijim od ostalih materijala na temelju bezdifuzijske transformacije u krutom stanju (tzv. „martenzitna transformacija“, eng. *Martensitic Transformation*) [10].

### 2.2.1. Termomehaničko ponašanje i fazna transformacija

Legure s prisjetljivosti oblika su karakterizirane s faznom transformacijom u čvrstom stanju, pri kojoj obje, početna faza (tj. austenitna faza) i konačna faza (tj. martenzitna faza) su čvrste tvorevine, međutim s različitim kristalografskim uređenjem. Austenit posjeduje prostorno-centriranu kubičnu strukturu, dok martenzit posjeduje plošno-centriranu kubičnu strukturu [7].

Transformacija između navedenih faza poznata je pod nazivom martenzitna termoplastična transformacija. Zbog različite kristalne strukture, austenit se ponaša kao mnogi metali, posjeduje visok Youngov modul elastičnosti, dok se martenzitna faza ponaša kao elastomer, s niskom krutosti. Stabilnost faza u svakom trenutku ovisi o temperaturi i primjenjenom mehaničkom napreznju [7].

Kristalna struktura martenzita se dobiva iz austenita prilikom mehaničkog napreznja ili prilikom smanjenja temperature. Zagrijavanjem ili smanjivanjem mehaničkog napreznja ponovno se dobiva prvobitna, austenitna faza. U stanju kada na leguru ne djeluje napreznje koja stvara određenu deformaciju, temperature faznih transformacija se mogu identificirati kao temperature  $M_s$ ,  $M_f$ ,  $A_s$ ,  $A_f$  (M – martenzit, A – austenit,  $s$  – početak,  $f$  – završetak). Za većinu legura s prisjetljivosti oblika vrijedi:  $M_f < M_s < A_s < A_f$  [7].

Mijenjajući temperaturu u odsutnosti primjenjenog napreznja, faze materijala se mijenjaju. Udio martenzita u legurama s prisjetljivosti oblika obično se prikazuje parametrom ( $\xi$ ). To znači da nakon hlađenja, transformacija materijala će započeti iz jednofaznog sastava od 100% austenita (temperatura  $\geq$  od  $A_f$  i  $\xi = 0$ ), potom će doseći sastav koegzistencije martenzita i austenita u različitim omjerima, te konačno dosegnuti 100% martenzitnu fazu (temperatura  $\leq M_f$  i  $\xi = 1$ ). Zagrijavanjem legure nastaje suprotan proces. Temperature transformacije se povećavaju s povećavanjem primjenjenog napreznja, jer je potrebno više energije kako bi se deformirala kristalna struktura [7].



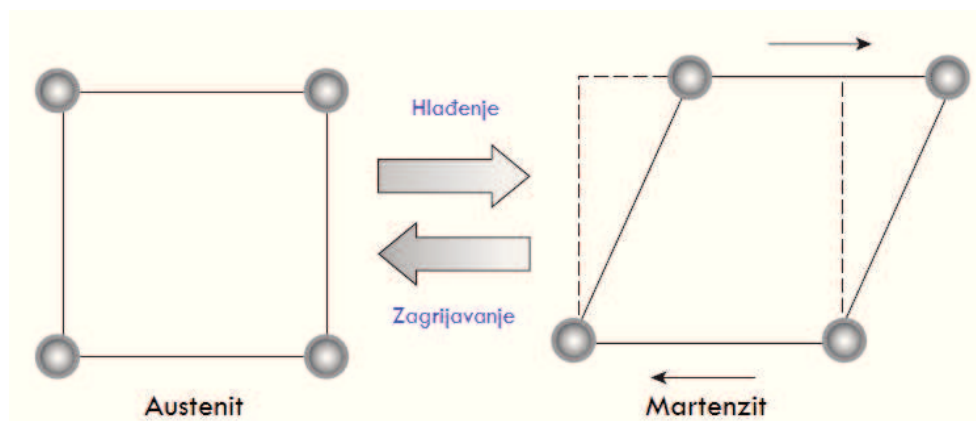
Kao rezultat ove transformacije, ponašanje legura s prisjetljivosti oblika može se podijeliti u dvije kategorije:

- efekt prisjetljivosti oblika, pri kojem je legura s prisjetljivosti oblika izložena velikom zaostalom istežanju nakon što je bila izložena opterećenju. Povišenjem temperature, legura može potpuno oporaviti zaostalu deformaciju.

- efekt pseudoelastičnosti, pri kojem su legure s prisjetljivosti oblika izložene vrlo velikoj deformaciji nakon što je na njih djelovalo opterećenje, koja se može kompletno oporaviti samo s prestankom djelovanja naprežanja [7].

Martenzitnu transformaciju možemo okarakterizirati kao reverzibilni kristalografski reorijentacijski proces između dviju stabilnih faza, austenita i martenzita. Pri tome se materijal bezdifuzijski transformira iz veće uređenosti kristalne strukture, odnosno austenitne faze, u manje uređenu martenzitnu fazu. Transformacija se odvija ako se postigne razlika između slobodne Gibbsove energije faza, koja može biti potaknuta naprežanjem ili temperaturom. Nastajanje martenzitne faze je praćeno dobivanjem tankih pločica, štapića i iglica [13].

Prilikom transformacije događa se vrlo mala promjena volumena zbog smičnog premještanja atoma. Iako je pomak atoma manji od njihove međuatomske udaljenosti, pomicanjem atoma stvara se velika smična deformacija, što je prikazano na slici 1 [6].



Slika 1. Shematski prikaz promjene oblika jedinične ćelije tijekom martenzitne transformacije [6]

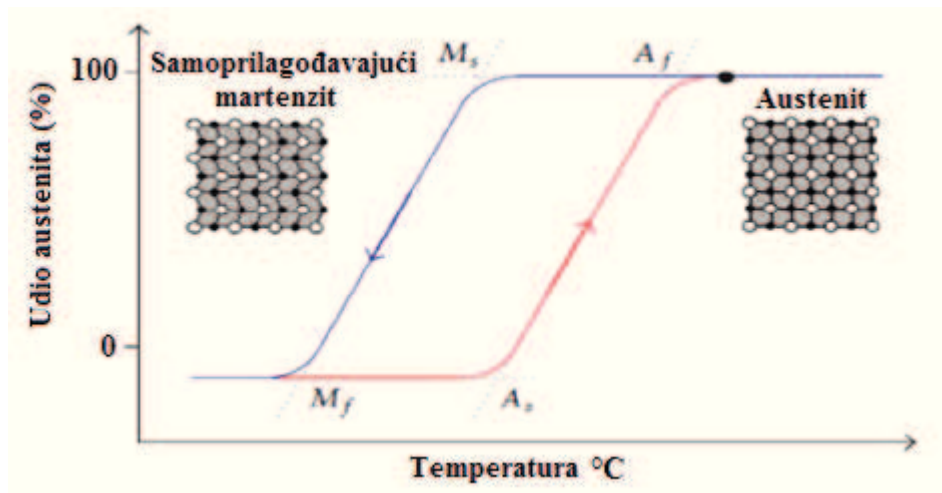
Dva su načina na koje se može dobiti martenzitna mikrostruktura:

- podvrgavanjem legure naprežanju na određenoj temperaturi iznad tzv. kritičnog naprežanja, kada se inducira nastajanje pločica martenzita, te
- naglim hlađenjem s visoke temperature, mehanizmom smicanja ili procesom nukleacije i rasta kristala (bezdifuzijska transformacija), kada martenzit nastaje spontano [14].

Cjelokupni ciklus transformacije karakteriziran je sljedećim temperaturama početka i završetka nastajanja austenita i martenzita:

- $A_s$  - temperatura početka austenitne transformacije, °C
- $A_f$  - temperatura završetka austenitne transformacije, °C
- $M_s$  - temperatura početka martenzitne transformacije, °C
- $M_f$  - temperatura završetka martenzitne transformacije, °C [7].

Tijekom procesa martenzitne transformacije dolazi do pojave temperaturne histereze, jer se procesi zagrijavanja i hlađenja ne odvijaju na istim temperaturama, slika 2.



Slika 2. Prikaz temperaturne histereze i karakterističnih temperatura transformacije [10]

Spomenute temperature transformacije ( $M_s$ ,  $M_f$ ,  $A_s$ ,  $A_f$ ) te razlike između  $M_s$ - $M_f$  i  $A_s$ - $A_f$  su pokazatelji ponašanja legura s prisjetljivosti oblika. Temperature faznih transformacija najviše ovise o kemijskom sastavu i procesu proizvodnje legure. Osim toga, mikrostrukturni defekti, veličina zrna te stupanj uređenja osnovne faze također utječu na promjenu temperature faznih transformacija [15].

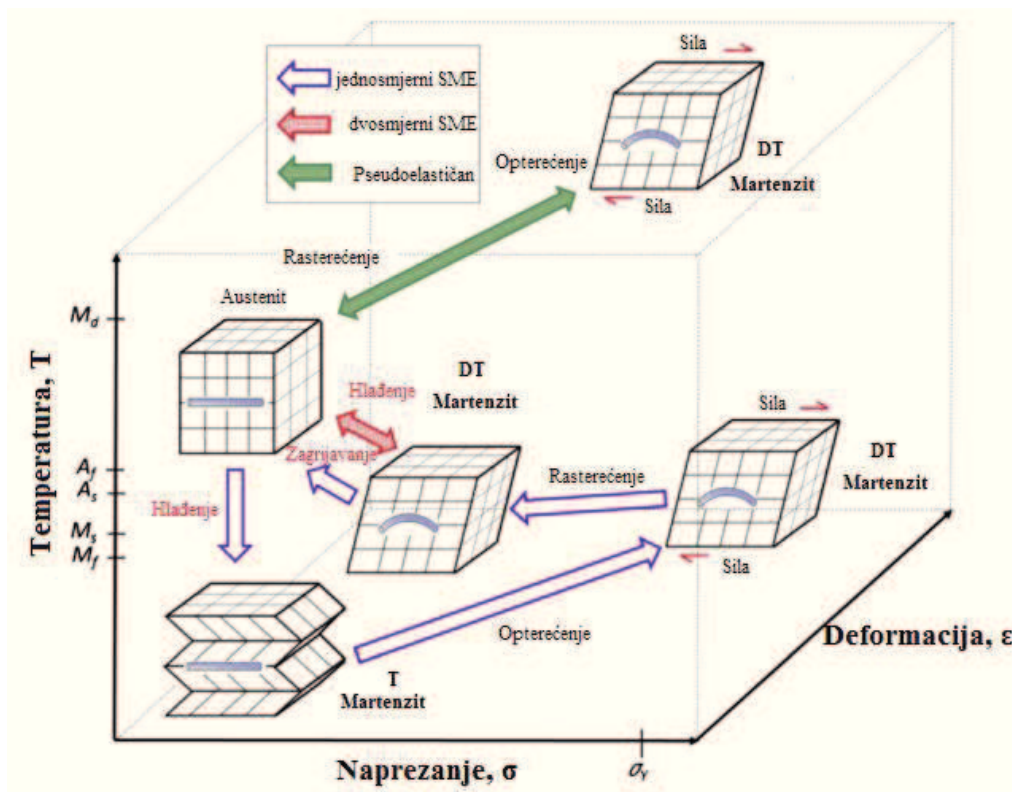
Kada je temperatura  $T$  manja od  $M_f$ , tada je martenzit stabilna faza. Za vrijednosti temperature više od  $A_f$ , stabilna faza je austenit. Ako su vrijednosti temperature između  $A_s$  i  $M_s$ , obje faze su stabilne [11].

Kod legura s prisjetljivosti oblika tijekom transformacije iz austenita u martenzit, svaka pojedina martenzitna ćelija koja nastaje ima različitu kristalografsku orijentaciju naspram izvorne kubne faze. Jedinična ćelija s različitom orijentacijom naziva se varijantom [3].

Postoji veći broj varijanta martenzita, zbog različitih načina deformacije austenitne rešetke. Martenzit je stabilan pri niskim temperaturama, tako da transformacija rešetke može biti inducirana sniženjem temperature ispod temperatura transformacije (temperaturno inducirana martenzitna transformacija). Pri visokim temperaturama, kod kojih je austenit stabilan, martenzitna transformacija može biti inducirana vanjskim opterećenjem [16].

Više takvih varijanta nastaje transformacijom izvorne faze u martenzit. Broj varijanta koje mogu nastati ovisi o kristalnoj strukturi martenzita i poklapanju rešetke s izvornom fazom jedinične ćelije. Materijal se transformira iz faze više kristalografske simetrije (austenitne faze) u niže simetrični martenzit imajući višebrojne simetrički povezane varijante [13].

Ukupno su moguće 24 varijante martenzita, odnosno moguće je nastajanje šest skupina martenzitnih pločica s po četiri međusobno različite orijentacije martenzita. Morfologija martenzita može biti inducirana naprežanjem ili samoprilagođavajuća. Martenzitna faza nastaje u obliku iglica, štapića ili tankih pločica s jasno definiranom kristalnom orijentacijom. Samoprilagođavajući martenzit i austenit mogu istodobno postojati tijekom toplinskih ciklusa bez naprežanja. Legure s prisjetljivosti oblika mogu postojati u dvije različite faze s tri različite kristalne strukture (samoprilagođavajući martenzit, martenzit inducirani naprežanjem i austenit) i šest mogućih transformacija (slika 3) [13].

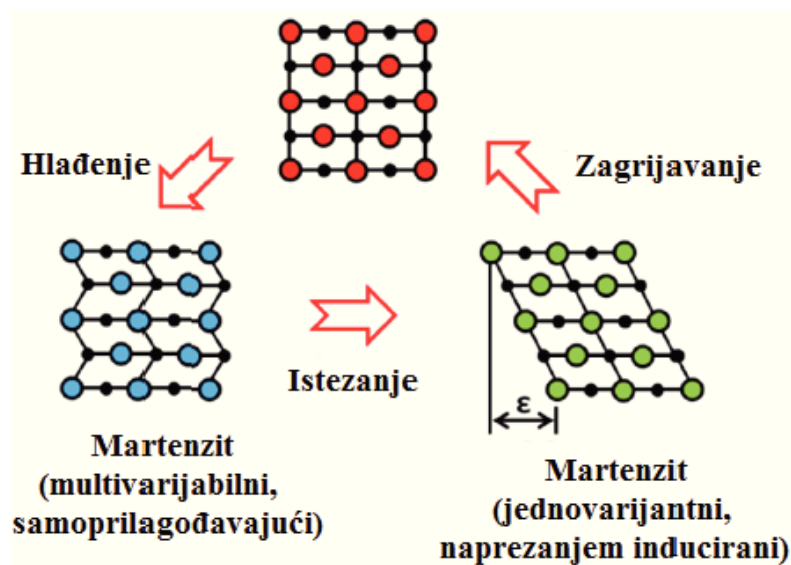


Slika 3. Kristalne strukture i faze legura s prisjetljivosti oblika (T – samoprilagođavajući martenzit, DT – naprežanjem inducirani martenzit) [13]

## 2.2.2. Efekt prisjetljivosti oblika

Efekt prisjetljivosti oblika je najvažnije svojstvo legure s prisjetljivosti oblika koje je osobito korisno zbog specifične kristalne strukture martenzitne faze, koja je tipična faza legura s prisjetljivosti oblika na tzv. „niskim“ temperaturama. Martenzitna faza sastoji se od gustog rasporeda kristalnih ravnina koje su smještene sa suprotnom orijentacijom te s vrlo visokom relativnom pokretljivošću, što rezultira niskim Youngovim modulom elastičnosti i dobrim karakteristikama prigušivanja vibracija [7].

Kada je materijal opterećen iznad granice elastičnosti u martenzitnoj fazi, umjesto loma kristalografskih veza, kristalne ravnine postupno razvijaju rešetku „smještajući“ deformacije bez postizanja značajnih atomskih pomaka, slika 4 [7].



Slika 4. Mikroskopski prikaz povezan s nastajanjem efekta prisjetljivosti oblika [7]

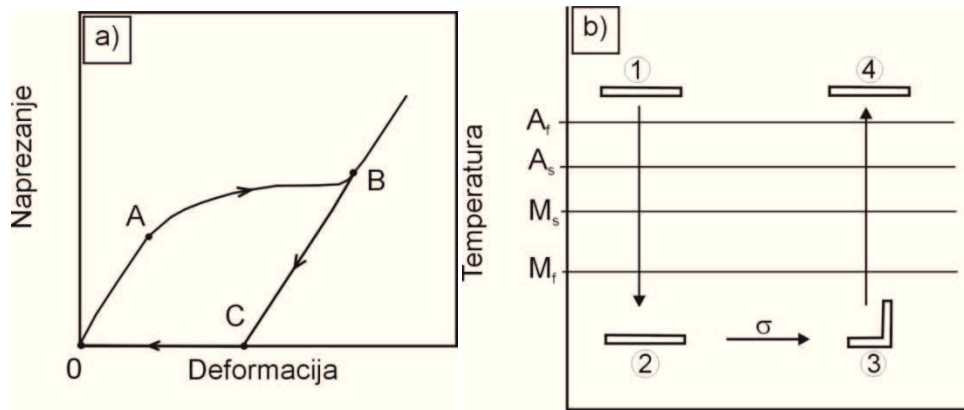
Dva su tipa efekta prisjetljivosti oblika:

- jednosmjerni efekt prisjetljivosti oblika
- dvosmjerni efekt prisjetljivosti oblika [7].

Jednosmjerni efekt prisjetljivosti oblika se odnosi na legure s prisjetljivosti oblika za koje se mora nametnuti deformirani oblik i nakon toplinske aktivacije postiže se početna konfiguracija. Dvosmjerni efekt se odnosi na one materijale koji se mogu „sjetiti“ svoja dva oblika, od kojih se svaki može dobiti pri različitim temperaturama, bez potrebe za primjenjenom deformacijom. Obično se dvosmjerni efekt prisjetljivosti oblika postiže u legurama koje pokazuju niža mehanička svojstva te nakon opsežnog „treniranja“ (opterećenje-rasterećenje) [7].

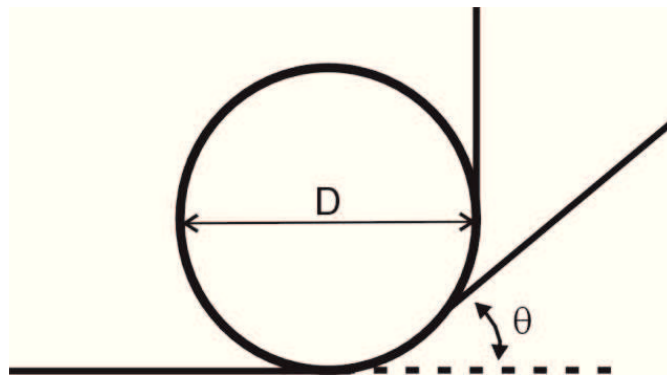
### 2.2.2.1. Jednosmjerni efekt prisjetljivosti oblika

Kao što je i ranije spomenuto, jednosmjerni efekt prisjetljivosti oblika opisuje povratak prethodnog oblika zagrijavanjem, slika 5. Prilikom mehaničkog opterećenja uzorka, napreznje dosegne kritičnu vrijednost do točke A, slika 5a. Tada počinje transformacija martenzita te završava u točki B. Kad proces opterećenje - rasterećenje završi, legura zadržava neko određeno istežanje, tj. određeni oblik (točka C). To zaostalo napreznje tada se može oporaviti zagrijavanjem legure [13].



Slika 5. Dijagram naprezanje - deformacija za leguru s prisjetljivosti oblika (a) i shematski prikaz jednosmjernog efekta prisjetljivosti oblika (b) [13]

Mjerenje jednosmjernog efekta prisjetljivosti oblika može se provesti na traci ili žici legure s prisjetljivosti oblika koja se savije za  $90^\circ$  oko cilindra promjera  $D$ , slika 6 [17].



Slika 6. Prikaz mjerenja efekta prisjetljivosti oblika [17]

Za mjerenje oporavka, kao pokazatelja efekta prisjetljivosti oblika, savijeni uzorak se zagrijava u uljnoj kupki na  $250^\circ\text{C}$ . Istezanje ( $\varepsilon$ ) i elastična deformacija ( $\eta$ ) izračunaju se prema jednadžbama [15]:

$$\varepsilon = \left( \frac{d_u}{D+d_u} \right) \times 100\% \quad (1)$$

$$\eta = \left( \frac{90^\circ - \theta_s}{90^\circ} \right) \times 100\% \quad (2)$$

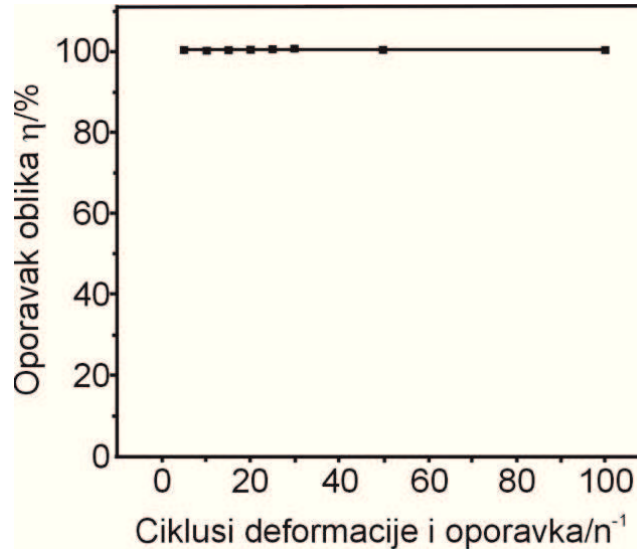
gdje su:

$\theta_s$  - odklon kuta,  $^\circ$

$d_u$  - debljina uzorka, mm i

$D$  - promjer cilindra, koji se koristi za test savijanja, mm.

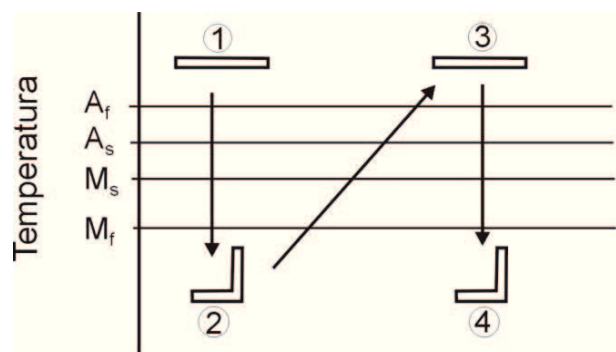
Z. Li i suradnici [17] su navedenom metodom proučavali efekt prisjetljivosti oblika na Cu-Al-Ni-Mn leguri dimenzija  $20 \times 2 \times 0,5$  mm koja je bila homogenizirana na  $850^\circ\text{C}/10$  minuta te hlađena u vodi. Nakon savijanja trake za  $90^\circ$  legura je stavljena u kipuću vodu u trajanju od 40 sekundi i zatim je izmjereno kut  $\theta_s$ . Uočeno je da nakon 100 ciklusa deformacije i oporavka, oporavak oblika  $\eta$  iznosi 100% (slika 7) [17].



Slika 7. Promjena oporavka oblika ( $\eta$ ) ovisno o broju ciklusa deformacije i oporavka [17]

### 2.2.2.2. Dvosmjerni efekt prisjetljivosti oblika

Kod mehanizma jednosmjernog efekta prisjetljivosti oblika materijal pamti samo oblik austenitne faze. Dvosmjerni efekt prisjetljivosti oblika omogućava da legura mijenja svoj oblik tijekom toplinskog ciklusa, zagrijavanja i hlađenja, između visokotemperaturnog (austenit) i niskotemperaturnog oblika (martenzit), slika 8. Kako bi legura mogla „zapamtiti“ oba oblika potrebno ju je „naučiti“ željenom obliku, tj. potrebno je provesti „trening“. Dvosmjerni efekt se može dobiti na dva načina. Prvi je termomehaničko cikliranje gdje legura „pamti“ oblik visokotemperaturne i niskotemperaturne faze, te promjenom temperature dolazi do promjene oblika. Drugi način je stabilizacija naprezanjem inducirano martenzita [13].



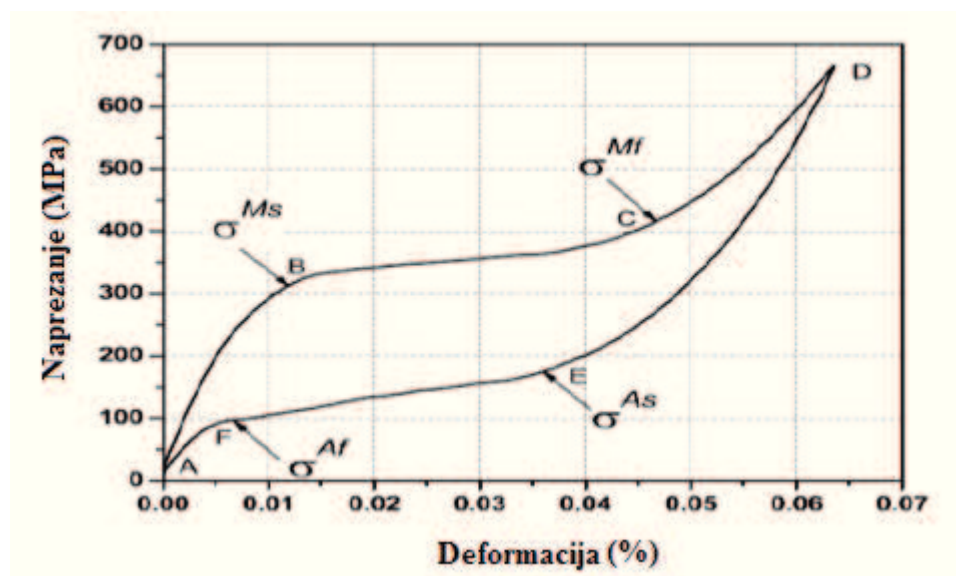
Slika 8. Shematski prikaz dvosmjernog efekta prisjetljivosti oblika [13]



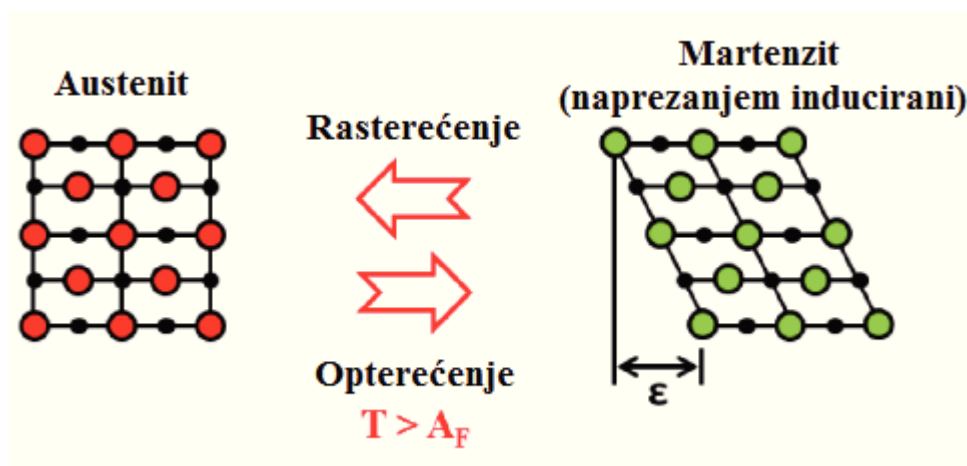
### 2.2.2.3. Pseudoelastičnost

Svojstvo pseudoelastičnosti povezano je s mogućnošću fazne transformacije koja se pojavljuje primjenom prikladnog naprezanja pod odgovarajućim temperaturnim uvjetima ( $T < A_f$ ). Legura može poprimiti istu visokodeformabilnu kristalnu strukturu tijekom primjene vanjske sile, izravno se mijenjajući iz faze austenita u deformiranu fazu martenzita. Tijekom opterećenja, materijal postupno oblikuje strukturu martenzita koji se odmah deformira, bez trajnog oštećenja kristalne strukture [7].

U usporedbi s efektom prisjetljivosti oblika, kod pseudoelastičnosti ne dolazi do nastajanja multi-varijabilnog samoprilagođavajućeg martenzita. Međutim, ukoliko se fazna transformacija odvija u temperaturnom području u kojem martenzitna faza nije stabilna (za  $T > A_f$  jedina stabilna faza je austenit), u trenutku kada se ukloni vanjska sila, legura se odmah vrati u svoju početnu fazu te dolazi do trenutnog obnavljanja oblika, slika 9 [7]. Na slici 10 prikazan je mikroskopski prikaz nastajanja efekta pseudoelastičnosti.



Slika 9. Ciklus pseudoelastičnosti u leguri s prisjetljivosti oblika (10)

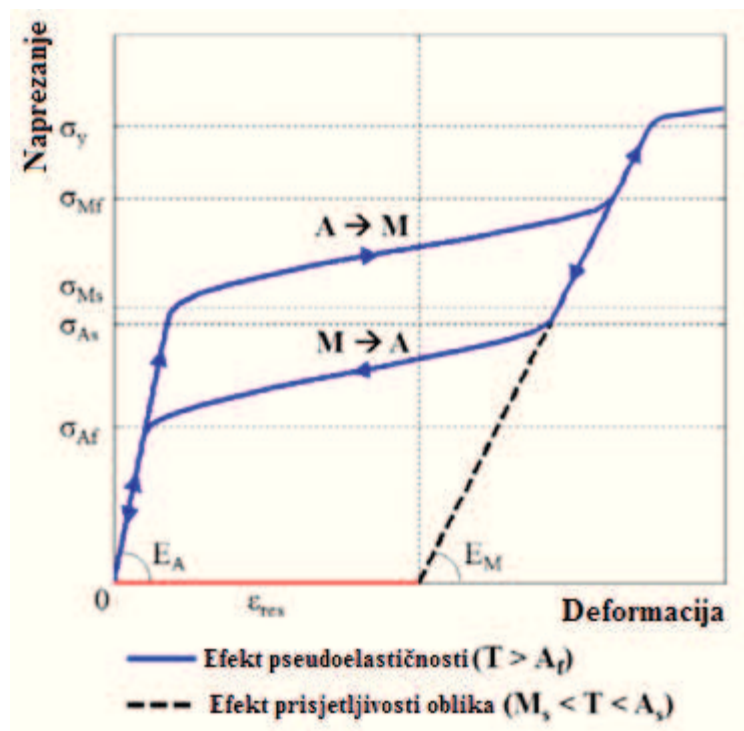


Slika 10. Mikroskopski prikaz nastajanja efekta pseudoelastičnosti [7]

Oba navedena efekta (efekt prisjetljivosti oblika i efekt pseudoelastičnosti) mogu se prikazati na dijagramu naprezanje deformacija, slika 11. Efekt pseudoelastičnosti za legure s prisjetljivosti oblika se može promatrati na temperaturi  $T > A_f$ , što je prikazano s punom linijom. Efekt prisjetljivosti oblika je prikazan isprekidanom linijom [7].

Polazeći od stanja bez naprezanja, legura se podvrgava određenom naprezanju. U početku, ponašanje je linearno zbog elastičnosti u 100%-tnoj austenitnoj fazi, s Youngovim modulom elastičnosti jednakim  $E_A$ . Zatim počinje fazna transformacija (iz austenita u martenzit) pri naprezanju jednakom  $\sigma_{M_s}$ . Do trenutka završetka prijelaza, kada je legura 100% martenzitna ( $\sigma_{M_f}$ ), ponašanje je ponovno linearno. U tipičnoj primjeni, opterećenje doseže razinu između  $\sigma_y$  i  $\sigma_{M_f}$ . Tada dolazi do zaustavljanja naprezanja (uvijek pri konst. temperaturi  $T > A_f$ ). U početku je isto linearno ponašanje povezano s prestajanjem naprezanja u martenzitnoj fazi, sve dok se ne počne s prestajanjem naprezanja u austenitnoj fazi ( $\sigma_{A_s}$ ). Smanjivanjem primjenjenog opterećenja ispod te razine fazna transformacija počinje i nastavlja se do postizanja 100% austenitne faze,  $\sigma_{A_f}$ . Daljnje smanjenje naprezanja vodi leguru natrag u početno stanje na linearno elastičan način [7].

S druge strane, ako se proces opterećenje-rasterećenje provodi na temperaturi  $M_s < T < A_s$ , dolazi do efekta prisjetljivosti oblika. S obzirom na prethodni slučaj, postupak je vrlo sličan. U ovom slučaju, „nulto“ stanje naprezanja postignuto je s preostalim zaostalim istežanjem. Samo sa zagrijavanjem na temperaturi  $T > A_f$  materijal će ponovno oporaviti zaostalo istežanje i njegov izvorni oblik [7].



Slika 11. Dijagram naprezanje-deformacija za legure s prisjetljivosti oblika [7]



## 2.3. Podjela legura s prisjetljivosti oblika

Ni-Ti je najznačajnija legura s prisjetljivosti oblika s obzirom da ima najbolje termomehaničko ponašanje (najbolji efekt prisjetljivosti oblika i pseudoelastičnost) i dobru biokompatibilnost. Najviše se koristi u biomedicini, npr. za izradu stentova i žica u minimalnoj invazivnoj kirurgiji. Legure s prisjetljivosti oblika koje su bazirane na bakru imaju prednost u niskim troškovima proizvodnje materijala, cijeni slitine te dobroj obradivosti [11]. U tablici 1 prikazani su sastav i temperature transformacija nekoliko legura s prisjetljivosti oblika, dok su u tablici 2 prikazana neka fizikalna svojstva.

Tablica 1. Sastav i temperature transformacije nekoliko legura s prisjetljivosti oblika [7]

| Legura   | Sastav                        | Raspon temperatura transformacije $M_s$ - $M_f$ (°C) |
|----------|-------------------------------|--|
| Au-Cd    | 46,5-50% Cd                   | 30-100   |
| Cu-Al-Ni | 14-41,5% Al; 3-4,5% Ni        | -140-100   |
| Cu-Zn-Al | 3-8% Al<br>4-6% Al; 22-28% Zn | 0-150<br>sobna temperatura                           |
| Ni-Ti    | 49-51% Ni                     | -50-110  |
| Fe-Pd    | 30% Pd                        | -100   |
| Mn-Cu    | 5-35% Cu                      | -250-180   |
| Fe-Mn-Si | 32% Mn; 6% Si                 | -200-150   |

Tablica 2. Fizikalna svojstva različitih legura s prisjetljivosti oblika [7]

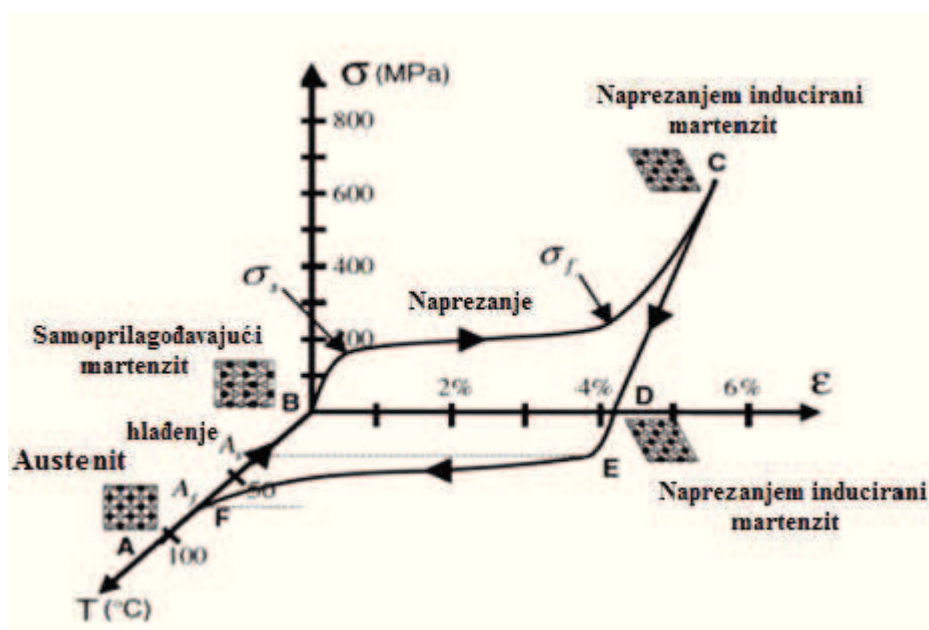
|                                   | Ni-Ti  | Cu-Zn-Al | Cu-Al-Ni |
|-----------------------------------|--------|----------|----------|
| <b>Fizikalna svojstva</b>         |        |          |          |
| Veličina zrna ( $\mu\text{m}$ )   | 1-100  | 50-150   | 25-100   |
| Gustoća ( $\text{g}/\text{m}^3$ ) | 6,4    | 6,45     | 7,64     |
| Otpor ( $\mu\Omega \text{ cm}$ )  | 80-100 | 8,5-9,7  | 11-13    |
| Sposobnost prigušivanja (SDC%)    | 15-20  | 30-85    | 10-20    |

### 2.3.1. Legura Ni-Ti

Ni-Ti legura obično sadrži 49-57% nikla. Idealni sastav Ni-Ti legure može varirati između 38-50 mas.% titana, tako da samo takav sastav posjeduje karakteristike prisjetljivosti oblika. Ni-Ti legura, često s malim dodatkom bakra ima veliku sposobnost da je „pohranjuje“ određeni oblik, uz uvjet da nametnuta deformacija ne prelazi 8% [7]. Neka tipična svojstva Ni-Ti legure s prisjetljivosti oblika prikazana su u tablici 3. Slika 12 prikazuje dijagram naprezanje-deformacija-temperatura Ni-Ti legure s prisjetljivosti oblika.

Tablica 3. Tipična svojstva Ni-Ti legure s prisjetljivosti oblika [7]

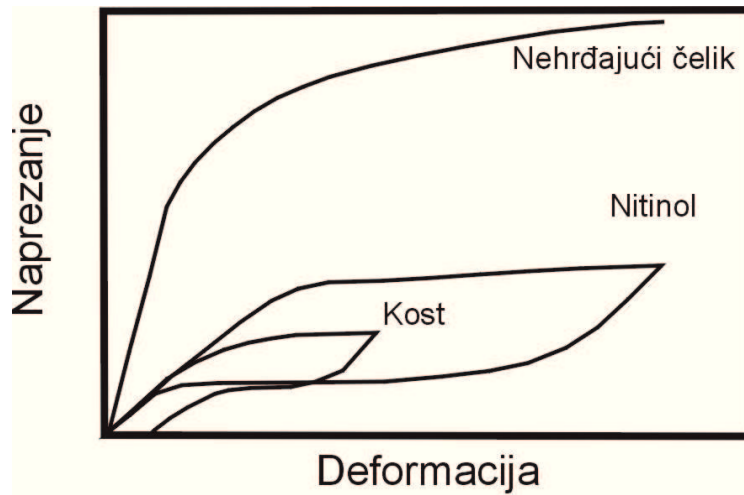
|  |                        |
|--|------------------------|
| Raspon temperatura transformacije      | -200-100°C             |
| Točka taljenja                         | 1310°C                 |
| Gustoća                                | 6,5 kg/dm <sup>3</sup> |
| Svojstva korozije i biokompatibilnosti | Izuzetna               |
| Taljenje, lijevanje i kontrola sastava | Teška                  |
| Valjanje, ekstruzija                   | Teška                  |
| Obradivost                             | Loša                   |



Slika 12. Dijagram naprezanje-deformacija-temperatura Ni-Ti legure s prisjetljivosti oblika [10]

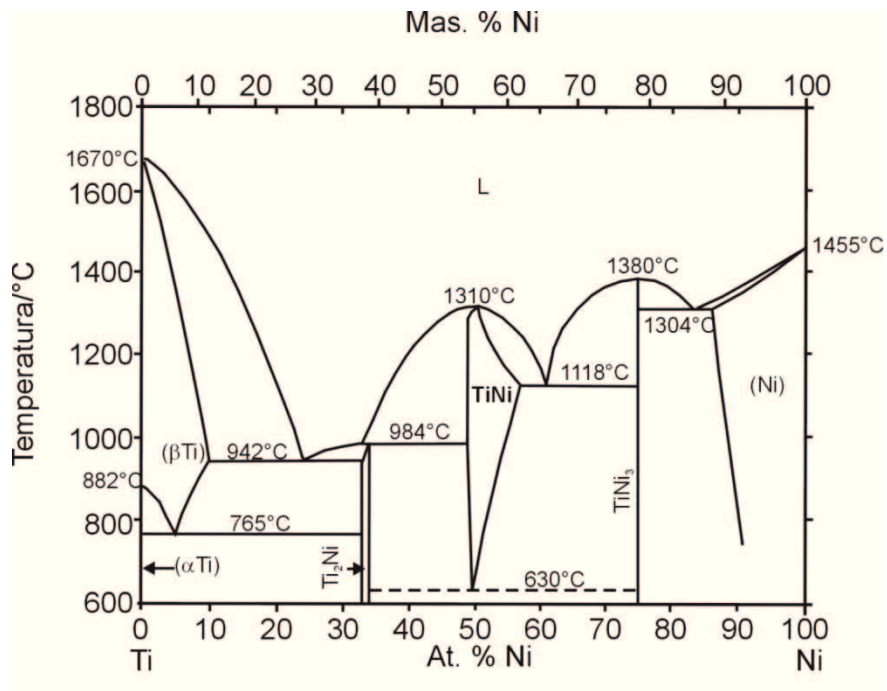
Od svih legura s prisjetljivosti oblika Ni-Ti je najpoznatija u svojoj primjeni, zahvaljujući vrlo dobrom efektu prisjetljivosti oblika i pseudoelastičnom ponašanju pri određenim uvjetima. Pokazuje dobru otpornost na koroziju i biokompatibilnost, stoga se često koristi u biomedicini [14]. Glavni problem ove legure je tehnologija njene izrade odnosno dobivanja željenih svojstava. Naime, zbog velike reaktivnosti titana, taljenje se mora provoditi u vakuumu ili u inertnoj atmosferi [2].

Legura Ni-Ti ima i povoljan Youngov modul elastičnosti koji je znatno veći od modula ljudske kosti. Na slici 13 pokazana je usporedba krivulja naprezanje – deformacija za nehrđajući čelik, NiTi slitinu i ljudsku kost. Iz slike 13 se vidi vrlo slično ponašanje NiTi slitine i ljudske kosti [13].



Slika 13. Shematski prikaz krivulja naprezanje – deformacija za nehrđajući čelik, Ni-Ti leguru s prisjetljivosti oblika i ljudsku kost [13]

Svojstva Ni-Ti legure uključuju oporavak deformacije između 6 – 8% i oporavak naprezanja u iznosu od 90% granice razvlačenja. Usprkos navedenim svojstvima komercijalna primjena je limitirana uslijed visokih troškova i kompleksnosti proizvodnje. Na slici 14 je prikazan fazni dijagram Ni-Ti legure s prisjetljivosti oblika na kojem je istaknuto područje oko 50% Ni koje karakterizira najpoznatiju leguru s prisjetljivosti oblika – Nitinol [18].



Slika 14. Fazni dijagram Ni-Ti legure s prisjetljivosti oblika [18]

### 2.3.2. Legure s prisjetljivosti oblika na bazi bakra

Najveća prednost legura s prisjetljivosti oblika na bazi bakra je njihova cijena u odnosu na ostale legure. Ternarne legure na bazi bakra posjeduju vrlo velika zrna. Problem se može riješiti dodavanjem odgovarajućih legiranih elemenata (npr. Zr, Ti, B) koji ograničavaju rast zrna ili primjenom tehnologije brzog skrućivanja [19].

Legure s prisjetljivosti oblika na bazi bakra imaju najveću praktičnu primjenu, te se one opsežno istražuju zbog svojih dobrih svojstava prisjetljivosti oblika, visoke toplinske i električne provodljivosti. Najčešće korištene legure Cu-Al-Ni i Cu-Zn-Al bile su previše krhke da bi se mogle uspješno hladno obrađivati. To je dovelo do razvoja duktilne legure Cu-Al-Mn [20].

Dodavanjem mangana u Cu-Al slitinu dolazi do promjene u sljedećim svojstvima u odnosu na druge legure bakra:

- poboljšanje magnetskih svojstava,
- odlična duktilnost,
- bolja supeelastičnost i
- dobra sposobnost prigušenja vibracija [20].

Iako Ni-Ti legure imaju odlična svojstva pseudoelastičnosti, efekta prisjetljivosti oblika i biokompatibilnosti, one su relativno skupe u usporedbi s legurama s prisjetljivosti oblika na bazi bakra. Dobra električna i toplinska provodljivost zajedno sa sposobnostima oblikovanja čine legure s prisjetljivosti oblika na bazi bakra dobrom alternativom za Ni-Ti legure [1].

Legure s prisjetljivosti oblika na bazi bakra karakterizira visokotemperaturno stabilna  $\beta$ -faza, s povišenim temperaturama martenzitne fazne transformacije (prvenstveno temperature početka nastanka martenzita) iznad  $100^{\circ}\text{C}$ . Temperatura  $M_s$  ima tendenciju porasta s porastom sadržaja aluminijskog. Dodatak male količine srebra leguri Cu-Al povećava tvrdoću i otpornost na naponsku koroziju. Malim dodatkom berilija u leguru Cu-Al blizu eutektoidnog sastava dolazi do stabilizacije  $\beta$  faze i snižavanja  $M_s$  temperature, dok se sama priroda martenzitne transformacije ne mijenja [13].

Cu-Zn i Cu-Al su binarni sustavi legura koji formiraju sve tehničke legure s prisjetljivosti oblika na bazi bakra. Iznimno bitna je mogućnost postizanja stabilne  $\beta$ -faze unutar binarnih legura. Stabilna  $\beta$ -faza se može transformirati u martenzitnu fazu ako je ohlađena ispod temperature  $M_s$  [14]. Binarne legure Cu-Zn i Cu-Al su vrlo duktilne i imaju dobru otpornost na interkristalni lom. Kako bi se postigla bolja kemijska i fizikalna svojstva legura, dodaje se treći element, tj. dobiva se ternarna legura. Glavni razlozi za legiranje binarnih legura i dobivanje ternarnih legura su sljedeći:

- $\beta$ -Cu-Zn legure pokazuju martenzitnu transformaciju samo na niskim i vrlo niskim temperaturama ( $-273,15 - 3,15^{\circ}\text{C}$ ).
- $\beta$ -Cu-Al legure imaju vrlo visoke temperature transformacije ( $226,85^{\circ}\text{C} - 476,75^{\circ}\text{C}$ ), međutim  $\beta$ -faza i martenzit će se raspasti brzo iznad  $326,85^{\circ}\text{C}$ .
- Dodavanjem trećeg elementa koji mijenja  $M_s$  temperaturu dobiva se još jedan stupanj slobode u prilagodbi sastava za potrebnu  $M_s$  temperaturu [17].

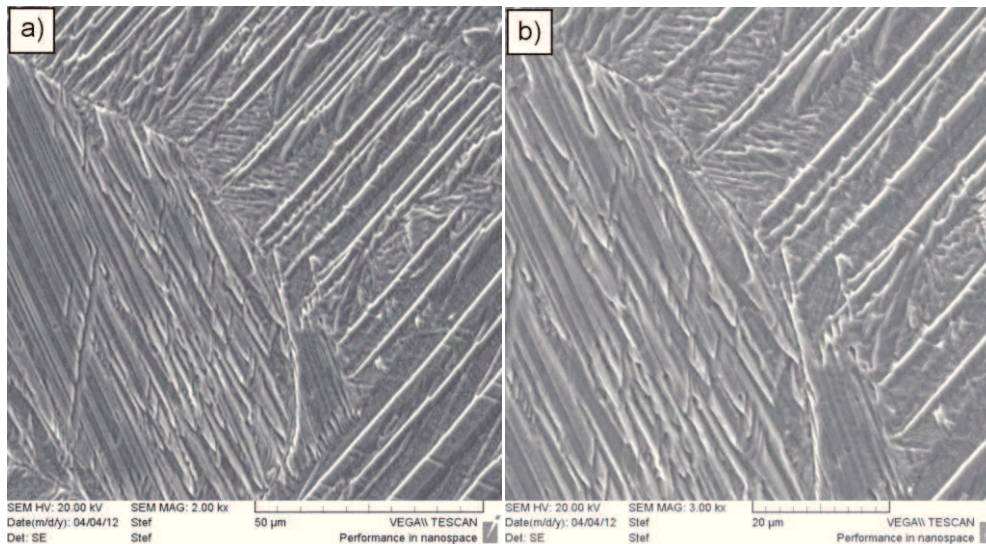
Najčešće trokomponentne legure na bazi bakra koje se komercijalno koriste su Cu-Zn-Al i Cu-Al-Ni, te njihove četverokomponentne modifikacije. Elementi koji se dodaju kao legirni elementi su mangan, titan, bor, željezo, vanadij i dr. Bor, željezo, titan i vanadij se dodaju za modifikaciju mikrostrukture, tj. u cilju usitnjavanja zrna. U tablici 4 prikazane su osnovne karakteristike legura s prisjetljivosti oblika na bazi bakra [2].

Tablica 4. Osnovne karakteristike legura s prisjetljivosti oblika na bazi bakra [2]

| <b>Fizikalna svojstva</b>                                  | <b>Cu-Zn-Al</b> | <b>Cu-Al-Ni</b> |
|--|-----------------|-----------------|
| temperatura taljenja [°C]                                  | 950-1020        | 1000-1050       |
| gustoća [g cm <sup>-3</sup> ]                              | 7,64            | 7,12            |
| električni otpor [μΩ cm]                                   | 8,5-9,7         | 11-13           |
| toplinska vodljivost [W m <sup>-1</sup> °C <sup>-1</sup> ] | 120             | 30-43           |
| toplinski kapacitet [J kg <sup>-1</sup> °C <sup>-1</sup> ] | 400             | 373-574         |
| <b>Mehanička svojstva</b>                                  |                 |                 |
| <i>E</i> , [GPa]   |                 |                 |
| β – faze / martenzita                                      | 72 / 70         | 85 / 80         |
| <i>R<sub>e</sub></i> [MPa]                                 |                 |                 |
| β – faze / martenzita                                      | 350 / 80        | 400 / 130       |
| <i>R<sub>m</sub></i> [MPa]                                 | 600             | 500-800         |
| <b>Svojstva prisjetljivosti oblika</b>                     |                 |                 |
| temperatura transformacije [°C]                            | < 120           | < 200           |
| elastična deformacija [%]                                  | 4               | 4               |
| histereza [Δ°C]  | 15-25           | 15-20           |

Cu-Zn-Al je druga komercijalno primjenjivana legura s prisjetljivosti oblika, odmah nakon Ni-Ti. U usporedbi s Ni-Ti jeftinija je i jednostavnija za proizvodnju, ima bolju električnu i toplinsku provodljivost te veću duktilnost, ali i mnogo lošija svojstva prisjetljivosti oblika. Dodavanje aluminija u binarnu leguru može povećati temperature transformacije. Mijenjajući udjel aluminija između 5 – 10 mas.% može se promijeniti temperatura *M<sub>s</sub>* od -180°C do 100 °C. Niži udio aluminija dozvoljava bolju i lakšu strojnu obradu, dok viši udio čini leguru čvršćom. U usporedbi s ostalim legurama s prisjetljivosti oblika na bazi bakra, Cu-Zn-Al legura se češće koristi zbog izrazito dobre duktilnosti [15].

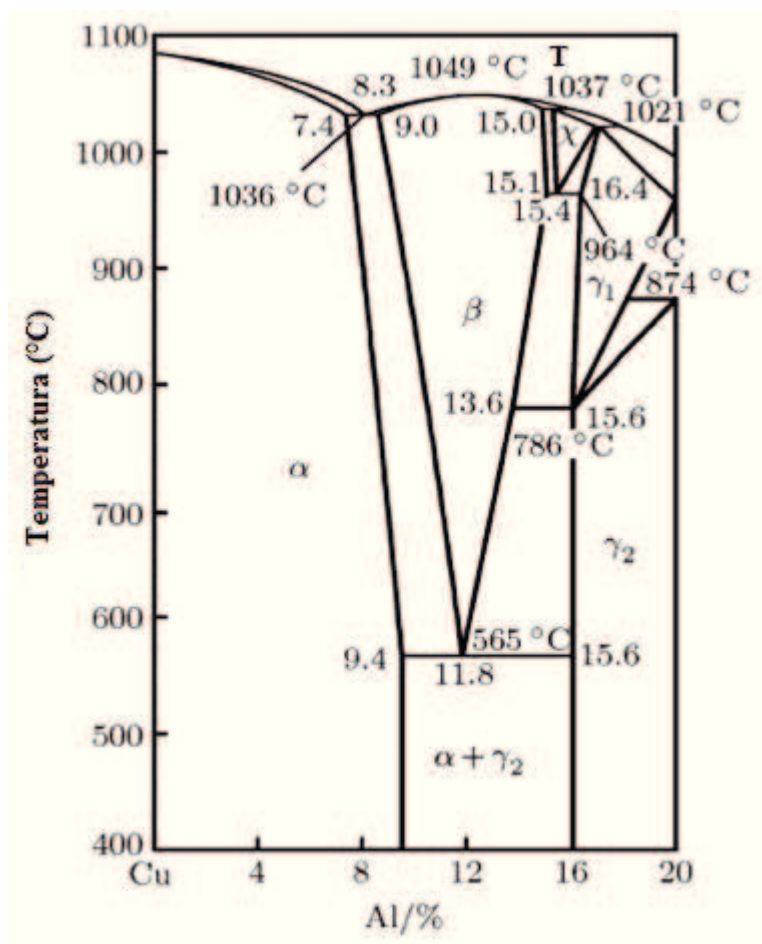
Osnovna prednost Cu-Al-Ni legure pred ostalim legurama s prisjetljivosti oblika je niska cijena te mogućnost primjene na višim temperaturama (do 200 °C). S druge strane, primjena navedene legure je ograničena zbog sklonosti krhkom lomu po granici zrna i teške obradljivosti [21]. U odnosu na Ni-Ti leguru, Cu-Al-Ni legura ima nižu cijenu i lakše se proizvodi. Taljenje Cu-Al-Ni legura se najčešće provodi u vakuumskim indukcijskim pećima uz zaštitnu atmosferu inertnog plina kako bi se spriječila oksidacija aluminija [13]. Na slici 15 prikazane su mikrofografije Cu-Al-Ni legure s prisjetljivosti oblika koje prikazuju karakterističnu martenzitnu mikrostrukturu navedenih legura.



Slika 15. SEM mikrografije Cu-Al-Ni legure s prisjetljivosti oblika [13]

### 2.3.2.1. Dvokomponentni Cu-Al sustav

Uz Cu-Zn sustav, Cu-Al sustav predstavlja bazu svih tehničkih legura s prisjetljivosti oblika na bazi bakra. Bitan je onaj kemijski sastav pri kojem ove legure posjeduju stabilnu  $\beta$  Hume-Rothery fazu. B-faza se može transformirati u martenzitnu fazu ako se ohladi ispod temperature  $M_s$ . Temperatura  $M_s$  je strogo ovisna o sastavu te se može javiti na temperaturama gdje  $\beta$  faza više nije termodinamički stabilna. U takvim uvjetima, materijal mora biti otapajuće žaren, a potom i kaljen kako bi izbjegao raspadanje  $\beta$  faze u niže energetske faze kao što su  $\alpha$  i  $\gamma$  faze. Slika 16 predstavlja fazni dijagram Cu-Al sustava na kojem su vidljive spomenute faze u ovim legurama.



Slika 16. Fazni dijagram Cu-Al sustav [22]

### 2.3.2.2. Cu-Al-Mn legure s prisjetljivosti oblika

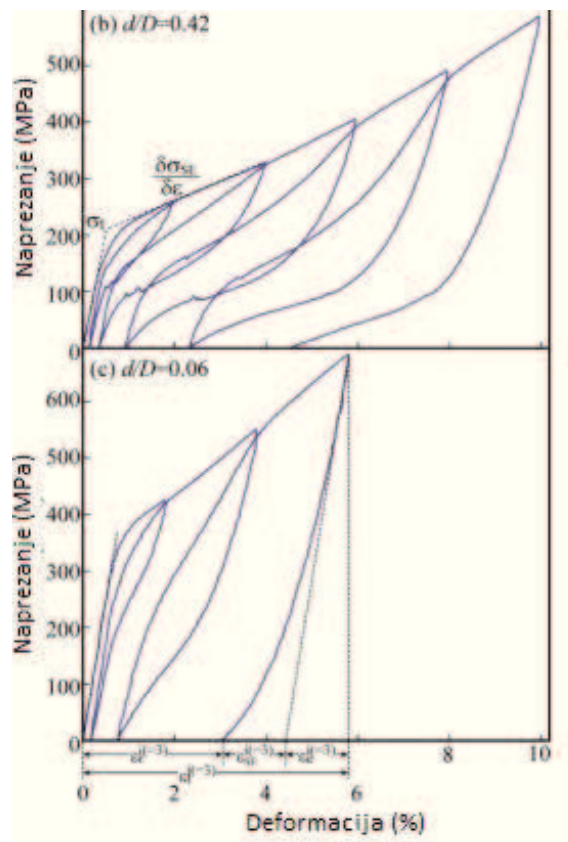
S razvojem moderne industrije, legure sa sposobnošću prigušenja vibracija i velikom čvrstoćom postaju sve potrebnije. Osim tradicionalnih legura sa sposobnosti prigušenja vibracija, samo Ni-Ti i Mn-Cu imaju takva svojstva. Međutim, one se ili vrlo teško proizvode ili im je cijena visoka. Stoga se legure s prisjetljivosti oblika na bazi bakra koriste kao alternativa za njih i to zbog odličnih sposobnosti prigušenja vibracija, duktilnosti i niske cijene [23].

Polikristalne legure s prisjetljivosti oblika na bazi bakra kao što su Cu-Al-Ni i Cu-Zn-Al su previše lomljive da bi bile hladno obradljive, zbog visoke uređenosti mikrostrukture i visoke elastične anizotropije u  $\beta$ -fazi. Cu-Al-Mn legure s malim sadržajem aluminija (manje od 18 at.%) pokazuju odličnu duktilnost zbog formiranja strukture koja posjeduje niski stupanj složenosti. Međutim, efekt prisjetljivosti oblika i superelastično istežanje je manje od 2 %, što nije dovoljno za praktičnu upotrebu u mnogim tehničkim poljima. Karakteristike legure s prisjetljivosti oblika, kao što su superelastičnost, efekt prisjetljivosti oblika i dvosmjerni efekt prisjetljivosti oblika u Cu-Al-Mn legurama mogu se poboljšati dodatkom legirnih elemenata te kontrolirajući veličinu zrna i mikrostrukturu tijekom termomehaničke obrade [24].



Dodatkom mangana Cu-Al leguri dobiva se dobra duktilnost te znatna superelastičnost uz kontrolu dodatnih elemenata, poput veličine zrna i teksture. Povrh toga, krhkost i čvrstoća se značajno povećavaju starenjem na temperaturi oko 300 °C [25].

Kao što je već rečeno, svojstva legura s prisjetljivosti oblika ovise o veličini zrna početne faze. U literaturi [23] spomenuto je da se istežanje pri oporavku povećava s povećavanjem veličine zrna kod uzorka žice, što je definirano relacijom  $d/D$ , gdje je:  $d$  – promjer zrna, a  $D$  – promjer uzorka žice. Slika 17 prikazuje krivulje naprežanje-deformacija dobivene vlačnim ispitivanjem žice, s različitim omjerom  $d/D$ . Ispitivanje se provodilo na temperaturi  $A_f + 30^\circ\text{C}$  i pri brzini istežanja 0,5 mm/min te debljini žice 50 mm. Na slici 17 je vidljivo da su naprežanje-deformacija karakteristike vrlo ovisne o iznosu  $d/D$  [26].



Slika 17. Krivulje naprežanje - deformacija dobivene od uzorka žice s različitim  $d/D$ ,  $d$  – promjer zrna,  $D$  – promjer uzorka žice [26]

Dodatkom mangana u ternarnu leguru Cu-Al-Mn  $\beta$ -faza koja pokazuje martenzitnu transformaciju se proširuje. Ako smanjimo sadržaj aluminija, svojstvo hladne obrade se značajno poboljšava. Razlog tome je da smanjenjem sadržaja aluminija dolazi do smanjenja temperatura transformacije. S druge strane, svojstvo efekta prisjetljivosti oblika opada pri 16 at.% Al ili manje, što uzrokuje A2 neuređenu strukturu. Optimalni sastav legure koja ima dobra svojstva prisjetljivosti oblika i dobru obradivost je Cu – 17 at. %Al – 10-13 at. %Mn (sadržaj Mn je 10-13 at. % zbog prilagođavanja temperature početka stvaranja martenzita) [26].



Svojstva Cu-Al-Mn legure s prisjetljivosti oblika i nekih drugih legura s prisjetljivosti oblika prikazana su u tablici 5. Glavno svojstvo koje Cu-Al-Mn legura pokazuje je sposobnost hladne obrade u odnosu na druge legure, čime se pridonosi poboljšanju u proizvodnji te postizanju dobre superelastičnosti [26].

Tablica 5. Usporedba svojstava Cu-Al-Mn legure i nekih drugih legura s prisjetljivosti oblika [26]

|          | Maksimalna hladna obradivost (%) | Supeelastično istežanje (%) | Temperaturna ovisnost superelastičnog naprežanja (MPa/°C) |
|----------|----------------------------------|-----------------------------|---|
| Cu-Al-Mn | > 60                             | 7,5                         | 2,4   |
| Ti-Ni    | 30                               | 8                           | 5,7   |
| Cu-Al-Mn | 10                               | 2                           | -   |
| Cu-Zn-Al | 30                               | 2                           | -   |

Također, još jedna praktična prednost je da Cu-Al-Mn legure mogu posjedovati stabilniju superelastičnost pri promjeni temperature, zato što im je superelastično naprežanje manje ovisno o temperaturi [26].

### 2.3.2.3. Cu-Al-Mn-Zn legura s prisjetljivosti oblika

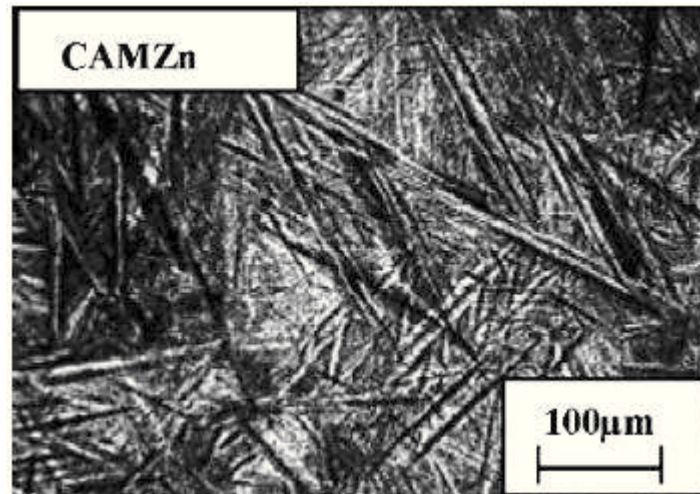
Termomehanička svojstva u osnovi su kontrolirana austenitno-martenzitnim međufazama koje su izgrađene od složenih orijentacijskih odnosa kristalnih ravnina. Navedena svojstva se obično određuju mjerenjem otpornosti ili kalorimetrijskim mjerenjima [27].

Temperature fazne transformacije su iznimno osjetljive na mijenjanje kemijskog sastava, tako da i manja promjena bilo kojeg od elemenata (čak i nečistoća) drastično mijenja temperaturu fazne transformacije te time može dovesti do slabljenja svojstava prisjetljivosti oblika [27].

U literaturi [27] je navedeno da se dodatkom Zn u Cu-Al-Mn leguru s prisjetljivosti oblika značajno snižava temperatura nastajanja martenzita. Količina Zn ili omjer Mn:Zn ima vrlo važnu ulogu pri kontroliranju temperature prijelaza [27]. Nadalje, U. S. Mallik i sur. [28] su ispitali utjecaj četvrtog legirnog elementa dodanog u leguru Cu-Al-Mn. Ustanovili su da se dodatkom Zn u leguru Cu-Al-Mn povećavaju vrijednosti temperatura transformacije, tablica 6. Na slici 18 prikazana je optička mikrofotografija Cu-Al-Mn-Zn legure s prisjetljivosti oblika.

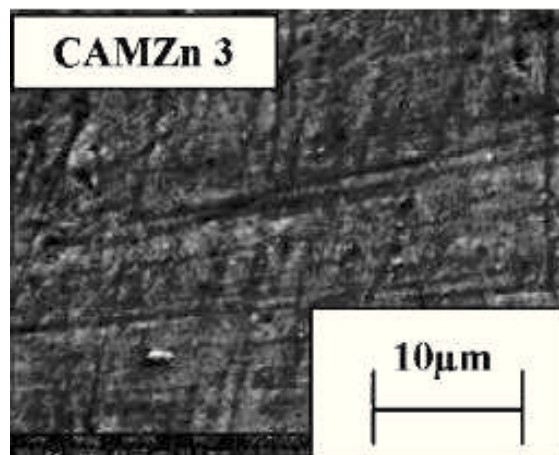
Tablica 6. Kemijski sastavi i transformacijske temperature Cu-Al-Mn-Zn legure s prisjetljivosti oblika [28]

| Kemijski sastav (mas. %) |      |     |     | Temperature transformacije (° C) |       |       |       |
|--------------------------|------|-----|-----|----------------------------------|-------|-------|-------|
| Cu                       | Al   | Mn  | Zn  | $M_f$                            | $M_s$ | $A_s$ | $A_f$ |
| 82,5                     | 12,5 | 5   | -   | 22,8                             | 46,2  | 50,9  | 65    |
| 81,6                     | 12,5 | 4,9 | 1,0 | 36,3                             | 55,1  | 64,8  | 77,5  |
| 80,8                     | 12,3 | 5,0 | 1,9 | 41,6                             | 62,3  | 68,5  | 83,7  |
| 79,6                     | 12,6 | 5,0 | 2,8 | 48,3                             | 63,4  | 68,5  | 83,7  |



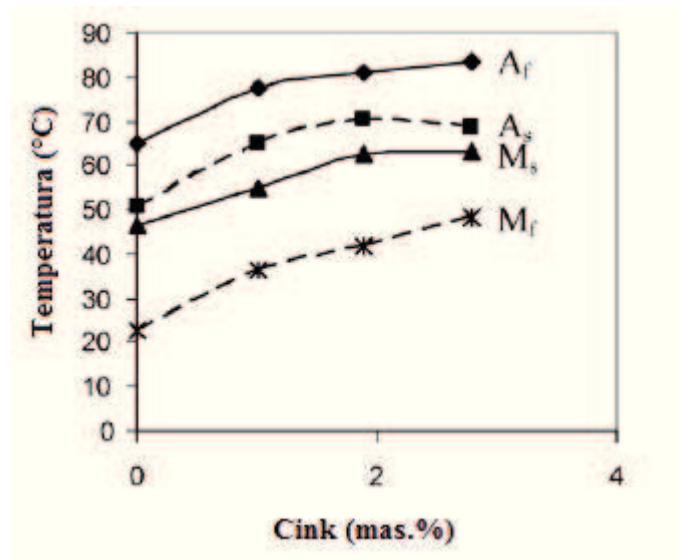
Slika 18. Optička mikrografija Cu-Al-Mn-Zn legure s prisjetljivosti oblika [28]

Granica topljivosti legirnih elemenata u bakru varira s temperaturom. Ovisno o topljivosti elemenata u metalnoj osnovi, mogu nastati različite čvrste otopine i intermetalni spojevi. Element kao Zn ima dobru topljivost u Cu. Slika 19 prikazuje SEM mikrografiju Cu-Al-Mn-Zn uzorka te je u radu [28] potvrđeno da je Zn potpuno topljiv u Cu-Al-Mn leguri s prisjetljivosti oblika [28].



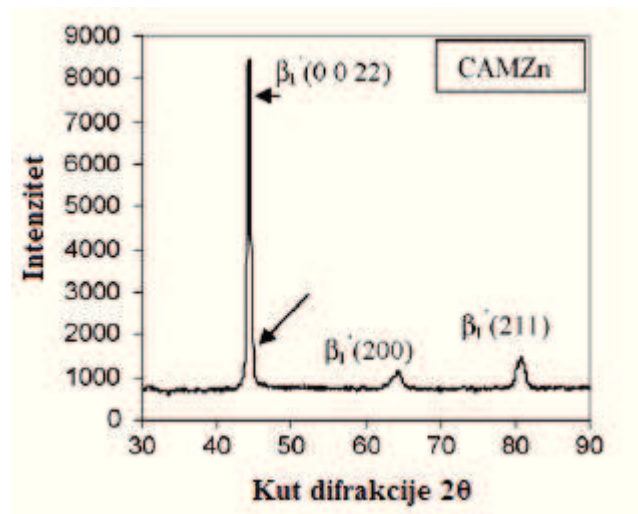
Slika 19. SEM mikrografija Cu-Al-Mn-Zn legure s prisjetljivosti oblika [28]

Slika 20 prikazuje promjenu temperatura transformacije u ovisnosti o sadržaju Zn dodanog kao legirajućeg elementa, kada se sadržaj aluminija i mangana održava konstantnim. Iz dijagrama na slici 20 se vidi kako su dodatkom Zn temperature transformacije povišene (npr. temperatura  $M_s$  se povećava za 15 °C). Posljedica toga je potpuna topljivost Zn u metalnoj osnovi legure. Također, može se primjetiti da za dodatke Zn iznad 2 mas. % legirnog elementa postoji tendencija izjednačavanja pojedinih temperatura transformacije [28].



Slika 20. Promjena temperatura transformacije Cu-Al-Mn-Zn legure s prisjetljivosti oblika u osnovi o sadržaju Zn [28]

Veličina mogućeg oporavka značajno ovisi o stupnju martenzitne transformacije. Difrakcijski pikovi pokazuju da, legura s dodatkom Zn prikazuje visok intenzitet pika, što ukazuje na veći udio martenzita u tim legurama, slika 21 [28].

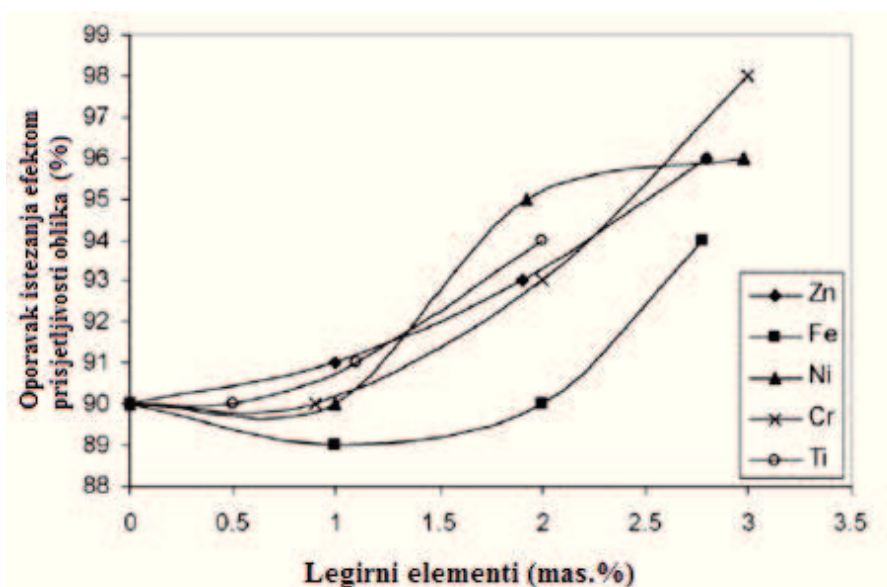


Slika 21. XRD difrakcija Cu-Al-Mn-Zn legure s prisjetljivosti oblika [28]

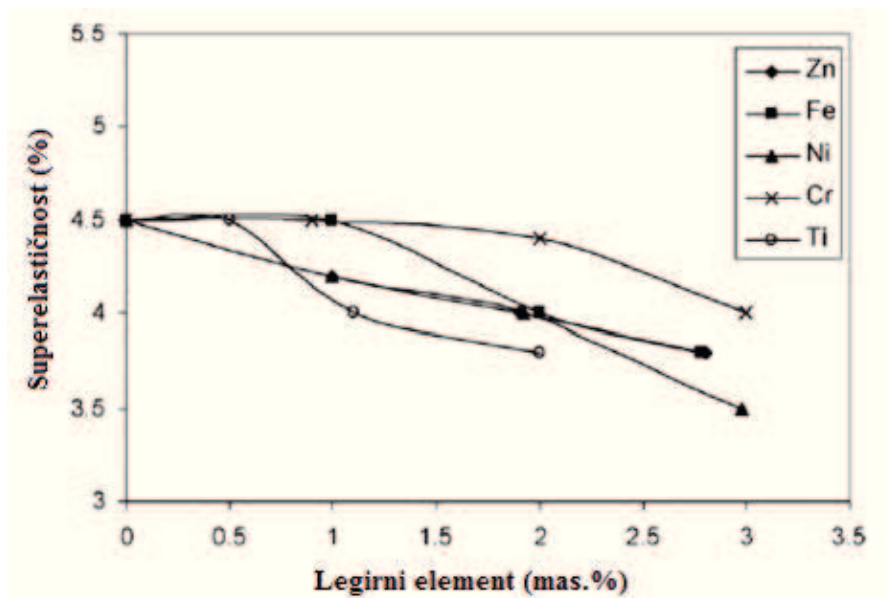
U tablici 7 prikazan je oporavak oblika i pseudoelastičnost Cu-Al-Mn-Zn legure s prisjetljivosti oblika. Na slici 22 prikazan je utjecaj legirnih elemenata na oporavak efektom prisjetljivosti oblika Cu-Al-Mn legure, dok je na slici 23 prikazan utjecaj legirajućih elemenata na superelastičnost Cu-Al-Mn legure. Četverokomponentne legure s prisjetljivosti oblika legirane s Zn, Ni i Cr pokazuju gotovo potpuni oporavak nakon istezanja. Povećanje oporavka pritom iznosi 4-8%, a može se pripisati očvršćavanju krute otopine i/ili precipitacijskom očvršćavanju u osnovnoj fazi prilikom dodavanja legirnih elemenata [28].

Tablica 7. Oporavak oblika efekta prisjetljivosti oblika i pseudoelastičnosti Cu-Al-Mn-Zn legure s prisjetljivosti oblika [28]

| Legura       | % Zn | Oporavak istegnuća - efekt prisjetljivosti oblika (%) | Superelastičnost (%) |
|--------------|------|---|----------------------|
| Cu-Al-Mn     | 0    | 90  | 4.5                  |
| Cu-Al-Mn-Zn1 | 1    | 91  | 4.2                  |
| Cu-Al-Mn-Zn2 | 2    | 93  | 4                    |
| Cu-Al-Mn-Zn3 | 3    | 96  | 3.8                  |



Slika 22. Utjecaj legirnih elemenata na oporavak efektom prisjetljivosti oblika Cu-Al-Mn legure s prisjetljivosti oblika [28]



Slika 23. Utjecaj legirnih elemenata na superelastičnost Cu-Al-Mn legure s prisjetljivosti oblika [28]

## 2.4. Proizvodnja legura s prisjetljivosti oblika

Postoji nekoliko načina proizvodnje legura s prisjetljivosti oblika. Tijekom komercijalne proizvodnje legura s prisjetljivosti oblika može se javiti nekoliko problema kao npr. kontrola kemijskog sastava legure, postizanje uvjeta hladne deformacije i toplinske / termomehaničke obrade za postizanje efekta prisjetljivosti oblika itd. Najčešće tehnologije za proizvodnju legura s prisjetljivosti oblika su indukcijsko taljenje, vakuum indukcijsko taljenje, „melt spinning“ postupak, postupak kontinuiranog vertikalnog lijevanja, taljenje elektronskim snopom, plazma-lučno taljenje. Nakon toga slijedi obrada legura vrućom deformacijom (kovanje, valjanje) i hladnom deformacijom (vučenje i valjanje) itd. Kombinacijom ovih tehnika i toplinske obrade nastaje konačni proizvod [15].

Prednost indukcijskog taljenja je homogenost i mogućnost kontrole kemijskog sastava ingota s obzirom da izmjenična struja ima efekt miješanja taline. U tom slučaju retorta je napravljena od grafita ili CaO. U slučaju grafitne retorte kontaminacija taline kisikom i ugljikom je neizbježna. Udio ugljika u talini ovisi o temperaturi taline. Kod Ni-Ti legure temperatura taline ne smije biti iznad 1450 °C jer tada grafitna retorta postaje neprimjenjiva. Udio ugljika u talini može iznositi od 200 do 500 ppm i takve male količine ne utječu na karakteristike prisjetljivosti kod Ni-Ti slitine [15].

Generalno gledajući, jedan od razloga zbog kojih se koristi tehnika brzog skrućivanja je dobivanje sitnijeg zrna u legurama s prisjetljivosti oblika. Veličine zrna dobivene za legure s prisjetljivosti oblika na bazi bakra su približno 10 µm u legurama koje su proizvedene metalurgijom praha i tehnikom brzog skrućivanja. „Melt spinning“ tehnika je jedna od najčešće korištenih u proizvodnji [1]. Talina se izlije u trake širine 1-2 mm i debljine nekoliko µm. Brzine hlađenja su dovoljno velike da osiguraju nastajanje traka sastavljenih samo od jednog sloja s povoljno orijentiranim stupičastim martenzitnim zrnima [29].

Posljednih godina tehnika kontinuiranog lijevanja je jedna od najkorištenijih tehnologija za proizvodnju legura s prisjetljivosti oblika zbog prihvatljivog mehanizma rasta kristala te formiranja povoljne mikrostrukture [19]. Kontinuiranim vertikalnim lijevanjem legura skrućuje u kristalizatoru hlađenom vodom te štap određenog promjera izlazi između valjaka koji se okreću u smjeru istjecanja taline [15].

Iako je postupak proizvodnje legura s prisjetljivosti oblika vrlo zahtjevan, metode brzog skrućivanja su prihvatljive. Brzim skrućivanjem smatra se skrućivanje brzinama hlađenja 103 K/s i više jer je pri visokim brzinama hlađenja, tijekom skrućivanja i hlađenja, dostupno vrlo kratko vrijeme za odvijanje difuzijskih procesa. Stoga, brzo skrućivanje može dovesti do nastanka sitnozrnatemikrostrukture, visoke topljivosti u krutom stanju, manje segregacija, bolje homogenosti s malo ili bez sekundarnih faza. Zbog svega navedenog, tako proizvedene legure imaju bolju stabilnost mehaničkih svojstava na povišenim temperaturama, manji porast zrna tijekom obrade, bolju otpornost na starenje i smanjenu krhkost, te može doći i do poboljšanja električnih i magnetskih svojstava te korozijske otpornosti legure [15].

## 2.5. Primjena legura s prisjetljivosti oblika

Legure s efektom prisjetljivosti oblika pripadaju skupini tzv. prilagodljivih materijala. Ove legure imaju široku upotrebu u svijetu. Posljednjih nekoliko desetljeća, mnogi inženjeri i znanstvenici u mnogim su područjima razvijali načine za pretvaranje toplinske energije u mehanički rad kroz korištenje ove vrste legura [17].

Posljednjih godina, dostupnost legura s prisjetljivosti oblika s boljim karakteristikama i povećanom kvalitetom, zajedno sa smanjenom cijenom proizvodnje, omogućio je razvoj velikog broja proizvoda. Takve promjene su promovirale širenje ovakvog tipa materijala u razna tehnološka i tehnička polja, novim poslovnim mogućnostima te novim mogućnostima istraživanja [7].

Osim što se legure s prisjetljivosti oblika često koriste kao strukturni materijal, zbog svojih povoljnih mehaničkih svojstava, ponajprije dobre žilavosti, primjenjuju se također i kod senzora i aktuatora, ali se koriste se i u mnogim drugim granama industrije, a to su:

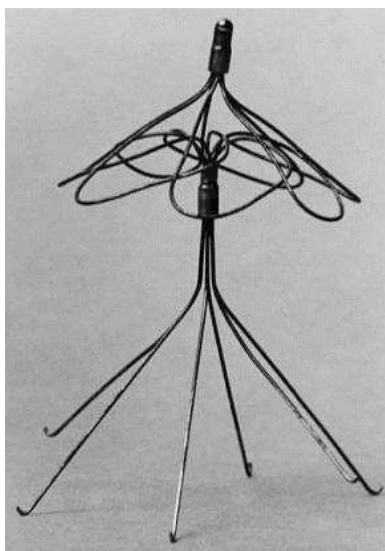
- biomedicinska industrija: najviše se koriste za implantate i proteze,
- aeronautika: za filtriranje štetnih frekvencija te smanjenje šuma,
- svemirska tehnika: za razvoj antena,
- izrada satova: umetanje opruge s prisjetljivosti oblika u mehanizam satova [17].

Što se tiče ostalih znanstvenih područja, istraživanjem ovih materijala otkrivena je i njihova sposobnost da raspršuju energiju kroz visokodeformacijske cikluse bez značajnih ostataka istezanja ili deformacije. Zbog takvih svojstava važnih za seizmičku zaštitu omogućena je njihova primjena kod građevinskih objekata [11].

### 2.5.1. Primjena u biomedicini

Biokompatibilnost je sposobnost materijala da ostane biološki neškodljiv za vrijeme svog prisustva i / ili zadaće u živom organizmu. Ovo je glavni faktor zbog čega se naprave izrađene od legure s prisjetljivosti oblika koriste u ljudskom organizmu. Biokompatibilni materijali ne proizvode alergijske reakcije u organizmu i ne oslobađaju ione u krvotok. Ni-Ti legure s prisjetljivosti oblika se najviše primjenjuju u ovu svrhu [30].

Prvi kardiovaskularni uređaj izrađen od legure s prisjetljivosti oblika je bio "Simon filter" (slika 24) koji je imao ulogu spriječiti začepljenje krvnih žila, odnosno za prevenciju od plućne embolije. Zadaća ovog uređaja je filtriranje krvnih ugrušaka koji prolaze krvotokom, a filter se uvodi u krvotok primjenom materijala s efektom prisjetljivosti oblika [30]. Na slici 25 prikazani su još neki primjeri primjene legura s prisjetljivosti oblika.



Slika 24. „Simon“ filter protiv stvaranja krvnih ugrušaka [30]



Slika 25. Primjeri primjene legura s prisjetljivosti oblika [31]

### 2.5.2. Primjena za aktuatore

Aktuatori su uređaji koji izvršavaju zadatak kao što je npr. pomicanje nekog objekta, zahvaljujući određenoj promjeni u okolini (temperaturi, tlaku, itd.). Aktuatori izrađeni od legure s prisjetljivosti oblika imaju zadaću da pojednostave i izvršavaju nove funkcije, poboljšaju ponašanje u primjeni, povećaju pouzdanost, smanje cijenu nabave materijala, smanje mehaničku kompleksnost, veličinu i masu. Glavna područja primjene su u automobilskoj i zrakoplovnoj industriji, sustavima za prigušavanje itd. [8].



U modernim automobilima se koristi više od 200 aktuatora za kontroliranje rada motora, reguliranje ponašanja prijenosa i ovjesa, za poboljšanje sigurnosti i komfora u vožnji. Konvencionalni elektromagnetski aktuatori za ovu svrhu nemaju optimalnu težinu, obujam i pouzdanost te stoga aktuatori izrađeni od legure s prisjetljivosti oblika predstavljaju izvrsnu zamjenu za njih jer su znatno lakši i kompaktniji. Aktuatori izrađeni od legure s prisjetljivosti oblika proizvode veću silu po jedinici volumena te podnose veća aktuatorska naprezanja. Osim toga, takvi aktuatori mogu funkcionirati i kao senzori i kao aktuatori istodobno. Međutim, njihova primjena je ograničena na mjestima gdje energetska učinkovitost i brzina nisu ključni čimbenici [8].

### 2.5.3. Primjena u stomatologiji

Efekt prisjetljivosti oblika se često iskorištava i u stomatologiji gdje se izrađuju zubne ogrlice od Ni-Ti legure, a prvu je razvio 1972. godine G. Andreasen. Pomoću efekta prisjetljivosti oblika se omogućuje djelovanje stalne pomične sile na zube, a krajnji rezultat su poravnani i ojačani zubi (slika 26) [8].



Slika 26. Zubni aparatić izrađen od legure s prisjetljivosti oblika [8]



### 3. EKSPERIMENTALNI DIO

#### 3.1.1. Taljenje i lijevanje Cu-Al-Mn-Zn legure pomoću laboratorijske vakuumske elektrolučne peći

Pretaljivanjem čistog bakra (99,99%), aluminijske (99,99%), mangana (99,8%) i cinka (99,8%), dobivena je legura Cu-Al-Mn-Zn, koja je analizirana u ovom diplomskom radu. Pritom je cilj bio proizvesti leguru s prisjetljivošću oblika kemijskog sastava 79Cu-13Al-5Mn-3Zn (mas.%). Za pretaljivanje čistih elemenata koristila se elektrolučna peć za taljenje koja je smještena na Metalurškom fakultetu, slika 27. Detaljniji izgled bakrene kokile s postavljenim odvagama čistih metala prikazan je slikom 28.

U elektrolučnim pećima se električna energija pretvara u toplinsku energiju u električnom luku. Temperatura luka iznosi oko 2000 °C. Prije taljenja, prostor unutar peći se vakuumira, a potom se plinom argonom stvara zaštitna inertna atmosfera. Postupak vakuumiranja se provodi 2 puta po 15 minuta, a nakon toga se uzorci tale. Pretaljivanje uzoraka je provedeno tri puta kako bi se legure što bolje izmješale te homogenizirao sastav. Vrijeme taljenja je iznosilo 2-3 minute. Na kraju procesa postupkom lijevanja proizvedeni su uzorci valjkastog oblika promjera 8 mm i duljine 15 mm, slika 29.



Slika 27. Fotografija laboratorijske vakuumske elektrolučne peći za taljenje i lijevanje uzoraka



Slika 28. Fotografija bakrenog kalupa prije taljenja s postavljenim čistim metalima za dobivanje Cu-Al-Mn-Zn legure



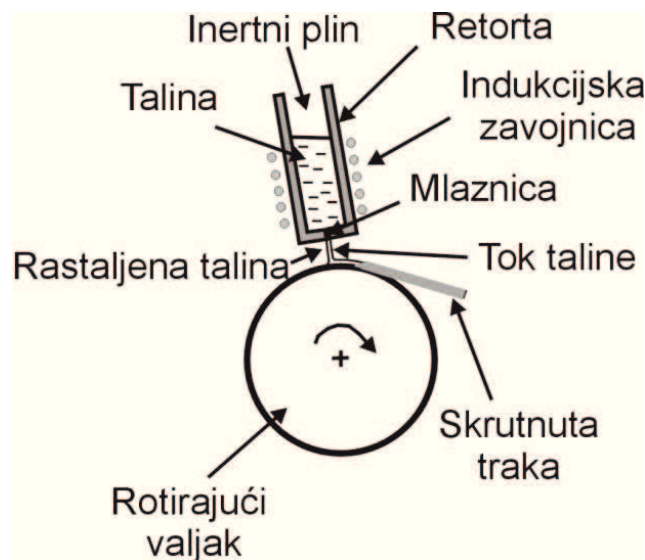
Slika 29. Fotografija uzoraka Cu-Al-Mn-Zn legure proizvedene lijevanjem u bakreni kalup

Na takav način proizvedeni uzorci su potom toplinski obrađeni i pripremljeni za analiziranje mikrostrukture na optičkom i pretražnom elektronskom mikroskopu, diferencijalno pretražnom kalorimetru te mjerenje mikrotvrdoće.

### 3.1.2. Taljenje i lijevanje Cu-Al-Mn-Zn legure postupkom brzog skrućivanja

Prije lijevanja trake Cu-Al-Mn-Zn, provedeno je pretaljivanje čistog bakra (99,9%), aluminija (99,5%) i mangana (99,8%) indukcijskim taljenjem u grafitnoj retorti. Navedenim indukcijskim taljenjem proizveden je ingot ( $\phi$  45x55 mm i 684 g težine), koji je korišten kao ulazni materijal za „melt spinning“ postupak. Dobivena je legura kemijskog sastava Cu-11,1 Al-8,5 Mn-3,2 Zn (mas.%).

Pojam „melt-spinning“ označava različite tehnike, kod kojih fini mlaz taline skrućuje u hlađenom plinu, tekućini ili na čvrstoj podlozi za proizvodnju tankih traka, žice i/ili vlakana (slika 30). Najkorištenija metoda za proizvodnju brzo skrutnutih traka je „Free Jet Melt Spinning“ (također poznata kao „Chill Block Melt Spinning – CBMS“). Kod navedene metode talina kroz rasprskivač dolazi na površinu rotirajućeg valjka gdje skrućuje. Širina traka može biti šira nego što je mlaznica, a debljina trake uobičajeno iznosi od 10 do 100  $\mu$ m. Karakteristične brzine hlađenja su 105 – 107 K/s [9].

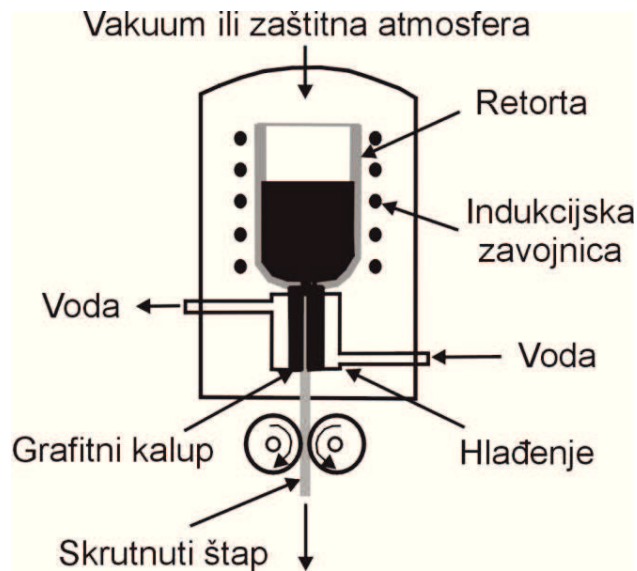


Slika 30. Shematski prikaz proizvedene Cu-Al-Mn-Zn trake pomoću „melt spinner-a“ [9]

### 3.1.3. Vertikalno kontinuirano lijevanje Cu-Al-Mn-Zn legure

Taljenje i lijevanje Cu-Al-Mn-Zn legure kemijskog sastava Cu-11Al-3,4Mn-3,2Zn (mas.%) provedeno je vertikalnim kontinuiranim lijevanjem, u vakuum indukcijskoj peći u zaštitnoj atmosferi argona na Strojarskom fakultetu Sveučilišta u Mariboru, slika 31.

Peć za taljenje spojena je na uređaj za vertikalno kontinuirano lijevanje. Cijeli se postupak (taljenje i lijevanje) provodi u zaštitnoj atmosferi. Shematski prikaz tehnologije vertikalnog kontinuiranog lijevanja Cu-Al-Mn-Zn legure prikazan je na slici 31. Legura skrućuje u kristalizatoru hlađenom vodom te štap određenog promjera izlazi između valjaka koji se okreću u smjeru istjecanja taline. Postupak kontinuiranog lijevanja legure u obliku štapa promjera 8 mm može se smatrati postupkom brzog skrućivanja koji ima značajan utjecaj na svojstva dobivene legure. Taljenje je provedeno pri temperaturi 1230 °C, a lijevanje brzinom 295 mm/min.



Slika 31. Shematski prikaz vertikalnog kontinuiranog lijevanja Cu-Al-Mn-Zn legure [15]

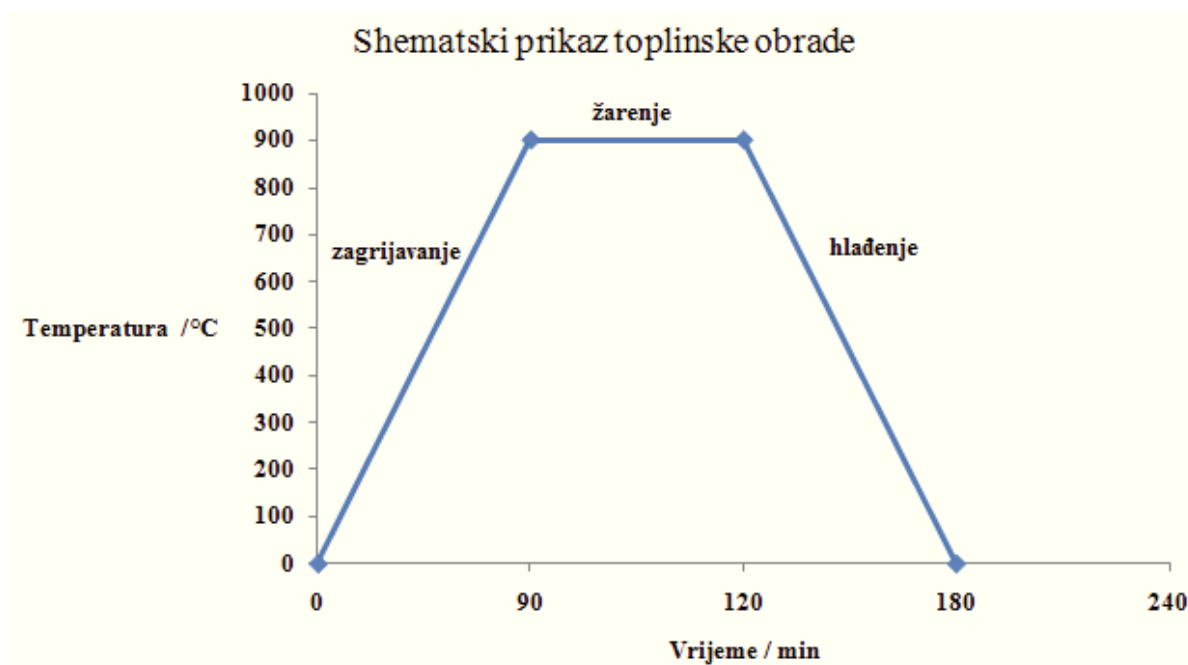
### 3.2. Toplinska obrada

Nakon pretaljivanja i lijevanja, provedena je toplinska obrada Cu-Al-Mn-Zn legure. Toplinska obrada se sastojala od žarenja u elektrotopnoj komornoj peći, slika 32. Peć se u početku zagrijavala oko 4 sata kako bi postigla temperaturu 900 °C na kojoj su uzorci zadržani 30 minuta, a potom je uslijedilo hlađenje u vodi. Shematski prikaz provedenog postupka toplinske obrade prikazan je na slici 33.





Slika 32. Fotografija elektrootporne komorne peći za žarenje



Slika 33. Shematski prikaz provedenog postupka toplinske obrade Cu-Al-Mn-Zn legure

### 3.3. Metalografska priprema

Rezanje uzoraka na odgovarajuću duljinu prvi je korak metalografske pripreme uzoraka, a provedeno je pomoću uređaja "Buehler Isomet", slika 34.



Slika 34. Fotografija uređaja za rezanje uzoraka "Buehler Isomet"

Nakon što su uzorci odrezani, uslijedilo je vruće prešanje, tj. ulaganje uzoraka u vodljivu masu KonductoMet na uređaju SimpliMet 1000 proizvođača Buehler, slika 35, kako bi se uzorci mogli metalografski pripremiti za ispitivanje na optičkom i pretražnom elektronskom mikroskopu. Prije izvođenja samog procesa ulaganja uzoraka, na kontrolnoj ploči postavljamo parametre za tlak, temperaturu te vrijeme zagrijavanja i hlađenja. Postupak se izvodi pri visokoj temperaturi i visokom tlaku. Ciklus se sastoji od predgrijavanja, zagrijavanja (150 s) i hlađenja (180 s), a tlak iznosi 250 bara.



Slika 35. Fotografija uređaja Buehler Simplimet 1000 za vruće prešanje uzoraka u vodljivu masu

Zadnji korak metalografske pripreme je brušenje i poliranje uzoraka, a postupak se izvodio na uređaju "Phoenix Beta", proizvođača Buehler, slika 36. Uzorci su brušeni papirima gradacije od 240 do 1200, pri 100 okr/minuti i opterećenju od 20 N u trajanju 3 minute. Tijekom brušenja uzorci su hlađeni vodom.

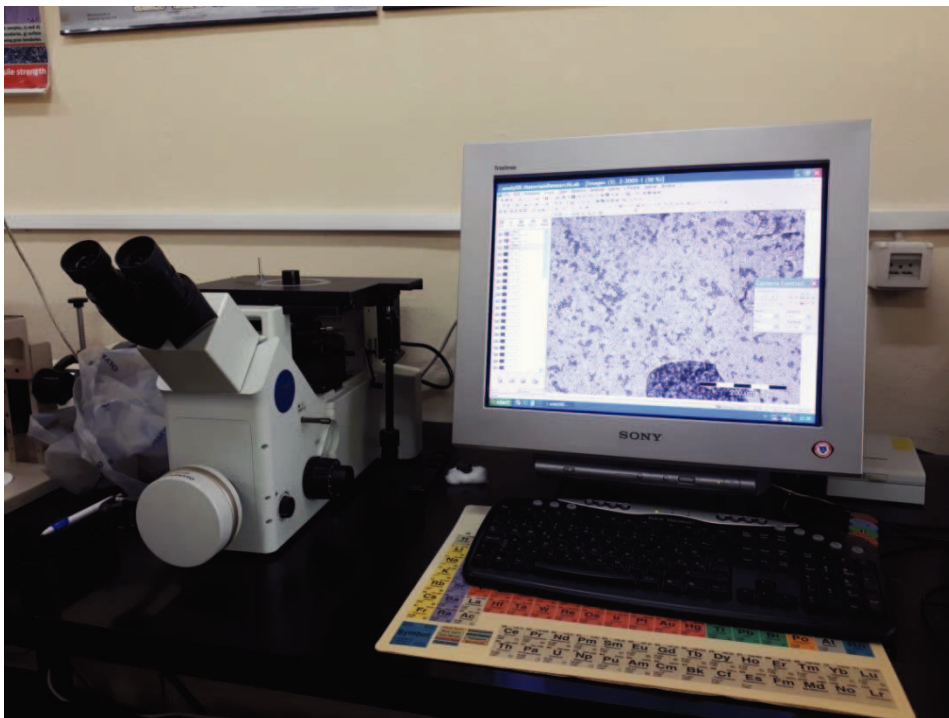


Slika 36. Fotografija uređaja za brušenje i poliranje "Buehler Phoenix Beta"

Kod poliranja uzoraka kao podloga se koristila tkanina ("file"), a postupak je trajao 5 min. Za poliranje se koristila emulzija vode i  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (glinice). Poslije toga je provedeno nagrizanje u otopini 96 mL metanola + 20 mL HCl + 5 g  $\text{FeCl}_3$ , kako bi se mikrostruktura nakon poliranja učinila vidljivom. Nakon poliranja uzorci su najprije isprani pod mlazom vode, zatim u alkoholu, a potom osušeni u struji toplog zraka.

### 3.4. Optička i pretražna elektronska mikroskopija

Optička mikroskopija je metoda kojom se povezuju analitički podaci dobiveni pomoću drugih tehnika za fizikalno - kemijsku karakterizaciju spojeva ili se njom objašnjavaju uočene promjene kristalnog oblika. Optički mikroskop omogućava proučavanje faza koje nastaju prilikom skrućivanja, granice faza, fizikalne nečistoća i greške mikrostrukture itd. Za dobivanje slike koristi se vidljiva svjetlost i sustav leća. Ispitivanja se izvode pomoću mikroskopa koji radi na principu odbijanja svjetlosti s površine [32]. Ispitivanje Cu-Al-Mn-Zn legure provedeno je na optičkom mikroskopu GX51 s digitalnom kamerom Olympus DP70, slika 37. Dobivene su mikrografije na dvije različite pozicije (1 - sredina, 2 - rub) svakog ispitivanog uzorka pri povećanjima od 50, 100, 200 i 500x.



Slika 37. Fotografija optičkog mikroskopa Olympus GX51 s digitalnom kamerom Olympus DP70

Nakon optičke, uslijedila je pretražna elektronska mikroskopija koja je provedena na mikroskopu Tescan Vega 5136 MM opremljenom s energetsko disperzijskim spektrometrom, slika 38.





Slika 38. Fotografija pretražnog elektronskog mikroskopa Tescan VEGA 5136 MM

Pretražna elektronska mikroskopija je istraživačka metoda koja omogućava ispitivanje površine različitih materijala (metala, polimera, kompozita, stakla i sl.). Razlika u odnosu na optički mikroskop je da umjesto svjetlosti, na ispitivani objekt pada snop elektrona. Elektroni se raspršuju iz izvora (katode) te padaju na elektronske leće koje služe za usmjeravanje elektrona na površinu uzorka. Komora elektronskog mikroskopa radi pod niskim ili visokim vakuumom. Snop elektrona pobuđuje elektrone u uzorku. Energije proizašlih elektrona iz uzorka se skupljaju, te se mjere specijalnim detektorima. Na kraju se pomoću mikroprocesora stvara slika na računalu [32].

Pretražni elektronski mikroskop koristi nekoliko tipova detektora:

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

Elektron iz elektronskog snopa mikroskopa se može odbiti prilikom sudara s atomskom jezgrom atoma koji gradi uzorak. Takve odbijene elektrone nazivamo elektronima povratnog raspršenja ili BSE. BSE detektor se koristi za proučavanje razlika u kemijskom sastavu uzorka.

Kada se u trenutku sudara elektrona iz snopa i uzorka izbije elektron iz elektronskog omotača atoma, takve elektrone nazivamo sekundarnim elektronima ili SE. Takav detektor prikazuje površinu uzorka u velikoj rezoluciji pa je pogodan za proučavanje morfologije [32].

Prilikom izbijanja elektrona iz elektronskog omotača ostaje prazno mjesto koje se potom popuni elektronom iz druge elektronske ljuske više energije. Skokom elektrona emitira se jedan kvant energije ili X-zraka. Energija nastalog zračenja je karakteristična za svaki kemijski element i takvu vrstu zračenja detektira energijsko disperzijski spektrometar ili EDS. Koristi se za određivanje kemijskog sastava uzorka. Najveća prednost SEM mikroskopa je rezolucija, dok je najveći nedostatak taj da uzorak mora biti krutog agregatnog stanja te da moraju stati u mikroskopsku komoru [32]. Ispitivanje Cu-Al-Mn-Zn legure provedeno je na pretražnoj elektronskom mikroskopu Tescan VEGA 5136 MM, slika 38. Dobivene su mikrografije na dvije različite pozicije (1 - sredina, 2 - rub) svakog ispitivanog uzorka pri povećanjima od 100 do 2000x, uz prosječni kemijski sastav legura primjenom energetske disperzijske spektrometrije.

### 3.5. Diferencijalno pretražna kalorimetrija

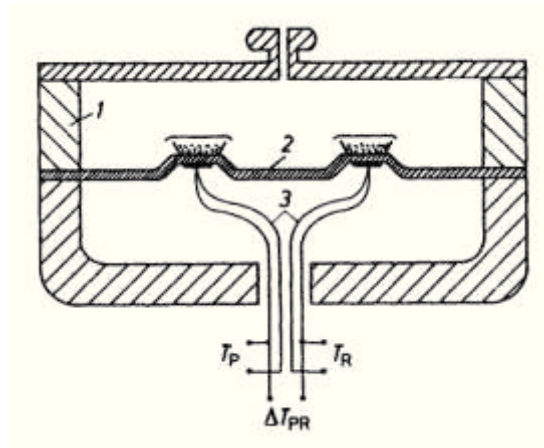
Diferencijalno pretražna kalorimetrija (DSC) je tehnika toplinske analize koja se najčešće upotrebljava, a njome se mjeri razlika toplinskog toka između ispitivanog i referentnog materijala tijekom izlaganja materijala kontroliranom temperaturnom programu i atmosferi. Služi za određivanje promjene toplinskog toka koji nastaje uslijed faznih transformacija u materijalima. Pruža mogućnost određivanja parametara kao što su temperature promjena kristalne strukture, temperature i topline faznih prijelaza, mehanizmi skrućivanja legura, specifični toplinski kapacitet, kinetika reakcija i dr [32].

Toplinska analiza je provedena na uređaju NETZSCH STA Jupiter 449 F1, slika 39, koji ima mogućnost analize samo iznad sobne temperature. Analiza je provedena od sobne temperature do 900 °C.



Slika 39. Fotografija uređaja NETZSCH STA Jupiter 449 F1 za DSC toplinsku analizu

Kod DSC uređaja s toplinskim tokom, referentni i ispitivani uzorak zagrijavaju se zajedničkim grijačem te se toplina prenosi vodljivim diskom do oba materijala. Razlika temperature koja nastaje tijekom transformacije proporcionalna je toplinskom toku. Slika 40 prikazuje mjernu ćeliju DSC instrumenta koji radi na principu toplinskog toka.



Slika 40. Shematski prikaz ćelije DSC instrumenta baziranog na principu toplinskog toka: 1 – peć, 2 – postolje za posudice s ispitivanim i referentnim uzorkom, 3 – termoparovi,  $T_P$  – temperatura ispitivanog uzorka,  $T_R$  – temperatura referentnog uzorka,  $\Delta T_{PR}$  – razlika temperatura ispitivanog i referentnog uzorka [15]

### 3.6. Mjerenje mikrotvrdoće

Ispitivanje tvrdoće jedna je od najkorištenijih metoda za ispitivanje materijala. Pojam tvrdoće se može okarakterizirati kao otpornost materijala prema prodiranju drugog stranog materijala u njegovu površinu. Mjerenje tvrdoće se može odrediti pomoću nekoliko metoda, a najčešće su to Vickersova, Brinellova i Rockwellova [9].

Za određivanje mikrotvrdoće uzoraka Cu-Al-Mn-Zn legure koristila se Vickersova metoda, a provedena je na mikrotvrdomjeru Leica VMHT, slika 41. Kod navedene metode mjerenja koristi se penetrator s dijamantnim utiskivačem u obliku pravilne četverostrane piramide i vršnog kuta od  $136^\circ$ . Mjerenje mikrotvrdoće je provedeno na uzorku Cu-Al-Mn-Zn legure proizvedene u vakuumskoj elektrolučnoj peći i postupkom vertikalnog kontinuiranog lijevanja (VKL).

Postupak mjerenja mikrotvrdoće započinje tako da se uzorak najprije postavlja u nosač te se promatra površina uzorka pod povećanjem kako bi se pronašlo najpovoljnije mjesto za utiskivanje piramide u uzorak (ispitivanje mikrotvrdoće). Zatim se iznad površine uzorka postavlja penetrator s dijamantnim utiskivačem. Vrijeme trajanja utiskivanja bilo je 10 sekundi, dok je sila koja je djelovala na ispitivani uzorak iznosila 9,81 N. Završni dio mjerenje je promatranje otiska na površini te mjerenje dijagonale otiska iz koje se potom određuje mikrotvrdoća po Vickersu ( $HV_{10}$ ).



a)

b)

Slika 41. Fotografije mikrotvrdomjera Leica VMHT

Prednosti metode po Vickersu su da je tvrdoća neovisna o primjenjenoj sili, moguće je mjeriti tvrdoću i najtvrdih materijala, vrlo tankih uzoraka te čak i tvrdoću pojedinih zrna (kristala) primjenom male sile. Također, otisak je vrlo mali, pa ne oštećuje površinu, što je važno pri mjerenju tvrdoće gotovih proizvoda. Nedostatak ove metode je da je potrebna kvalitetna priprema površine uzorka na kojoj se obavlja mjerenje.

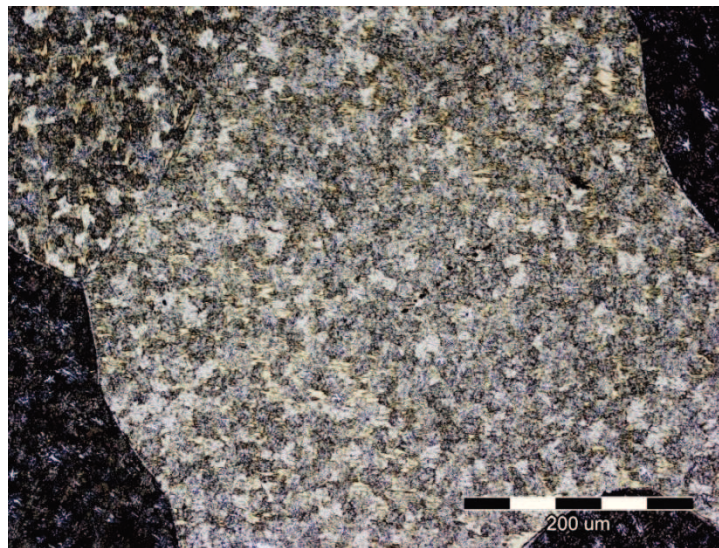


## 4. REZULTATI I RASPRAVA

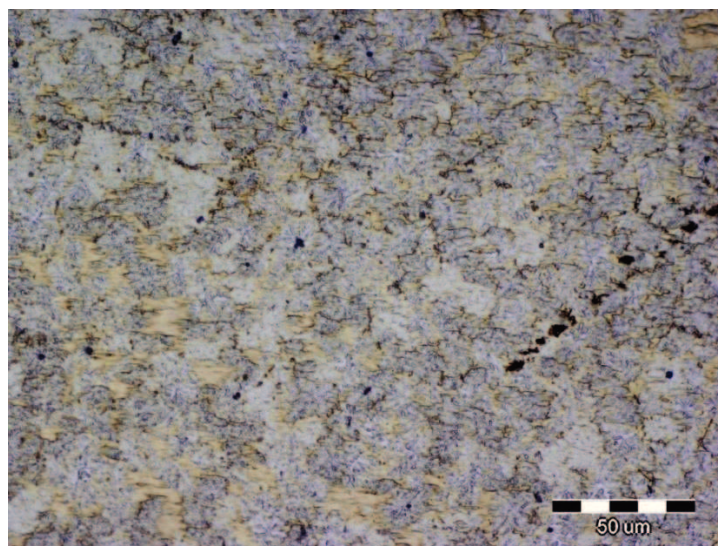
### 4.1. Mikrostrukturalna karakterizacija Cu-Al-Mn-Zn legure proizvedene u laboratorijskoj vakuumskoj elektrolučnoj peći

#### 4.1.1. Lijevano stanje

Na slici 42 prikazane su metalografske snimke mikrostrukture Cu-Al-Mn-Zn legure proizvedene u laboratorijskoj vakuumskoj elektrolučnoj peći u lijevanom stanju pri različitim povećanjima. Na dobivenim metalografskim snimkama Cu-Al-Mn-Zn legure nije vidljiva martenzitna mikrostruktura, već jednofazna krupnozrnata mikrostruktura s jasno vidljivim granicama zrna.



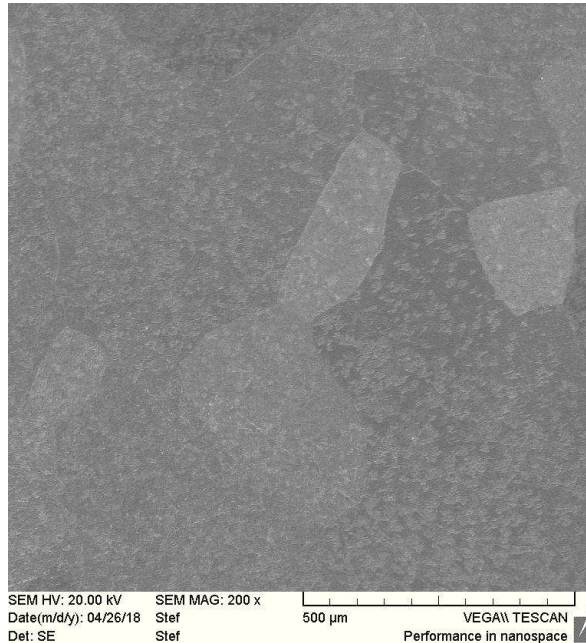
a)



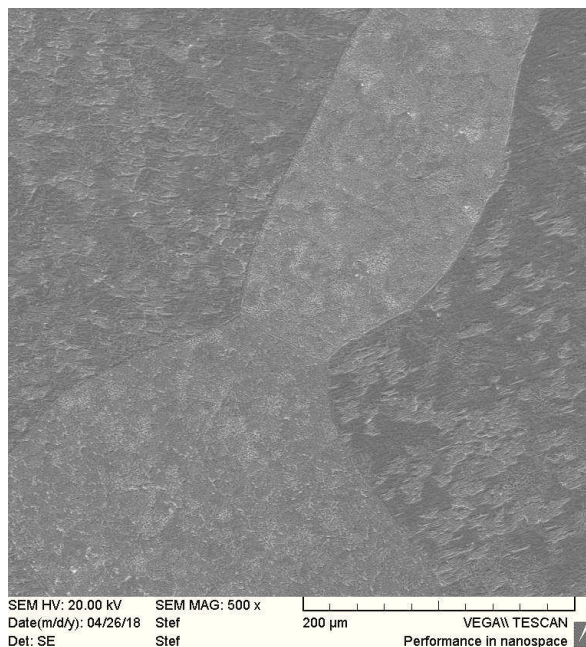
b)

Slika 42. Optičke mikrografije Cu-Al-Mn-Zn legure proizvedene u laboratorijskoj vakuumskoj elektrolučnoj peći; lijevano stanje; povećanje 200x (a) i 500x (b)

Nakon što je provedena analiza optičkim mikroskopom, uslijedila je detaljnija analiza mikrostrukture i kemijskog sastava legure pomoću pretražne elektronske mikroskopije. Na slici 43 prikazane su SEM snimke mikrostrukture Cu-Al-Mn-Zn legure dobivene u laboratorijskoj vakuumskoj peći. SEM analizom je potvrđena prisutnost krupnozrnate jednofazne mikrostrukture s vidljivim granicama zrna. Slikom 44 i tablicom 8 prikazani su rezultati EDS analize navedene legure.

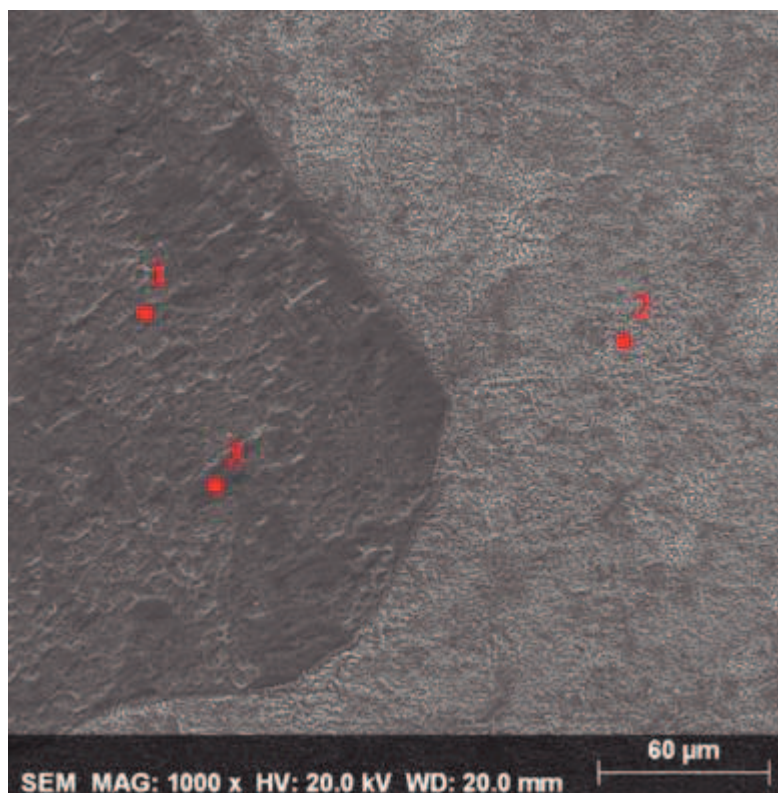


a)

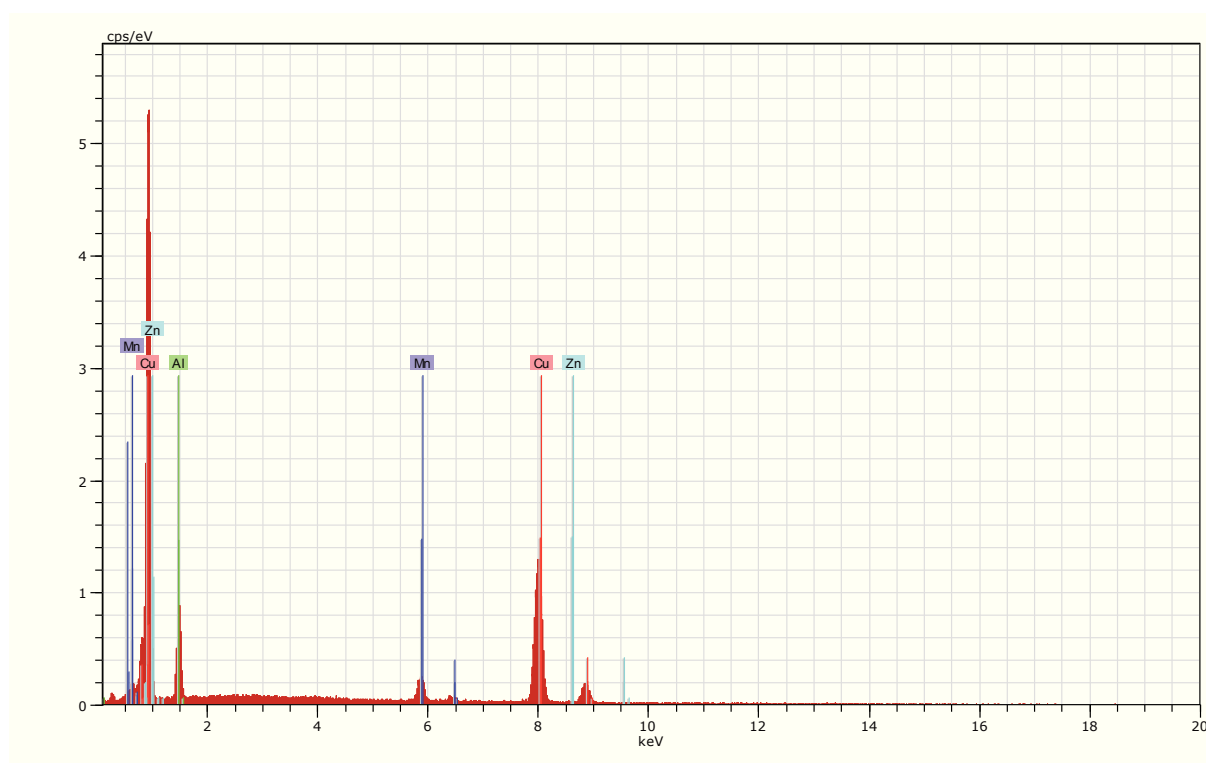


b)

Slika 43. SEM mikrografije Cu-Al-Mn-Zn legure proizvedene u laboratorijskoj vakuumskoj elektrolučnoj peći; lijevano stanje; povećanje 200x (a) i 500x (b)



a)



b)

Slika 44. SEM mikrografija (a) i energetska disperzijski spektar (b) Cu-Al-Mn-Zn legure proizvedene u laboratorijskoj vakuumskoj elektrolyčnoj peći; lijevano stanje, pozicija 1



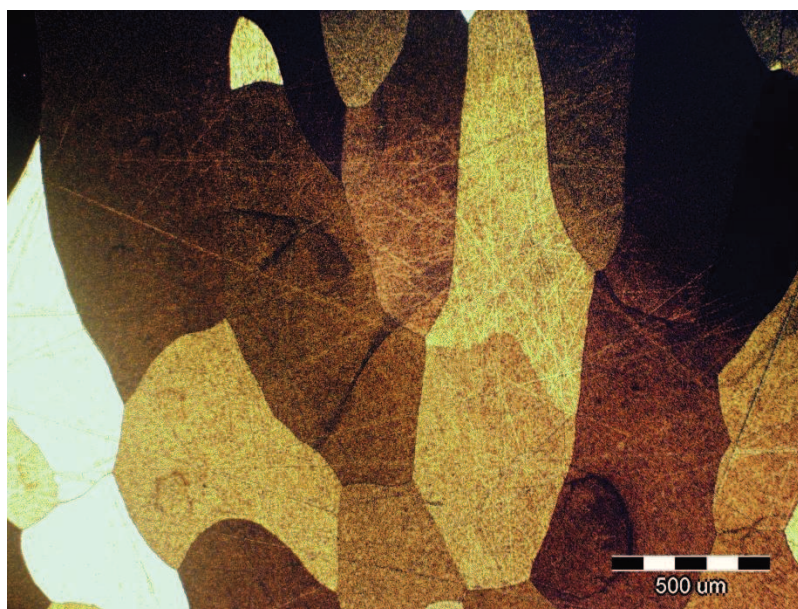
Tablica 8. Rezultati EDS analize Cu-Al-Mn-Zn legure proizvedene u laboratorijskoj vakuumskoj elektrolučnoj peći; lijevano stanje

| Pozicija | Kemijski sastav, mas.% |       |      |      |
|----------|------------------------|-------|------|------|
|          | Cu                     | Al    | Mn   | Zn   |
| 1        | 81,60                  | 10,71 | 5,62 | 2,07 |
| 2        | 83,45                  | 8,27  | 5,54 | 2,74 |
| 3        | 82,57                  | 10,24 | 5,06 | 2,13 |

EDS analiza lijevanog stanja legure Cu-Al-Mn-Zn dobivene pomoću laboratorijske vakuumske peći pokazala je da je udio Cu između 81,6-83,45 mas.%, udio Al 8,27-10,71 mas.%, udio Mn 5,06-5,62 mas.% i udio Zn 2,09-2,74 mas.%. Može se zamijetiti da je postignut nešto niži udio Al i Zn od planiranog, što je za posljedicu moglo imati izostanak  $\beta$ -faze u mikrostrukturi i prisutnost samo  $\alpha$ -faze.

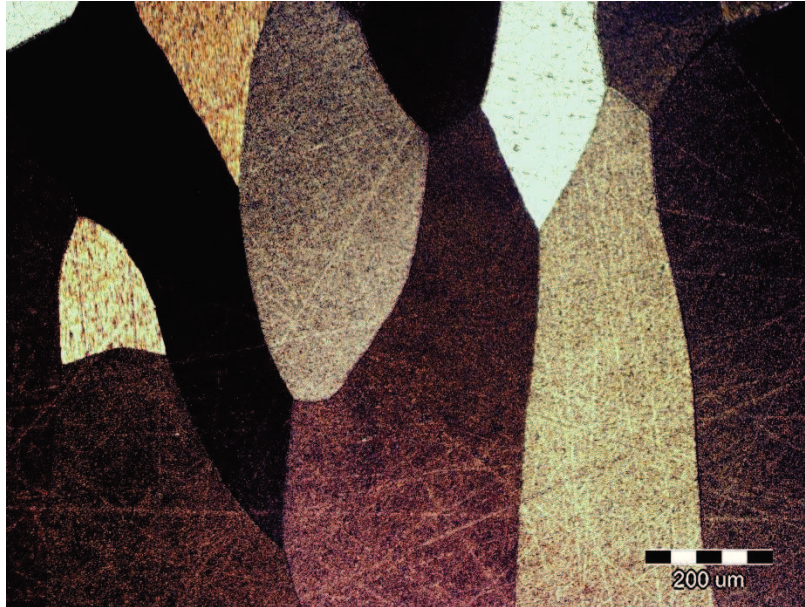
#### 4.1.2. Kaljeno stanje

Na slici 45 prikazane su optičke mikrografije Cu-Al-Mn-Zn legure dobivene pomoću laboratorijske vakuumske elektrolučne peći u toplinski obrađenom (kaljenom) stanju (900 °C, 30 min, hlađenje u vodi). Iz slike 45 je vidljivo kako je nakon toplinske obrade mikrostruktura i dalje ostala s jasno vidljivim granicama zrna. Došlo je do određenog smanjenja veličine zrna, ali je i dalje krupnozrnata mikrostruktura. Budući da u kaljenom stanju nije zamijećena prisutnost martenzita, SEM analizom je potvrđena pretpostavka da se mikrostruktura prije kaljenja sastojala samo od  $\alpha$ -faze. Poznato je da martenzit nastaje iz  $\beta$ -faze, tako da je u ovom slučaju izostala martenzitna transformacija.



a)

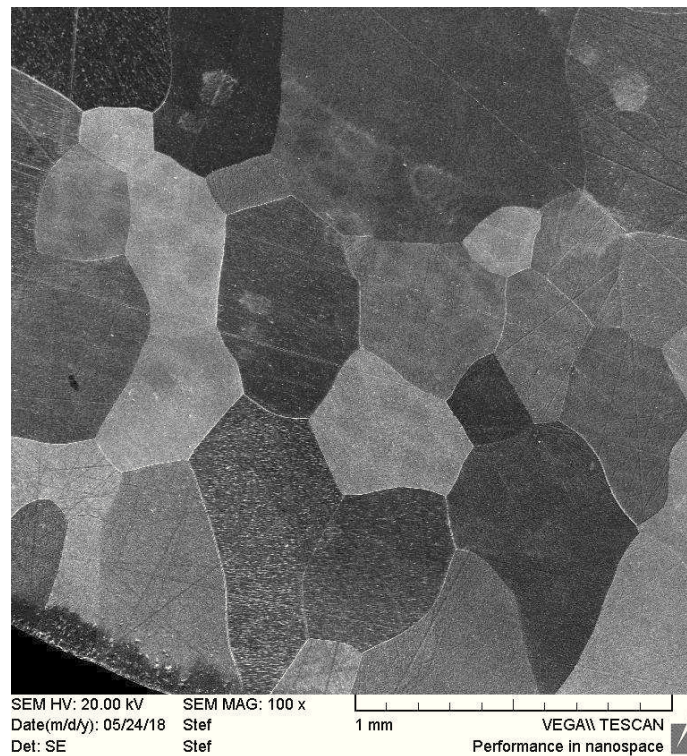




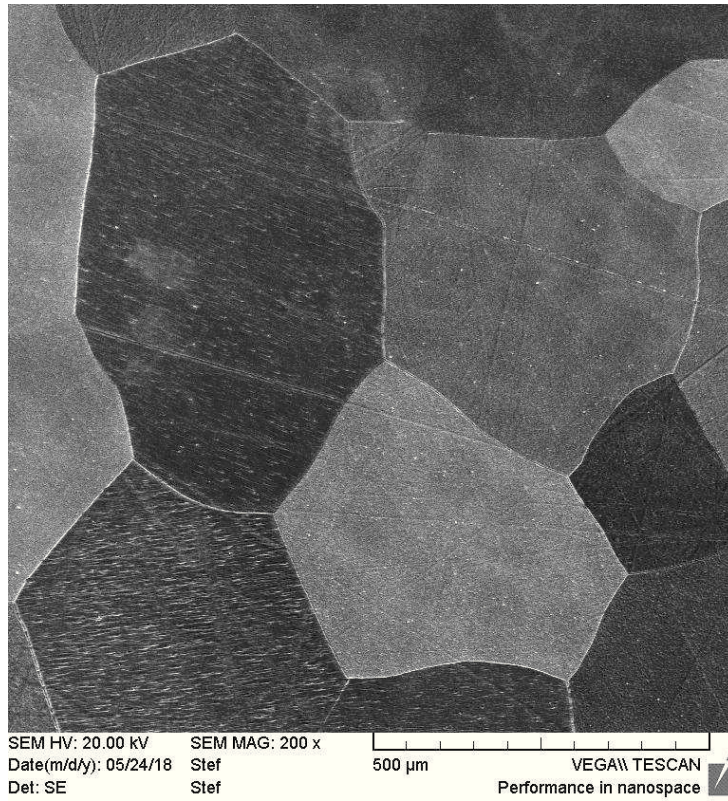
b)

Slika 45. Optičke mikrografije Cu-Al-Mn-Zn legure proizvedene u laboratorijskoj vakuumskoj elektrolučnoj peći; kaljeno stanje; povećanje 50x (a) i 100x (b)

Na slici 46 prikazane su SEM mikrografije kaljenog stanja Cu-Al-Mn-Zn legure proizvedene u laboratorijskoj vakuumskoj elektrolučnoj peći. Provedena SEM analiza je potvrdila prisutnost jednofazne mikrostrukture u leguri uz smanjenje veličine zrna. Slikom 47 i tablicom 9 prikazani su rezultati EDS analize.

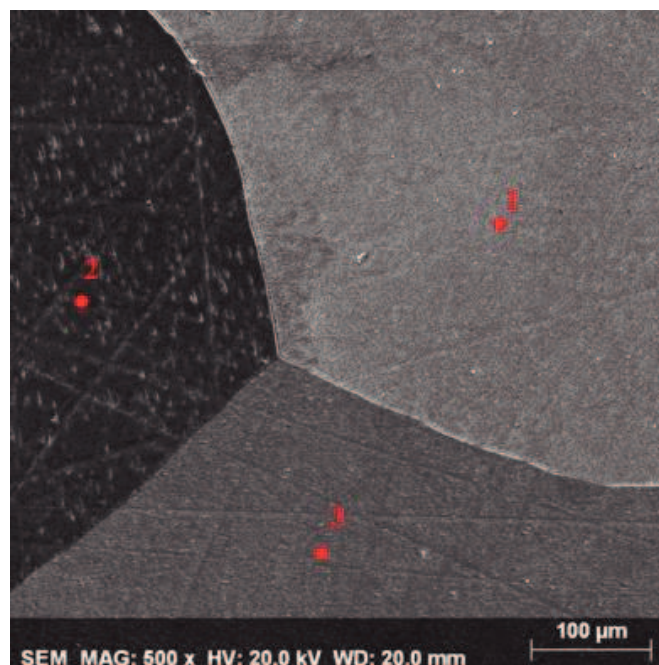


a)

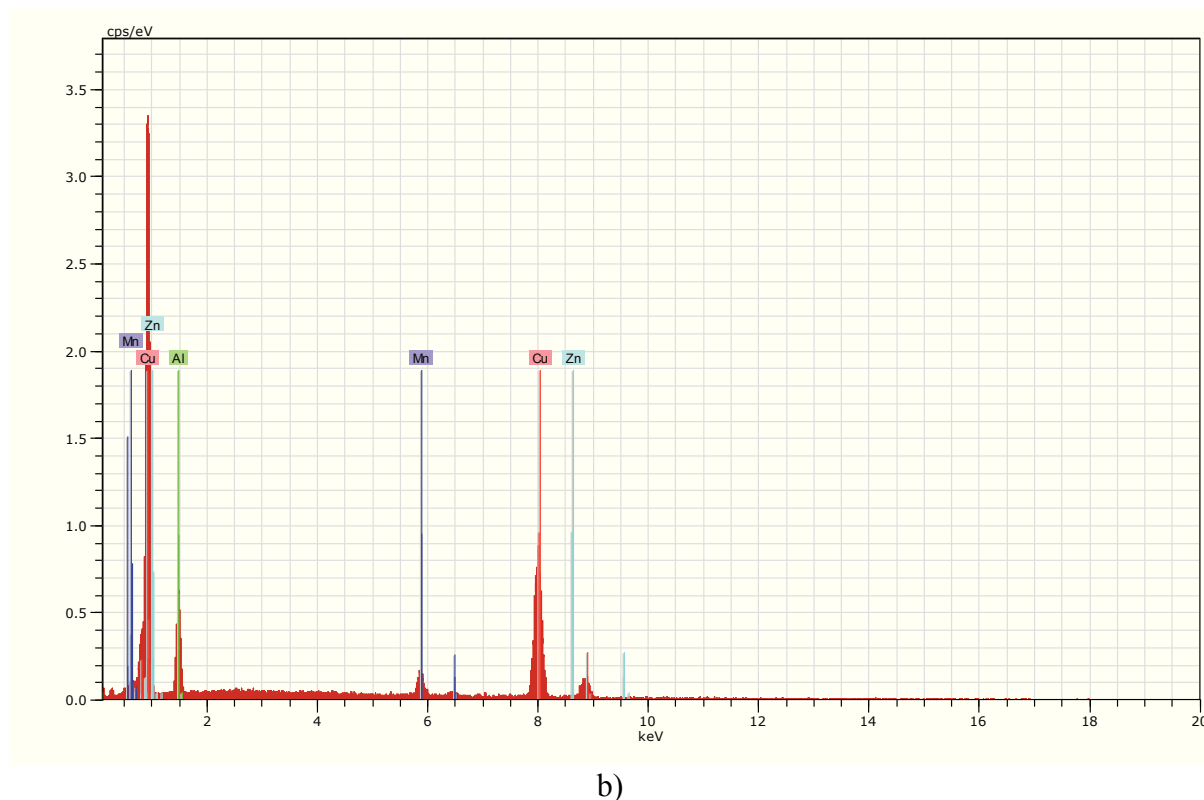


b)

Slika 46. SEM mikrografije Cu-Al-Mn-Zn legure proizvedene u laboratorijskoj vakuumskoj elektrolyčnoj peći; kaljeno stanje; povećanje 100x (a) i 200x (b)



a)



Slika 47. SEM mikrografija (a) i energetska disperzijski spektar (b) Cu-Al-Mn-Zn legure proizvedene u laboratorijskoj vakuumskoj elektrolučnoj peći; kaljeno stanje, pozicija 1

Tablica 9. Rezultati EDS analize Cu-Al-Mn-Zn legure proizvedene u laboratorijskoj vakuumskoj elektrolučnoj peći; kaljeno stanje

| Pozicija | Kemijski sastav, mas. % |       |      |      |
|----------|-------------------------|-------|------|------|
|          | Cu                      | Al    | Mn   | Zn   |
| 1        | 81,32                   | 11,33 | 5,06 | 2,28 |
| 2        | 81,49                   | 10,62 | 5,18 | 2,71 |
| 3        | 81,80                   | 10,59 | 5,17 | 2,44 |

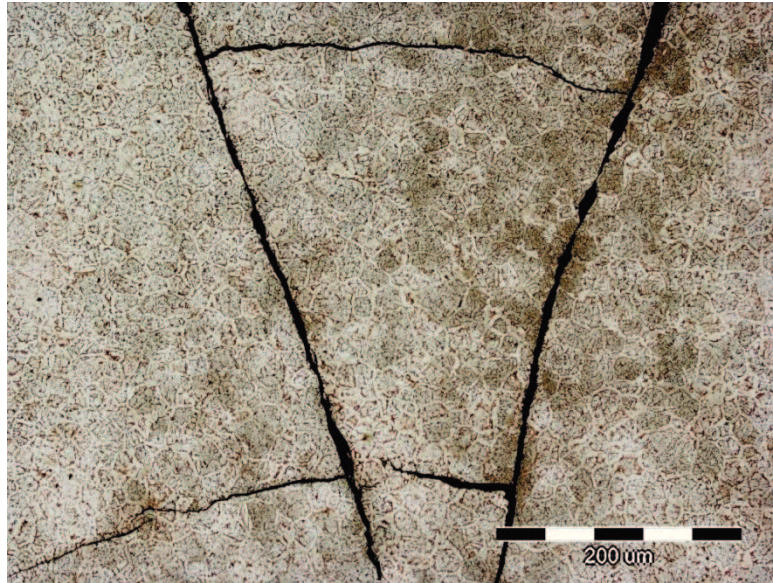
Rezultati EDS analize kemijskog sastava kaljenog stanja Cu-Al-Mn-Zn legure proizvedene u laboratorijskoj vakuumskoj elektrolučnoj peći prikazani su u tablici 9. U odnosu na lijevano stanje, kemijski sastav je ujednačeniji u kaljenom stanju te se može zamijetiti da je došlo do određene homogenizacije sastava. Analizom dobivenih rezultata može se zamijetiti da je udio Cu 81,32-81,80 mas.%, udio Al od 10,62-11,33 mas.%, udio Mn 5,06-5,18 mas.% te udio Zn 2,28-2,71 mas.%.



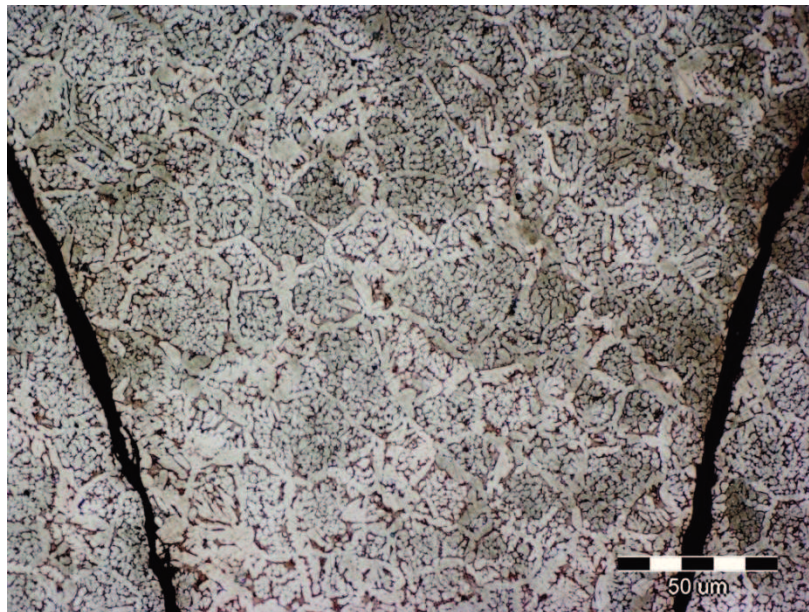
## 4.2. Mikrostrukturna karakterizacija Cu-Al-Mn-Zn legure proizvedene postupkom brzog skrućivanja

### 4.2.1. Lijevano stanje

Na slici 48 vidljive su optičke mikrografije Cu-Al-Mn-Zn legure proizvedene postupkom brzog skrućivanja u lijevanom stanju pri različitim povećanjima. Iz slike 48 vidljive su pukotine nastale na traci. Spomenute pukotine su nastale jer je traka bila izrazito krhka i bez vidljivog efekta prisjetljivosti oblika (nije se mogla deformirati i/ili zagrijavanjem vratiti u prvobitni oblik).



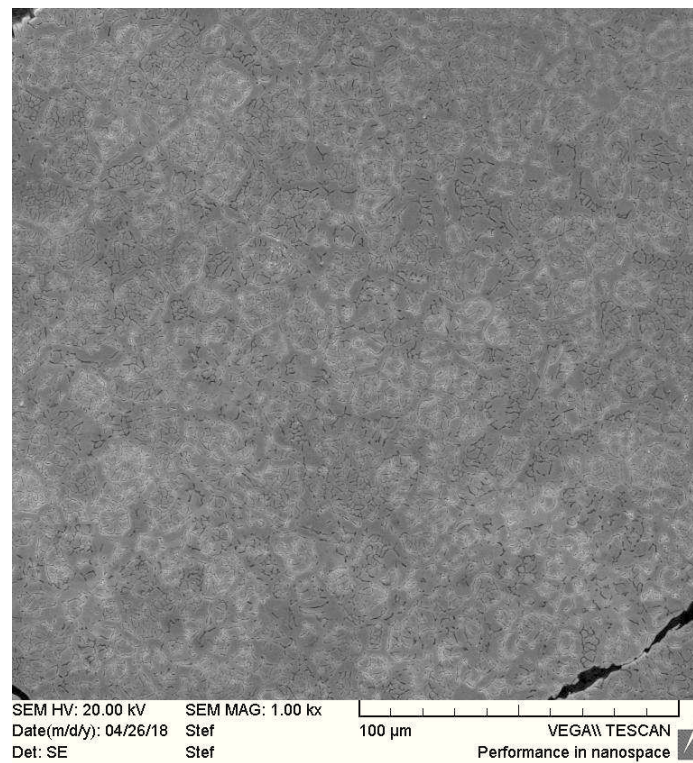
a)



b)

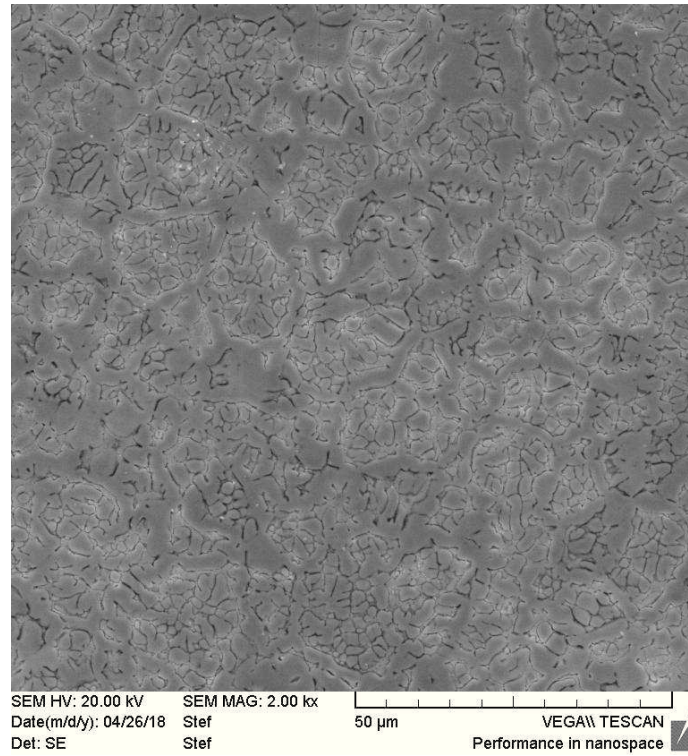
Slika 48. Optičke mikrografije Cu-Al-Mn-Zn legure proizvedene postupkom brzog skrućivanja; lijevano stanje; povećanje 200x (a) i 500x (b)

Slika 49 prikazuje SEM mikrografije Cu-Al-Mn-Zn legure dobivene postupkom brzog skrućivanja pri različitim povećanjima. Iz dobivenih mikrografija pri povećanjima 1000x i 2000x ne mogu se jasno vidjeti granice zrna (slika 49). Tek pri većim povećanjima (iznad 3000x) uočavaju se jasne granice zrna (slika 50). Slikom 50 i tablicom 10 prikazani su rezultati EDS analize provedene na brzo skrutnoj traci Cu-Al-Mn-Zn legure u lijevanom stanju. Detaljnijom analizom optičkih i SEM mikrografija može se primjetiti da je i tijekom proizvodnje Cu-Al-Mn-Zn legure postupkom brzog skrućivanja nastala jednofazna mikrostruktura (najvjerojatnije se radi o  $\alpha$ -fazi).



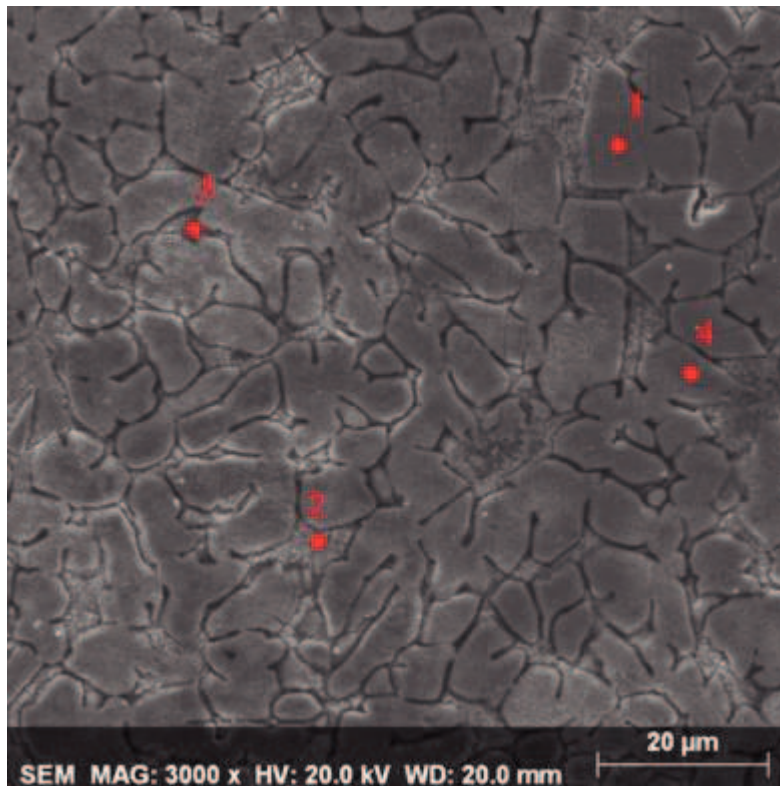
a)



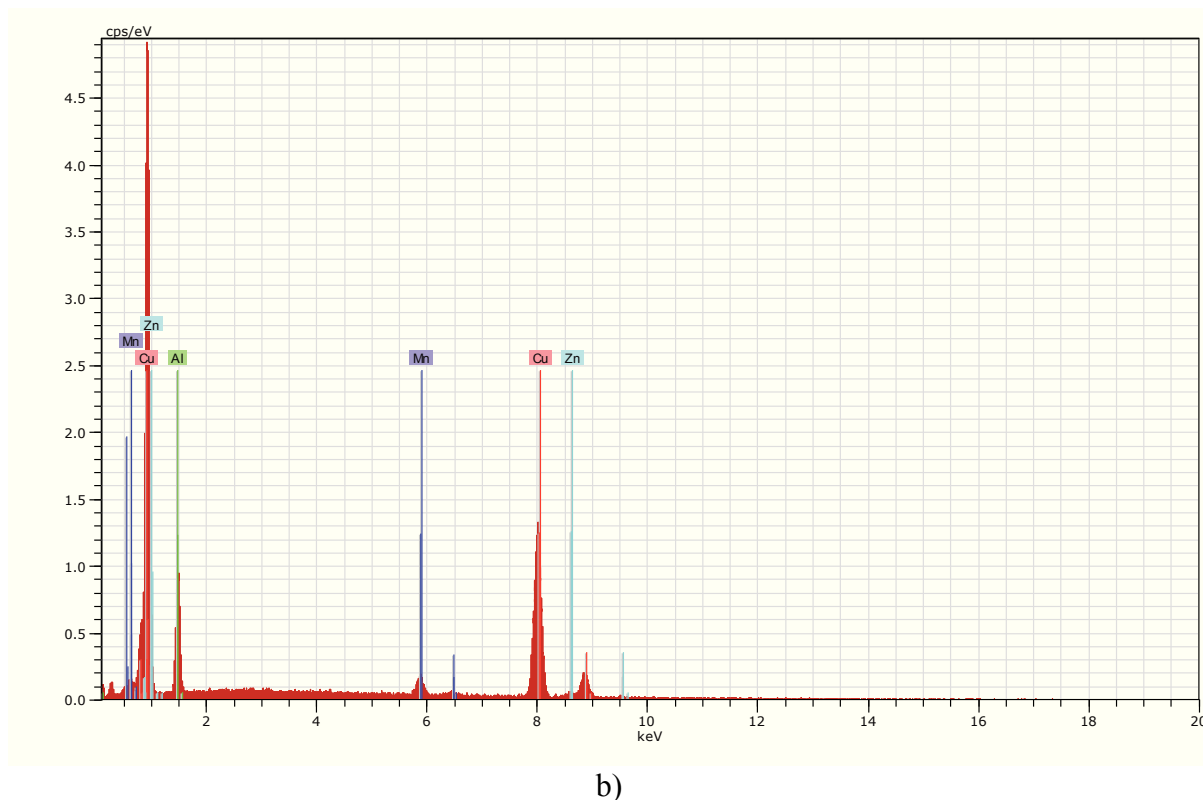


b)

Slika 49. SEM mikrografije Cu-Al-Mn-Zn legure proizvedene postupkom brzog skrućivanja; lijevano stanje; povećanje 1000x (a) i 2000x (b)



a)



Slika 50. SEM mikrografija (a) i energetske disperzijski spektar (b) Cu-Al-Mn-Zn legure proizvedene postupkom brzog skrućivanja; lijevano stanje, pozicija 1

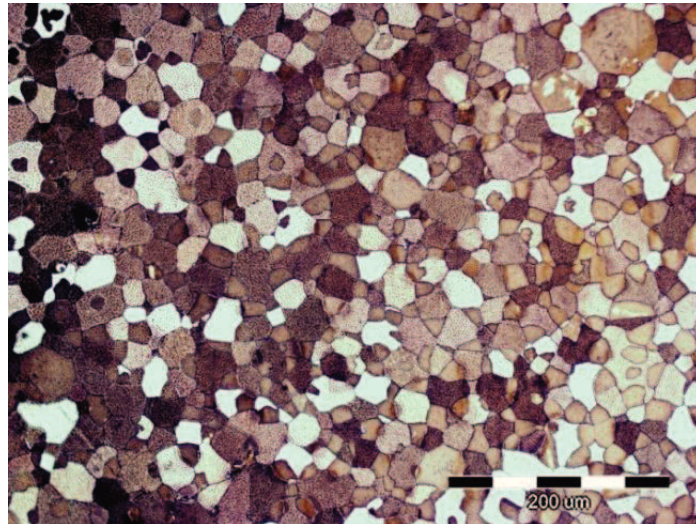
Tablica 10. Rezultati EDS analize Cu-Al-Mn-Zn legure proizvedene postupkom brzog skrućivanja; lijevano stanje

| Pozicija | Kemijski sastav, mas. % |       |       |      |
|----------|-------------------------|-------|-------|------|
|          | Cu                      | Al    | Mn    | Zn   |
| 1        | 79,62                   | 12,02 | 3,92  | 4,44 |
| 2        | 74,73                   | 7,21  | 14,17 | 3,89 |
| 3        | 82,47                   | 9,51  | 3,73  | 4,30 |
| 4        | 79,74                   | 12,35 | 4,37  | 3,54 |

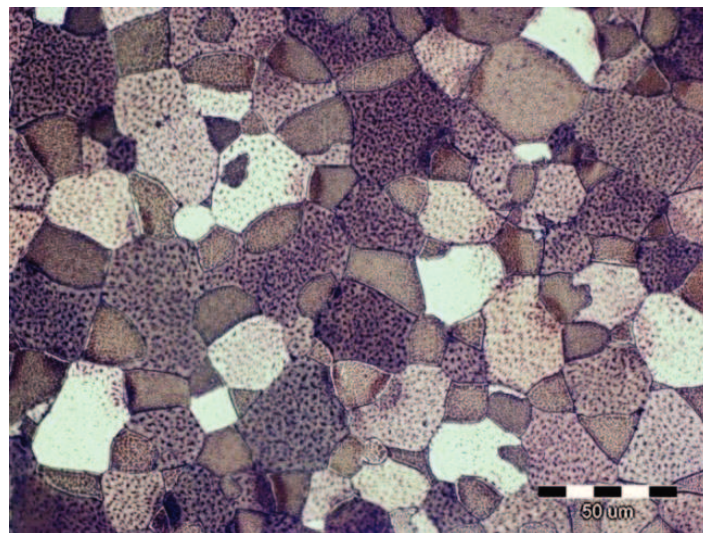
U tablici 10 prikazani su rezultati EDS analize Cu-Al-Mn-Zn legure dobivene postupkom brzog skrućivanja u lijevanom stanju. Iz tablice je vidljivo kako je kemijski sastav vrlo neujednačen (heterogen) kroz sve četiri analizirane pozicije. Ovisno o ispitivanoj poziciji, udio Cu u leguri je bio 74,73-82,47 mas.%, udio Al 7,21-12,35 mas.%, udio Mn 3,92-14,17 mas.%, dok je udio Zn 3,54-4,44 mas.%.

#### 4.2.2. Kaljeno stanje

Slika 51 prikazuje optičke mikrografije kaljenog stanja Cu-Al-Mn-Zn legure dobivene postupkom brzog skrućivanja (900 °C, 30 minuta, hlađenje u vodi). Iz prikazanih mikrografija se može uočiti prisutnost jednofazne mikrostrukture. Usporedno s legurom proizvedenom u laboratorijskoj vakuumskoj elektrolučnoj peći (slika 45) jasno se može uočiti da postupkom brzog skrućivanja nastaje znatno sitnija mikrostruktura (slika 51). Također, optičke mikrografije kaljene brzo skrutnute trake pokazuju izostanak martenzita u mikrostrukturi.



a)

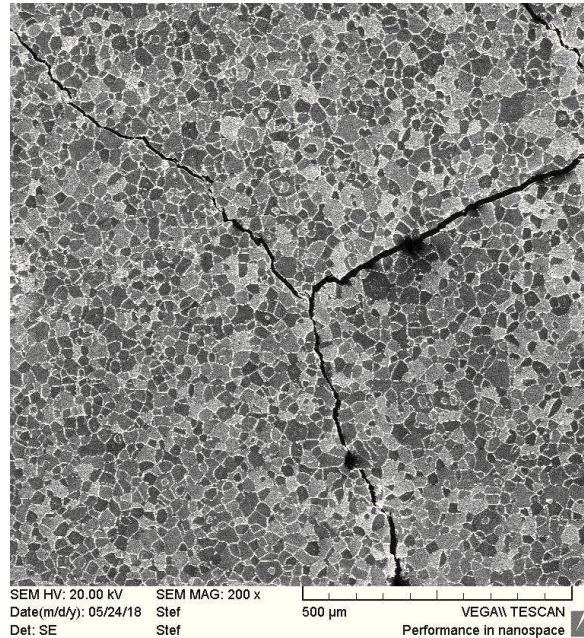


b)

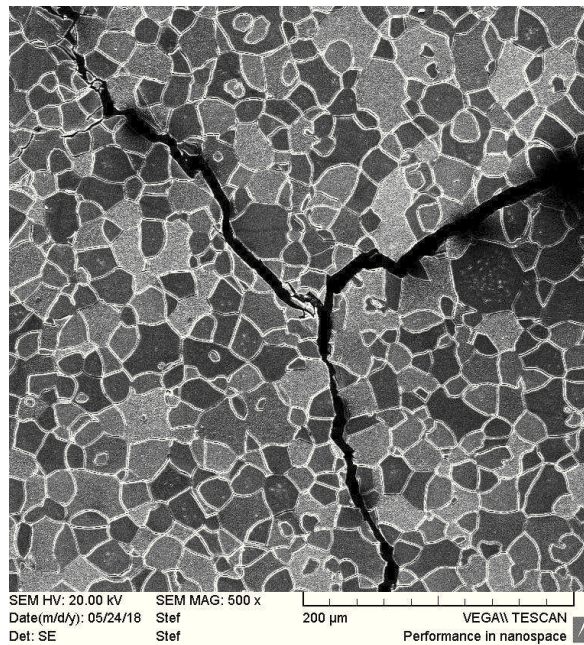
Slika 51. Optičke mikrografije Cu-Al-Mn-Zn legure proizvedene postupkom brzog skrućivanja; kaljeno stanje; povećanje 200x (a) i 500x (b)



Slika 52 prikazuje SEM mikrografije Cu-Al-Mn-Zn legure proizvedene postupkom brzog skrućivanja u kaljenom stanju. SEM mikrografija potvrđuje sitnozrnatu mikrostrukturu te su vidljive velike pukotine uzduž uzorka. SEM analizom kaljene brzo skrutnute trake nije uočena prisutnost martenzita, pa se može pretpostaviti da je lijevanjem dobivena jednofazna  $\alpha$  struktura koja je kaljenjem ostala nepromijenjena. Rezultati EDS analize kaljene brzo skrutnute Cu-Al-Mn-Zn trake prikazani su slikom 53 i tablicom 11.

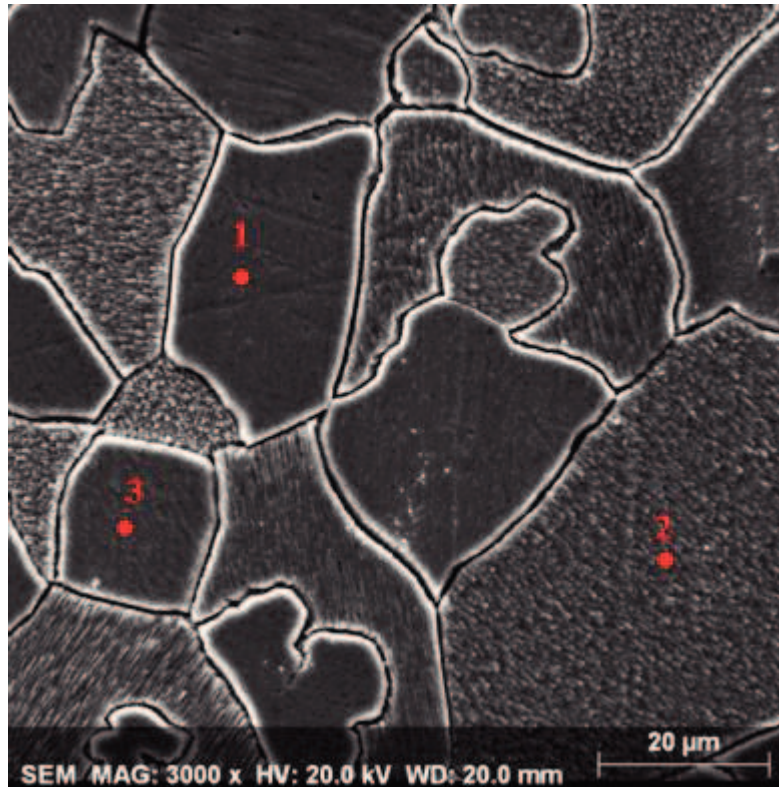


a)

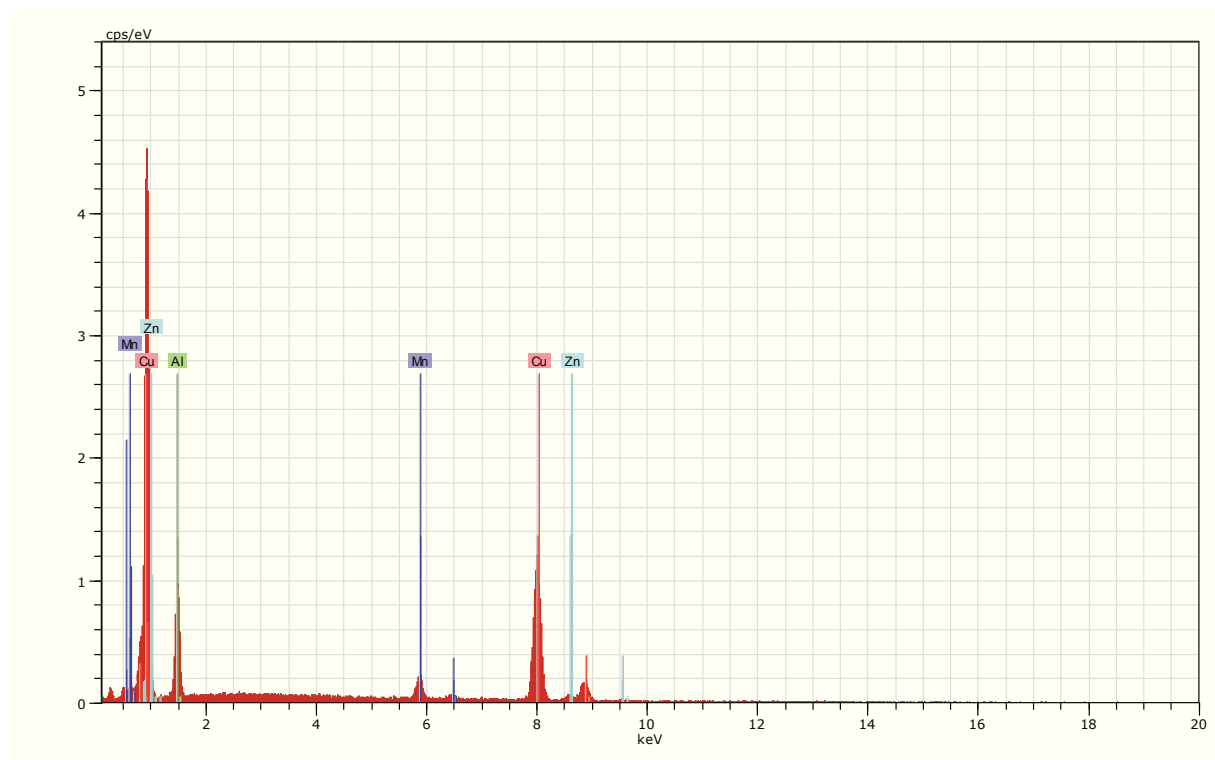


b)

Slika 52. SEM mikrografije Cu-Al-Mn-Zn legure proizvedene postupkom brzog skrućivanja; kaljeno stanje; povećanje 200x (a) i 500x (b)



a)



b)

Slika 53. SEM mikrografija (a) i energetska disperzijski spektar (b) Cu-Al-Mn-Zn legure proizvedene postupkom brzog skrućivanja; kaljeno stanje, pozicija 1



Tablica 11. Rezultati EDS analize Cu-Al-Mn-Zn legure proizvedene postupkom brzog skrućivanja; kaljeno stanje

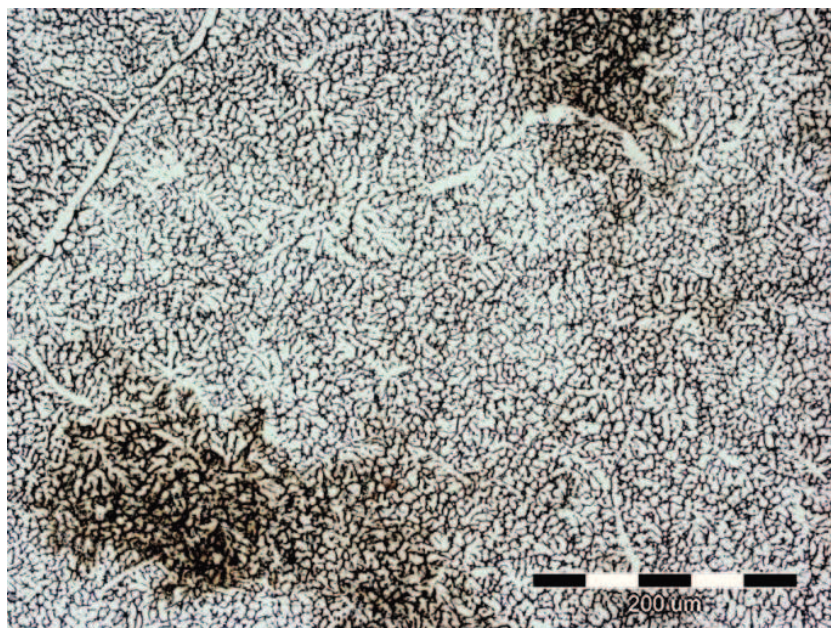
| Pozicija | Kemijski sastav, mas. % |       |      |      |
|----------|-------------------------|-------|------|------|
|          | Cu                      | Al    | Mn   | Zn   |
| 1        | 77,31                   | 12,87 | 5,06 | 4,75 |
| 2        | 74,22                   | 11,52 | 9,10 | 5,16 |
| 3        | 77,26                   | 12,40 | 5,36 | 4,98 |

Rezultati EDS analize Cu-Al-Mn-Zn legure dobivene postupkom brzog skrućivanja u kaljenom stanju prikazani u tablici 11 pokazuju da je kemijski sastav navedene legure nešto ujednačeniji u odnosu na lijevano stanje legure. Može se zaključiti da je držanjem na temperaturi 900 °C došlo do određene homogenizacije kemijskog sastava. Međutim, žarenjem se nije uspjelo prijeći u  $\beta$ -područje tako da kaljenjem nije moglo doći do martenzitne transformacije. Razlog izostanka martenzita  $\beta$ -faze može biti u neodgovarajućem kemijskom sastavu legure ili u nedovoljnoj homogenizaciji legure.

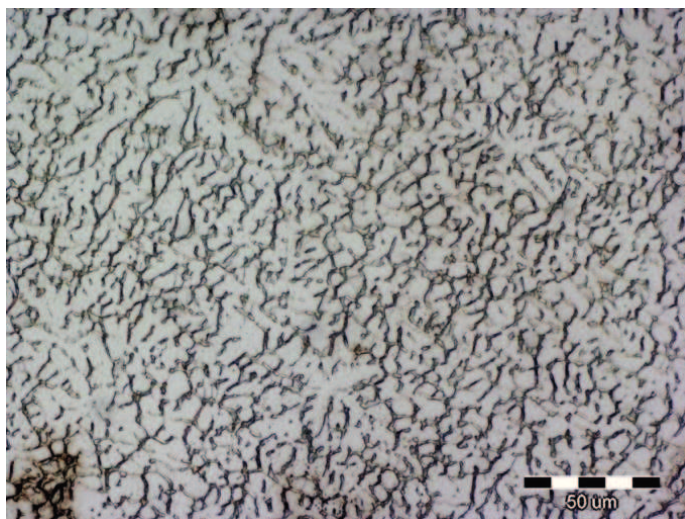
### 4.3. Mikrostrukturalna karakterizacija Cu-Al-Mn-Zn legure proizvedene vertikalnim kontinuiranim lijevanjem

#### 4.3.1. Lijevano stanje

Na slici 54 prikazane su optičke mikrografije Cu-Al-Mn-Zn legure proizvedene vertikalnim kontinuiranim lijevanjem. Detaljnijom analizom optičkih mikrografija djelomično su vidljive granice zrna. Veličina nastalog zrna Cu-Al-Mn-Zn legure proizvedene postupkom vertikalnog kontinuiranog lijevanja je slična veličini zrna legure proizvedene postupkom brzog skrućivanja. Kao i u prethodnim slučajevima i ovdje je prisutna jednofazna mikrostruktura te je štap dobiven ovim postupkom bio izrazito krhak.



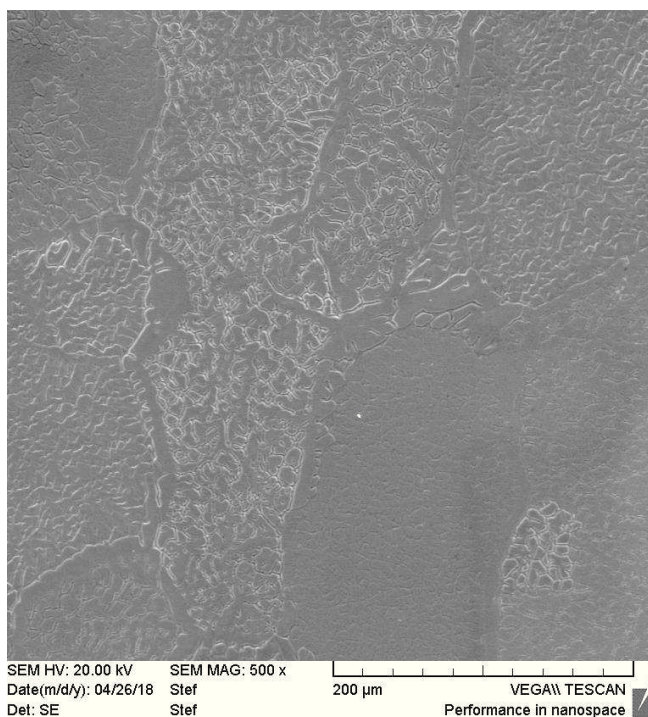
a)



b)

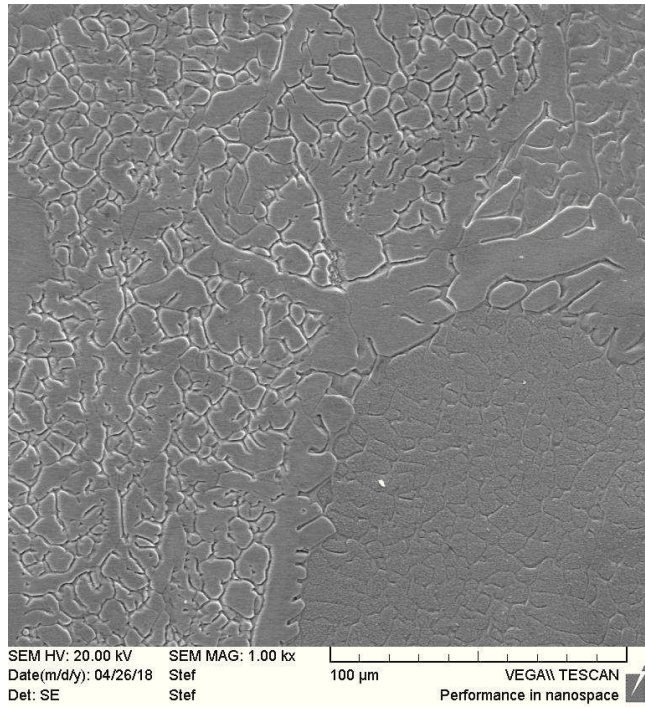
Slika 54. Optičke mikrografije Cu-Al-Mn-Zn legure proizvedene vertikalnim kontinuiranim lijevanjem; lijevano stanje; povećanje 200x (a) i 500x (b)

SEM mikrografije Cu-Al-Mn-Zn legure proizvedene postupkom vertikalnog kontinuiranog lijevanja u lijevanom stanju pri različitim povećanjima prikazane su na slici 55. SEM mikrografije pokazuju da je u lijevanom stanju prisutna jednofazna mikrostruktura. Rezultati EDS analize Cu-Al-Mn-Zn legure prikazani su slikom 56 i tablicom 12.



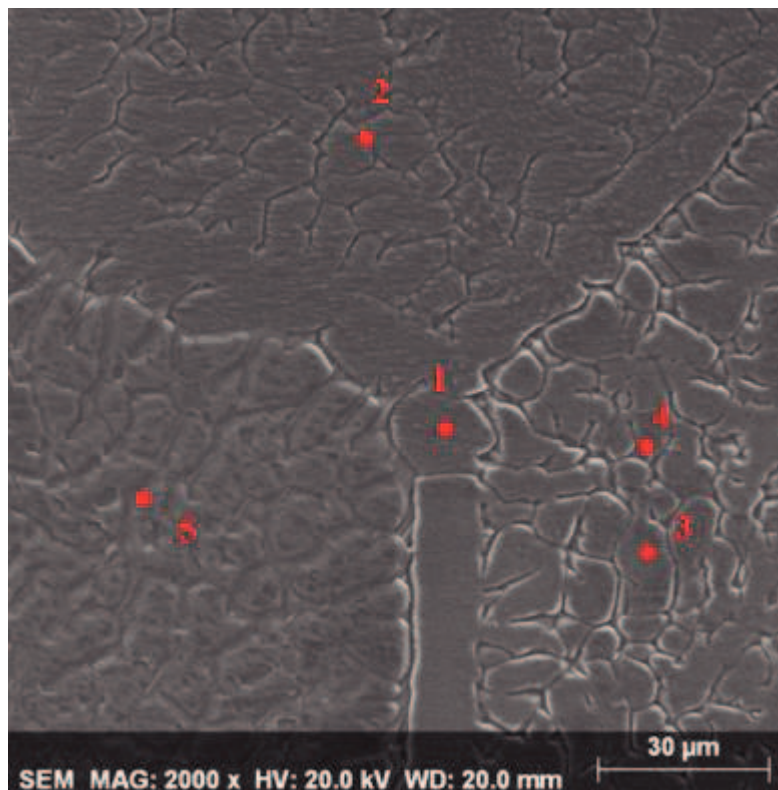
a)



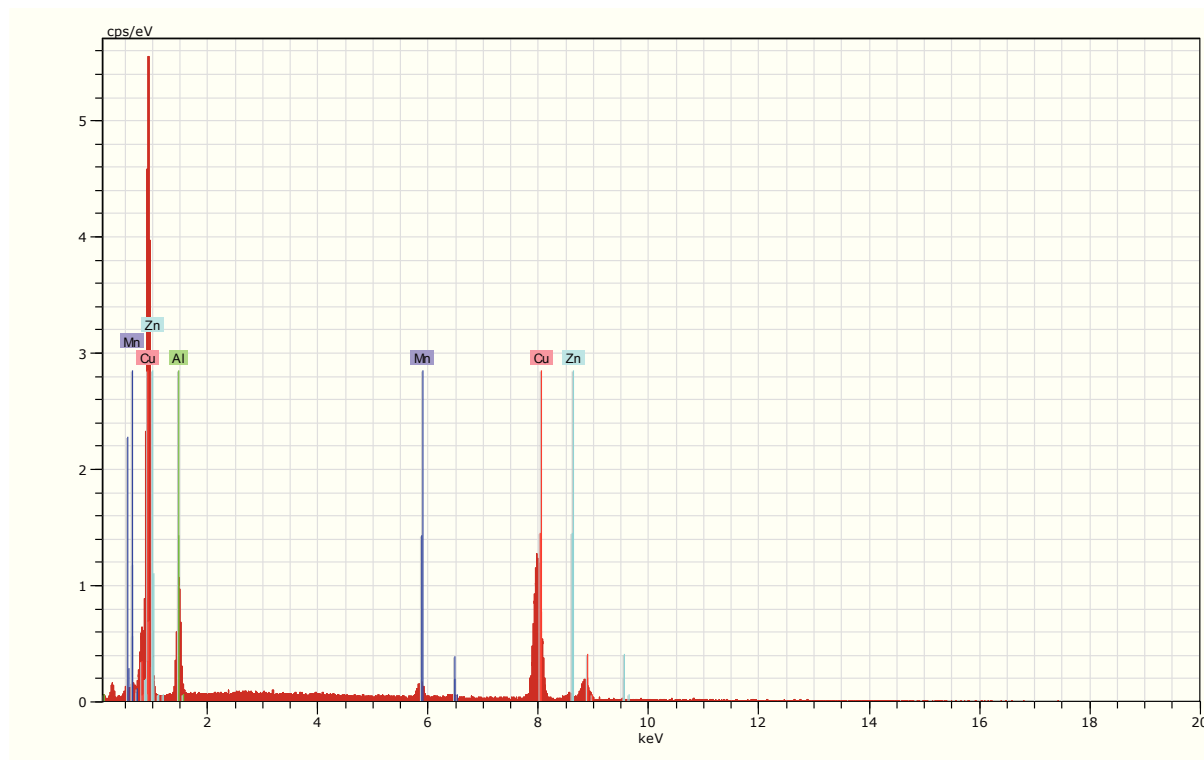


b)

Slika 55. SEM mikrografije Cu-Al-Mn-Zn legure proizvedene postupkom vertikalnog kontinuiranog lijevanja; lijevano stanje; povećanje 200x (a) i 500x (b)



a)



b)

Slika 56. SEM mikrografija (a) i energetska disperzijski spektar (b) Cu-Al-Mn-Zn legure proizvedene postupkom vertikalnog kontinuiranog lijevanja; lijevano stanje, pozicija 1

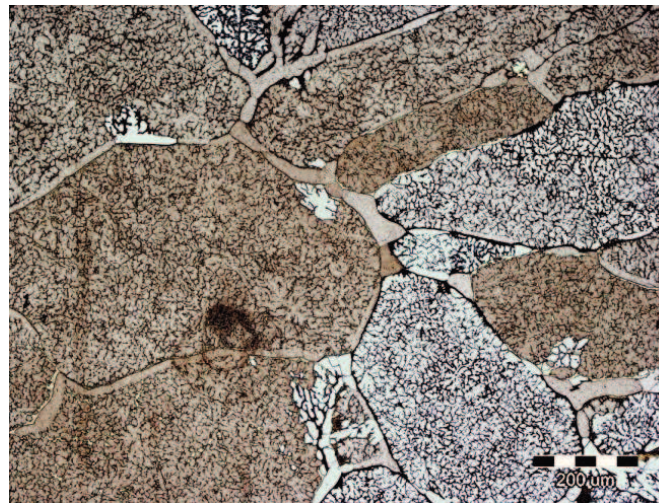
Tablica 12. Rezultati EDS analize Cu-Al-Mn-Zn legure proizvedene postupkom vertikalnog kontinuiranog lijevanja; lijevano stanje

| Pozicija | Kemijski sastav, mas.% |       |      |      |
|----------|------------------------|-------|------|------|
|          | Cu                     | Al    | Mn   | Zn   |
| 1        | 78,94                  | 12,42 | 5,40 | 3,24 |
| 2        | 79,53                  | 11,94 | 5,29 | 3,24 |
| 3        | 79,19                  | 11,82 | 5,85 | 3,14 |
| 4        | 79,20                  | 12,25 | 5,23 | 3,32 |
| 5        | 76,87                  | 10,23 | 7,17 | 5,73 |

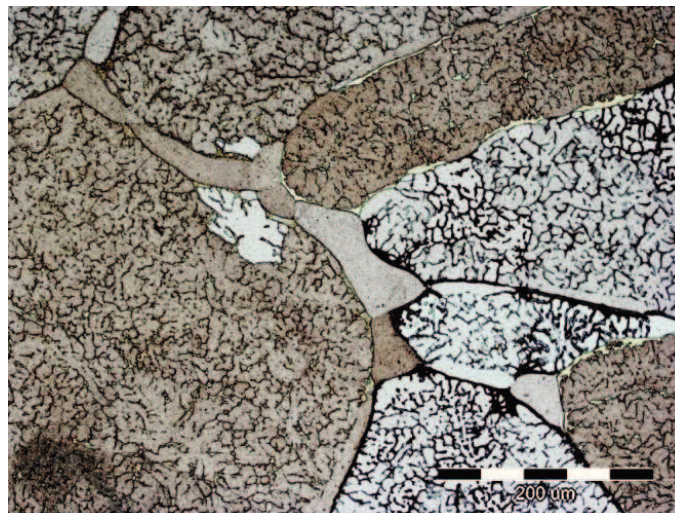
Tablica 12 prikazuje rezultate EDS analize Cu-Al-Mn-Zn legure dobivene vertikalnim kontinuiranim lijevanjem te je vidljiv ujednačeniji kemijski sastav kod svih pet ispitivanih pozicija (u odnosu na legure proizvedene brzim skrućivanjem). Analizom EDS rezultata može se uočiti da je sadržaj Cu bio 76,87-79,83 mas.%, Al 10,23-12,42 mas.%, Mn 5,23-7,17 mas.% i Zn 3,14-5,73 mas.%. Iako je kemijski sastav nešto ujednačeniji, ipak se ne može reći da je mikrostruktura potpuno homogena.

### 4.3.2. Kaljeno stanje

Optičke mikrografije pri različitim povećanjima u kaljenom stanju Cu-Al-Mn-Zn legure dobivene vertikalnim kontinuiranim lijevanjem prikazuju jednofaznu mikrostrukturu s različitim veličinama i oblicima zrna, slika 57. Kao i kod prethodna dva analizirana postupka proizvodnje Cu-Al-Mn-Zn legure i kod kaljene Cu-Al-Mn-Zn legure proizvedene vertikalnim kontinuiranim lijevanjem nije postignuta martenzitna mikrostruktura. Vjerojatni razlog tome je taj što je lijevanjem postignuta jednofazna  $\alpha$  mikrostruktura, koja zadržavanjem na 900 °C/30 minuta nije transformirala u  $\beta$ -fazu. Razlog tome može biti neodgovarajući sastav i nehomogenost legure.



a)

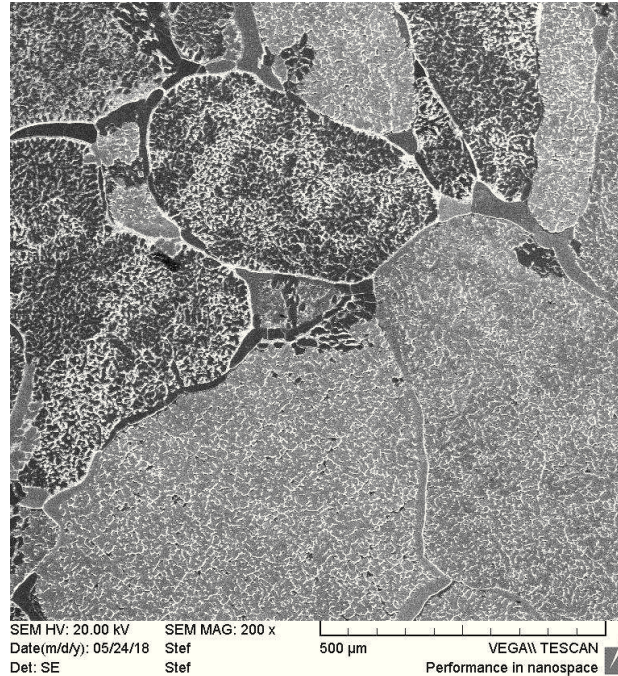


b)

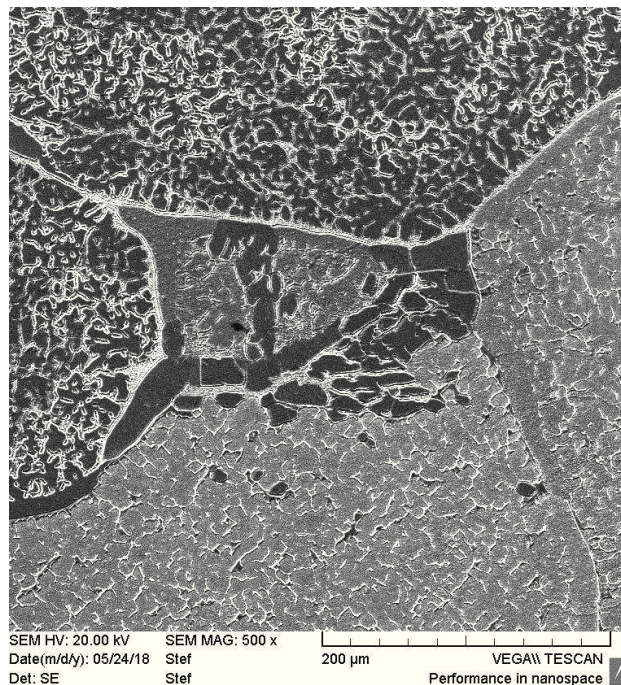
Slika 57. Optičke mikrografije Cu-Al-Mn-Zn legure proizvedene postupkom vertikalnog kontinuiranog lijevanja; kaljeno stanje; povećanje 100x (a) i 200x (b)



Slika 58 prikazuje SEM mikrografije Cu-Al-Mn-Zn legure proizvedene postupkom vertikalnog kontinuiranog lijevanja u kaljenom stanju. SEM mikrografije potvrđuju prisutnost jednofazne mikrostrukture. SEM analizom nije utvrđena prisutnost martenzita te je potvrđeno da je  $\alpha$ -faza koja je nastala lijevanjem zadržana i tijekom kaljenja. Rezultati EDS analize prikazani su slikom 59 i tablicom 13.



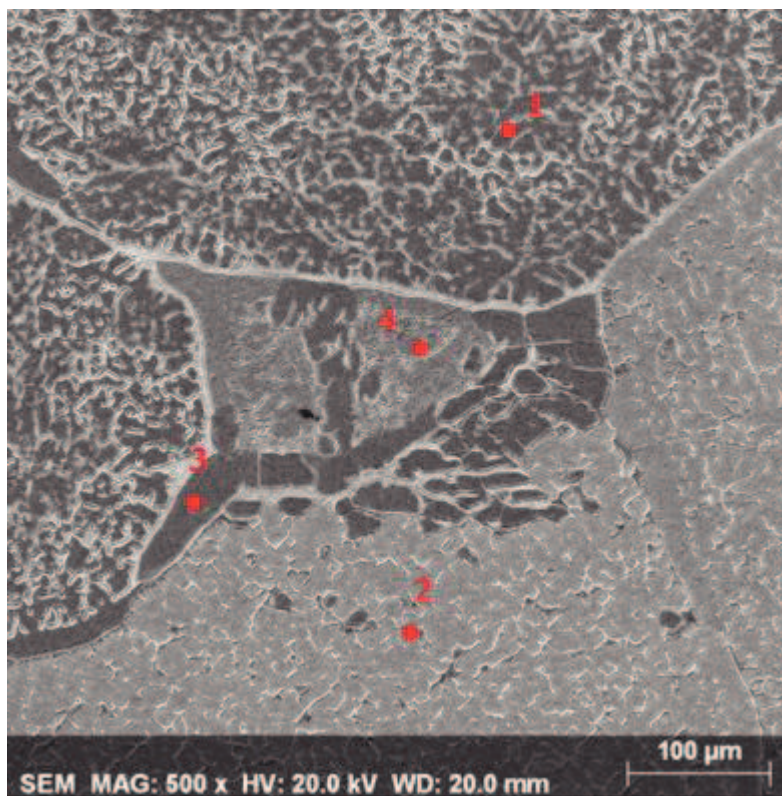
a)



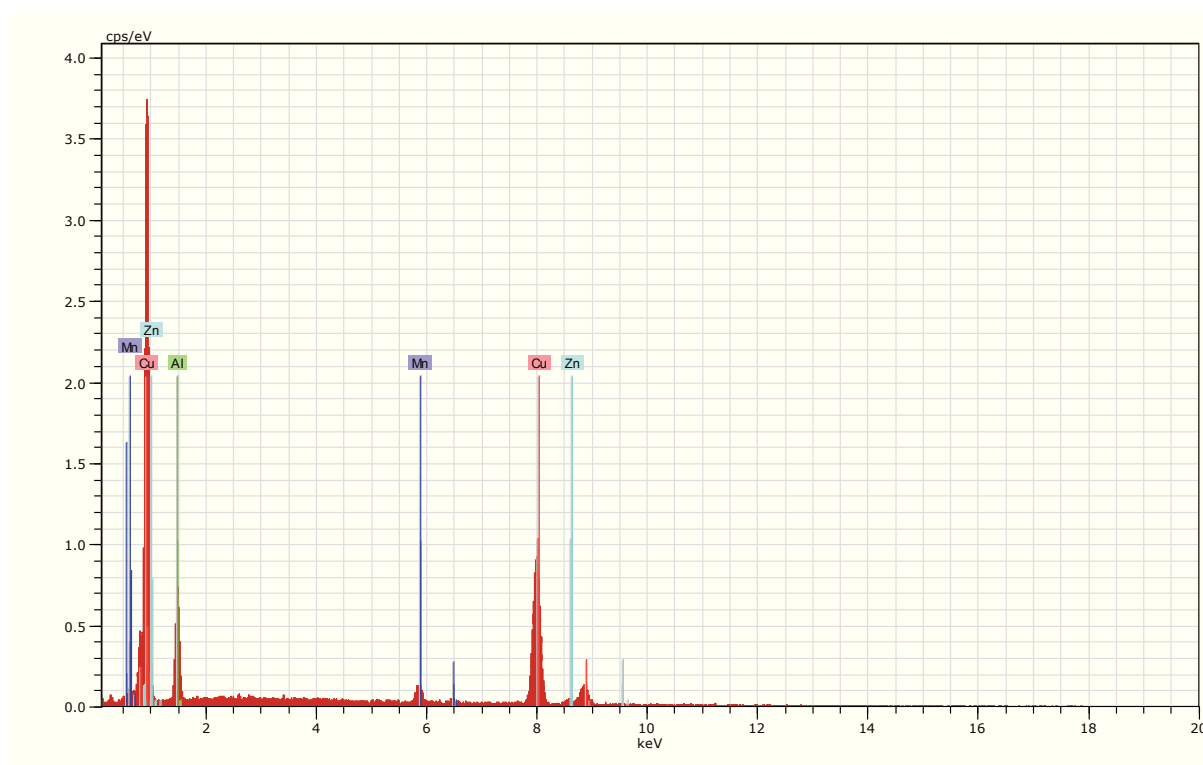
b)

Slika 58. SEM mikrografije Cu-Al-Mn-Zn legure proizvedene vertikalnim kontinuiranim lijevanjem; kaljenom stanje; povećanje 200x (a) i 500x (b)





a)



b)

Slika 59. SEM mikrografija (a) i energetska disperzijski spektar (b) Cu-Al-Mn-Zn legure proizvedene vertikalnim kontinuiranim lijevanjem, pozicija 1

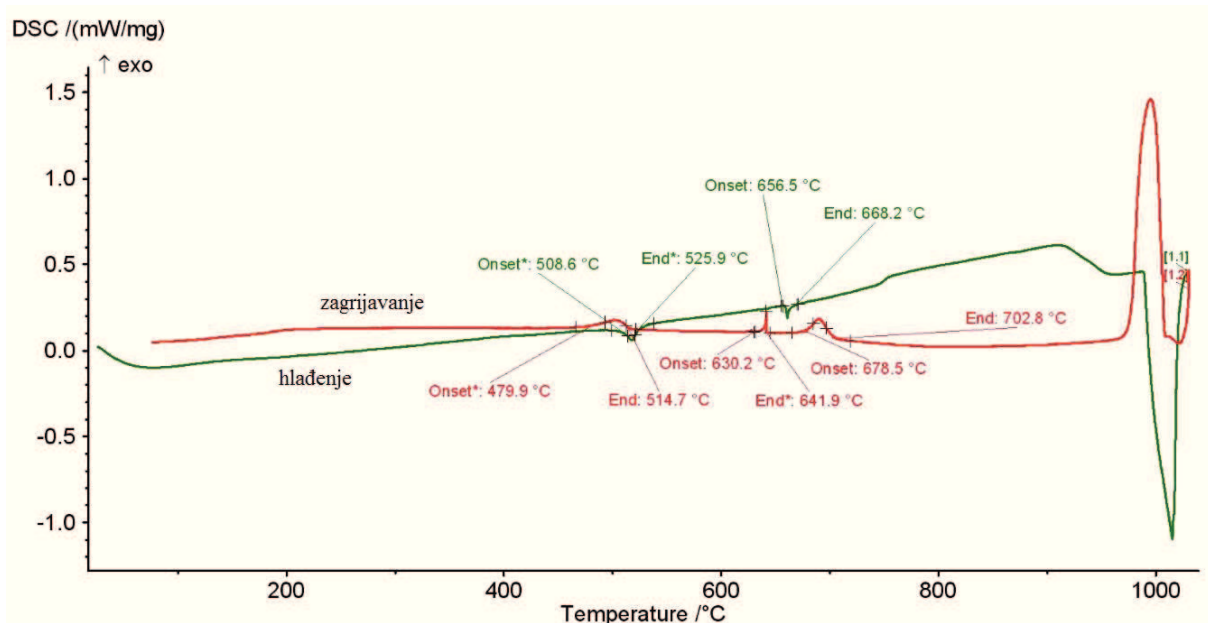
Tablica 13. Rezultati EDS analize Cu-Al-Mn-Zn legure proizvedene vertikalnim kontinuiranim lijevanjem: kaljeno stanje

| Pozicija | Kemijski sastav, mas.% |       |      |      |
|----------|------------------------|-------|------|------|
|          | Cu                     | Al    | Mn   | Zn   |
| 1        | 79,63                  | 11,96 | 5,13 | 3,28 |
| 2        | 78,33                  | 8,81  | 7,05 | 5,81 |
| 3        | 81,05                  | 8,86  | 5,51 | 4,57 |
| 4        | 79,30                  | 11,98 | 5,56 | 3,15 |

Rezultati EDS analize kemijskog sastava Cu-Al-Mn-Zn legure u kaljenom stanju prikazani su u tablici 13 pokazuju da udio Cu iznosi 78,33-81,05 mas.%, udio Al 8,81-11,98 mas.%, udio Mn 5,13-7,05 mas.%, a udio Zn iznosi od 3,15-5,81 mas.%. Za razliku od prethodna dva analizirana postupka proizvodnje Cu-Al-Mn-Zn legure, ovdje se može primjetiti da zadržavanjem 900 °C/30 minuta nije došlo do značajnije homogenizacije kemijskog sastava.

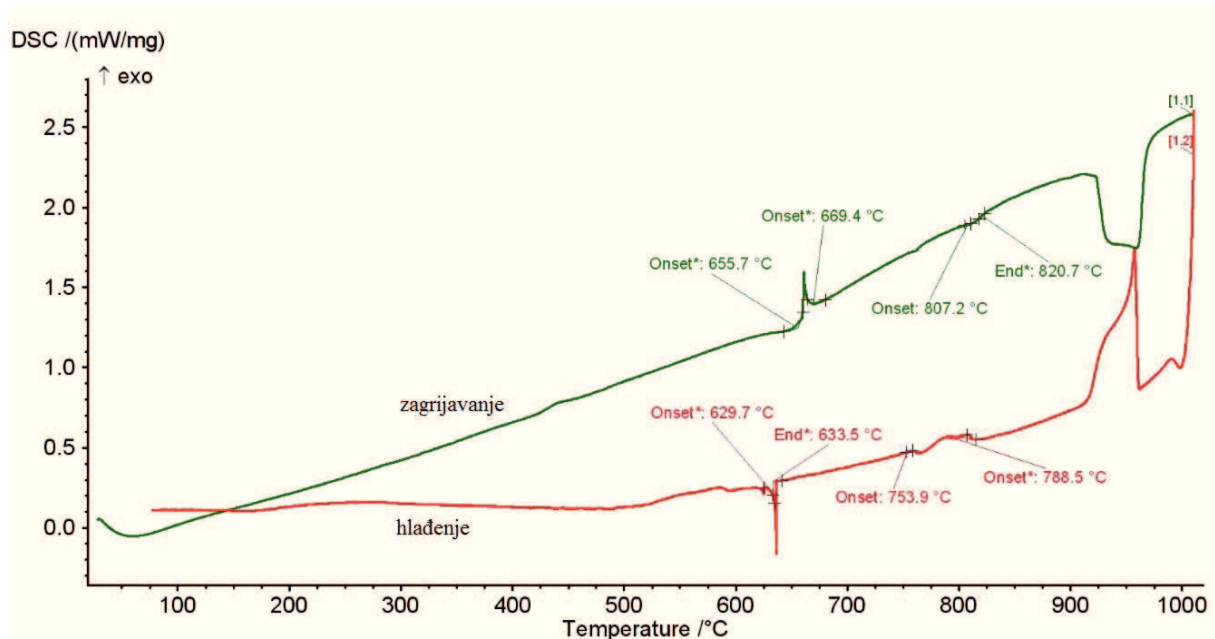
#### 4.4. Analiza lijevane Cu-Al-Mn-Zn legure pomoću diferencijalno pretražne kalorimetrije

Na slici 60 prikazane su DSC krivulje zagrijavanja i hlađenja Cu-13Al-5Mn-3Zn legure lijevane u vakuumskoj elektrolyčnoj peći. DSC analiza je provedena od sobne temperature do temperature 1000°C. Analizom krivulje zagrijavanja može se zamijetiti prisutnost endotermnih pikova na temperaturama 508,6 °C-525,9 °C i 656,5 °C-668,2 °C. Nasuprot tome, na krivulji hlađenja uočena su tri egzotermna pika na temperaturama 479,9 °C-514,7 °C, 630,2 °C-641,9 °C i 678,5 °C-702,8 °C.



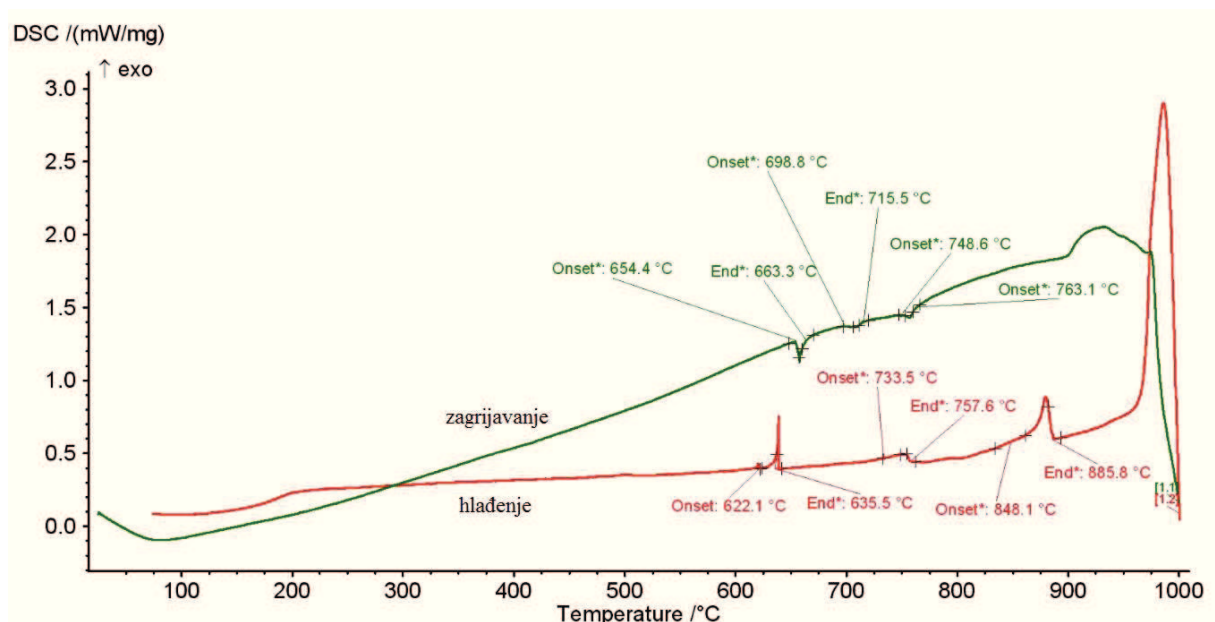
Slika 60. DSC krivulje zagrijavanja i hlađenja legure Cu-Al-Mn-Zn lijevane u vakuumskoj elektrolyčnoj peći

Na slici 61 prikazane su DSC krivulje zagrijavanja i hlađenja Cu-11,1Al-8,5Mn-3,2Zn lijevane postupkom brzog skrućivanja ("melt spinner"). Analizom krivulje zagrijavanja može se uočiti prisutnost jednog egzotermnog pika (655,7 °C-669,4 °C) i jednog endotermnog pika (807,2 °C-820,7 °C). Analizom krivulje hlađenja uočava se također prisutnost jednog endotermnog pika (629,7 °C-633,5 °C) i jednog egzotermnog pika (753,9 °C-788,5 °C).



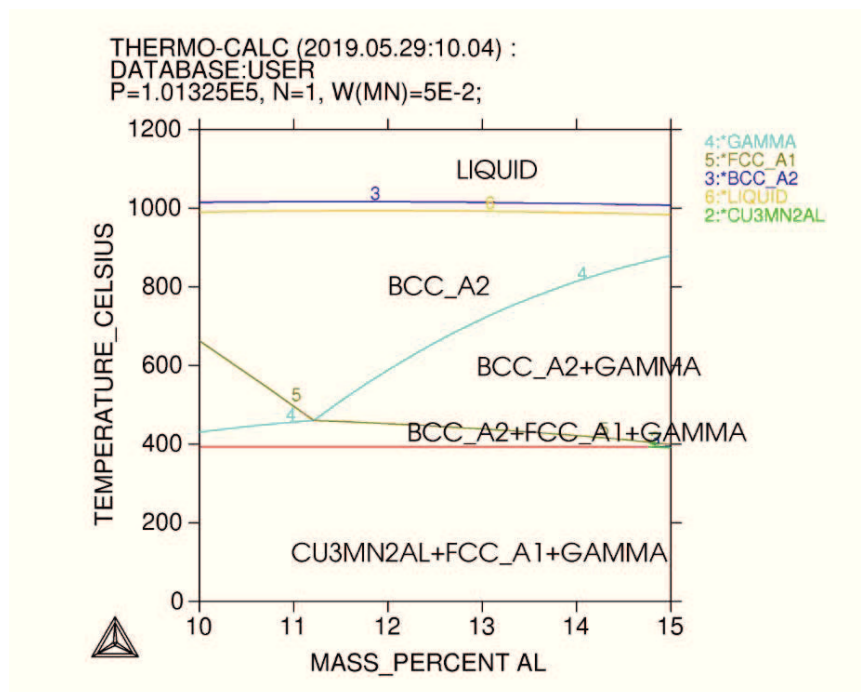
Slika 61. DSC krivulje zagrijavanja i hlađenja legure Cu-11,1Al-8,5Mn-3,2Zn lijevane postupkom brzog skrućivanja ("melt spinner")

Na slici 62 prikazane su DSC krivulje zagrijavanja i hlađenja Cu-11Al-3,4Mn-3,2Zn legure proizvedene postupkom vertikalnog kontinuiranog lijevanja. Detaljnom analizom krivulje zagrijavanja mogu se uočiti tri endotermna pika i to na temperaturama 654,4 °C-663,3 °C, 698,8 °C-715,5 °C i 748,6 °C-763,1 °C. Nasuprot tome, na krivulji hlađenja postoje tri egzotermna pika na temperaturama 622,1 °C-635,5 °C, 733,5 °C-757,6 °C i 848,1 °C-885,8 °C.

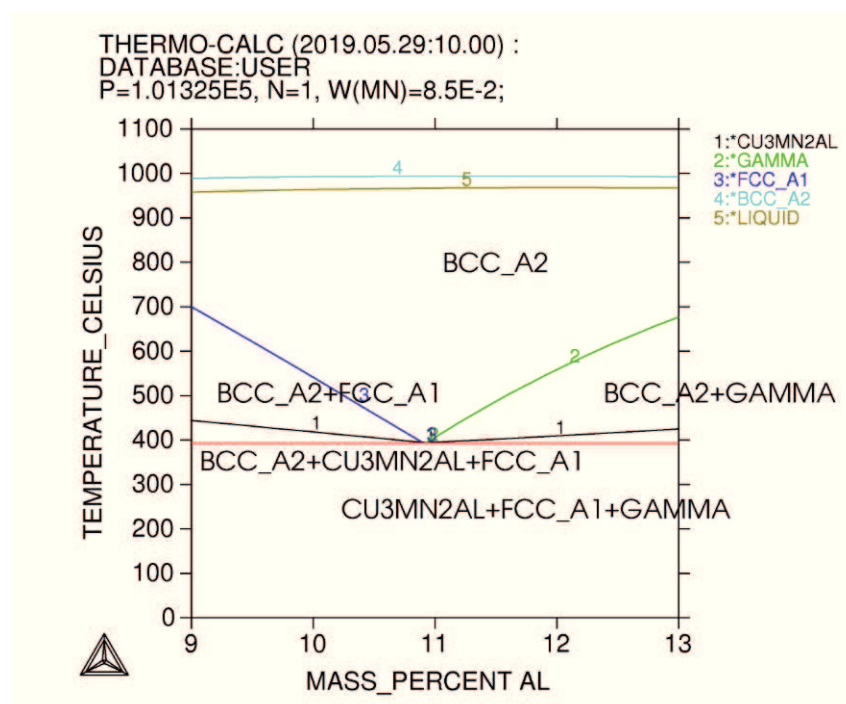


Slika 62. DSC krivulja zagrijavanja i hlađenja legure Cu-11Al-3,4Mn-3,2Zn proizvedene postupkom vertikalnog kontinuiranog lijevanja

Termodinamički proračun u ravnotežnim uvjetima proveden je pomoću programskog paketa Thermo-Calc 5, koristeći bazu podataka SSOL 6. Slika 63 prikazuje vertikalni presjek faznog dijagrama istraživanih Cu-Al-Mn-Zn legura.

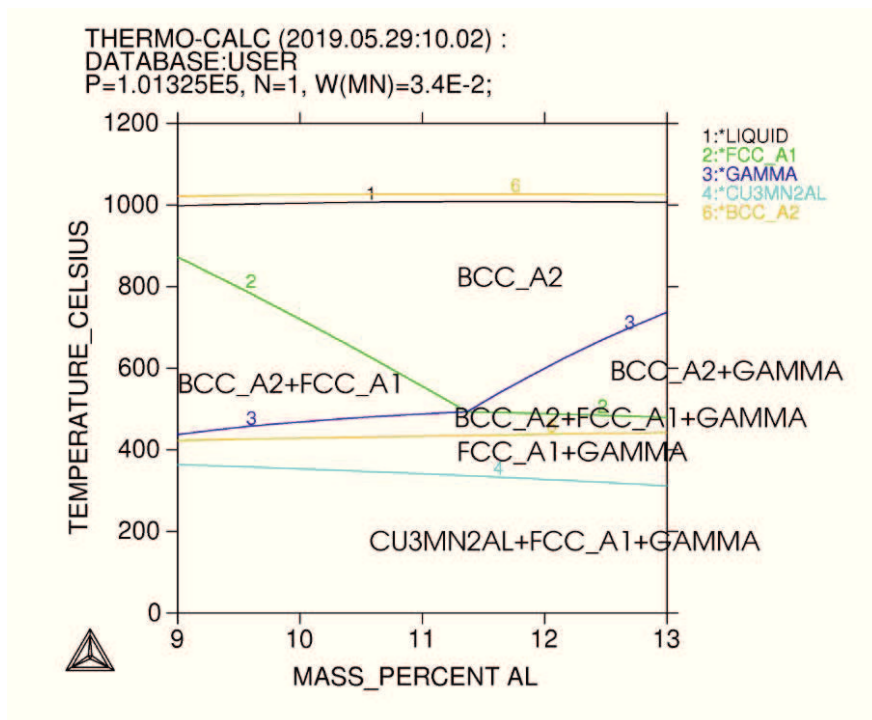


a)



b)





c)

Slika 63. Vertikalni presjek izračunatog faznog dijagrama pomoću programskog paketa Thermo-Calc:

- a) legura 79Cu-13Al-5Mn-3Zn proizvedena u laboratorijskoj vakuumskoj elektrolučnoj peći
- b) legura Cu-11Al-8,5Mn-3,2Zn proizvedena postupkom brzog skrućivanja
- c) legura Cu-11Al-3,4Mn-3,2Zn proizvedena postupkom vertikalnog kontinuiranog lijevanja

Prema predviđanju mehanizma skrućivanja Cu-13Al-5Mn-3Zn legure (slika 63a) proizvedene u laboratorijskoj vakuumskoj elektrolučnoj peći u ravnotežnim uvjetima dolazi do izlučivanja  $\beta$ -faze pri 1000 °C i zatim  $\gamma$ -faze pri 700 °C. Pri nižim temperaturama (460 °C) dolazi do razgradnje  $\beta$ -faze i pojave ternarne  $\tau_3$  faze oko 400 °C. Krivulja hlađenja, prikazana slikom 60, pokazuje početak izlučivanja  $\beta$ -faze pri 1000 °C, zatim jedan pik pri 702 °C koji se može povezati s izlučivanjem  $\gamma$ -faze. Iz svega navedenog vidljiva je dobra korelacija rezultata DSC analize s teorijskim predviđanjima. Egzotermni pik pri 514 °C može se povezati s raspadom  $\beta$ -faze u  $\alpha$ -fazu i  $\gamma$ -fazu.

DSC krivulja hlađenja Cu-11Al-8,5Mn-3,2Zn legure (slika 61) proizvedene postupkom brzog skrućivanja pokazuje početak skrućivanja pri približno 930 °C, što sukladno termodinamičkom proračunu (slika 63b) predstavlja izlučivanje  $\beta$ -faze. Dva pika koja se javljaju neznatno ispod 800 °C i ispod 600 °C vjerojatno su povezana s izlučivanjem  $\gamma$ -faze i stvaranjem eutektika  $\alpha + \gamma$ .

DSC krivulja hlađenja Cu-11Al-3,4Mn-3,2Zn legure (slika 62) proizvedene postupkom vertikalnog kontinuiranog lijevanja pokazuje slične transformacije kao i u prethodna dva slučaja. Sukladno termodinamičkom proračunu (slika 63c) pri 1000 °C dolazi do izlučivanja  $\beta$ -faze, pri 885 °C nastaje  $\alpha$ -faza, pri 757 °C nastaje  $\gamma$ -faza te pri nižim temperaturama eutektik  $\alpha + \gamma$ .

Detaljnou usporedbom rezultata dobivenih optičkom i elektronskom mikroskopijom te DSC analizom i termodinamičkim proračunom uočavaju se određene razlike. Naime, optička i elektronska mikroskopija su pokazale prisutnost samo  $\alpha$ -faze na sobnoj temperaturi, dok  $\gamma$ -faza nije bila zamijećena. Razlog tome može biti taj što termodinamički proračun uzima u obzir ravnotežno stanje (sporije hlađenje), dok snimljena mikrostruktura predstavlja realno stanje.

#### 4.5. Mikrotvrdoća Cu-Al-Mn-Zn legure

Tablice 14 i 15 prikazuju rezultate mjerenja mikrotvrdoće Cu-Al-Mn-Zn legure u lijevanom i kaljenom stanju za različite postupke proizvodnje. Analizom rezultata navedenih u tablicama 14 i 15 vidljivo je kako mikrotvrdoća legure proizvedene u vakuumskoj elektrolučnoj peći ne pokazuje znatno odstupanje lijevanog i kaljenog stanja, dok legura dobivena vertikalnim kontinuiranim lijevanjem pokazuje smanjenje tvrdoće nakon toplinske obrade, tj. u kaljenom stanju za približno 115 HV, što se može detaljnije vidjeti na slici 64.

Tablica 14. Rezultati mjerenja mikrotvrdoće Cu-Al-Mn-Zn legure u lijevanom stanju, HV<sub>10</sub>

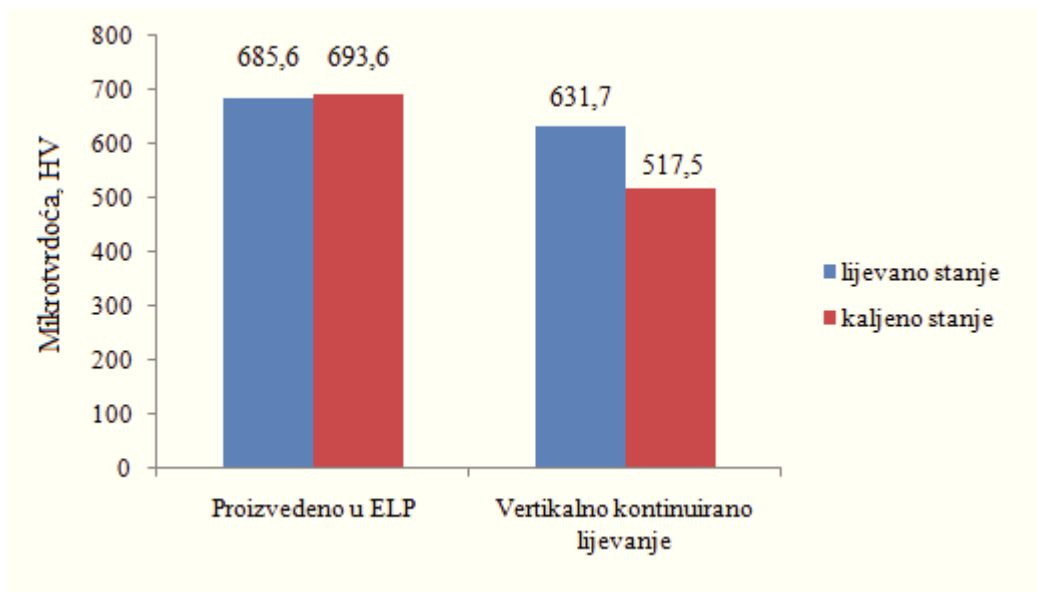
| Oznaka uzorka | Legura      | Mikrotvrdoća (HV <sub>10</sub> ) | Srednja vrijednost (HV <sub>10</sub> ) |
|---------------|-------------|----------------------------------|--|
| 1L (ELP)      | Cu-Al-Mn-Zn | 676,5                            | 685,6                                  |
|               |             | 686,7                            |  |
|               |             | 693,6                            |  |
| 2L (VKL)      | Cu-Al-Mn-Zn | 656,8                            | 631,7                                  |
|               |             | 621,4                            |  |
|               |             | 617,0                            |  |

\* ELP (laboratorijska elektrolučna peć, VKL - vertikalno kontinuirano lijevanje

Tablica 15. Rezultati mjerenja mikrotvrdoće Cu-Al-Mn-Zn legure u kaljenom stanju, HV<sub>10</sub>

| Oznaka uzorka | Legura      | Mikrotvrdoća (HV <sub>10</sub> ) | Srednja vrijednost (HV <sub>10</sub> ) |
|---------------|-------------|----------------------------------|--|
| 1K (ELP)      | Cu-Al-Mn-Zn | 690,1                            | 693,6                                  |
|               |             | 700,6                            |  |
|               |             | 690,1                            |  |
| 2K (VKL)      | Cu-Al-Mn-Zn | 518,3                            | 517,5                                  |
|               |             | 520,5                            |  |
|               |             | 513,8                            |  |

\* ELP (laboratorijska elektrolučna peć, VKL - vertikalno kontinuirano lijevanje



Slika 64. Mikrotvrdoća Cu-Al-Mn-Zn legure u lijevanom i kaljenom stanju u ovisnosti o postupku proizvodnje legure

## 5. ZAKLJUČAK

Nakon provedenog istraživanja legura Cu-Al-Mn-Zn u lijevanom i kaljenom stanju (900 °C/30min/H<sub>2</sub>O) proizvedenih na tri različita načina; u vakuumskoj elektrolučnoj peći, postupkom brzog skrućivanja ("melt spinner") i postupkom vertikalnog kontinuiranog lijevanja, može se zaključiti sljedeće:

- Optičke mikrografije Cu-Al-Mn-Zn legure proizvedene u laboratorijskoj vakuumskoj peći u lijevanom stanju prikazuju jednofaznu krupnozrnatu mikrostrukturu s vidljivim granicama zrna. Nije uočena prisutnost martenzita u lijevanom stanju. SEM analizom potvrđena je prisutnost jednofazne mikrostrukture ( $\alpha$ -faza). EDS analiza pokazuje nešto niži udio Al i Zn od planiranog. Kaljenjem navedene legure došlo je do smanjenja veličine zrna, ali i dalje nije uočeno stvaranje martenzitne mikrostrukture. EDS analiza kaljenog stanja pokazuje određenu homogenizaciju sastava.

- Na optičkim mikrografijama Cu-Al-Mn-Zn legure proizvedene postupkom brzog skrućivanja u lijevanom stanju vidljive su pukotine jer je traka bila izrazito krhka i bez vidljivog efekta prisjetljivosti oblika. Mikrostruktura je jednofazna  $\alpha$ -faza. EDS prikazuje vrlo neujednačen kemijski sastav: Cu - 74,73-82,47 mas.%, Al - 7,21-12,35 mas.%, Mn - 3,92-14,17 mas.%, Zn 3,54-4,44 mas.%. Kaljenjem legure Cu-Al-Mn-Zn proizvedene postupkom brzog skrućivanja na optičkim mikrografijama može se uočiti znatno sitnija mikrostruktura u odnosu na proces proizvodnje u vakuumskoj elektrolučnoj peći. SEM mikrografija pokazuje velike pukotine uzduž uzorka. Također nije uočena prisutnost martenzita nakon kaljenja.

- Cu-Al-Mn-Zn legura dobivena vertikalnim kontinuiranim lijevanjem u lijevanom stanju na optičkim mikrografijama pokazuje djelomično vidljive granice zrna. SEM mikrografija pri različitim povećanjima pokazuje prisutnost jednofazne mikrostrukture ( $\alpha$ -faza). EDS analiza je pokazala ujednačeniji kemijski sastav u odnosu na leguru proizvedenu brzim skrućivanjem. Optičke mikrografije kaljenog stanja Cu-Al-Mn-Zn legure proizvedene vertikalnim kontinuiranim lijevanjem pokazuju jednofaznu mikrostrukturu s različitim veličinama i oblicima zrna. Nije postignuta martenzitna mikrostruktura u kaljenom stanju. Razlog tome može biti neodgovarajući kemijski sastav i nehomogenost legure. SEM analiza potvrđuje prisutnost  $\alpha$ -faze. EDS analiza je pokazala da nije došlo do značajnije homogenizacije kemijskog sastava nakon kaljenja.

- Analizom DSC krivulje zagrijavanja Cu-Al-Mn-Zn legure lijevane u vakuumskoj elektrolučnoj peći može se zamijetiti prisutnost endotermnih pikova na temperaturama 508,6 °C - 525,9 °C i 656,5 °C - 668,2 °C. Nasuprot tome, na krivulji hlađenja uočena su tri egzotermna pika na temperaturama 479,9 °C - 514,7 °C, 630,2 °C - 641,9 °C i 678,5 °C - 702,8 °C.

- Analizom DSC krivulje zagrijavanja Cu-Al-Mn-Zn lijevane postupkom brzog skrućivanja uočena je prisutnost jednog egzotermnog pika (655,7 °C - 669,4 °C) i jednog endotermnog pika (807,2 °C - 820,7 °C). Analizom krivulje hlađenja također je uočena prisutnost jednog endotermnog pika (629,7 °C - 633,5 °C) i jednog egzotermnog pika (753,9 °C - 788,5 °C).



- Detaljnom analizom DSC krivulje zagrijavanja legure Cu-Al-Mn-Zn proizvedene postupkom vertikalnog kontinuiranog lijevanja uočena su tri endotermna pika i to na temperaturama 654,4 °C - 663,3 °C, 698,8 °C - 715,5 °C i 748,6 °C - 763,1 °C. Nasuprot tome, na krivulji hlađenja postoje tri egzotermna pika na temperaturama 622,1 °C - 635,5 °C, 733,5 °C - 757,6 °C i 848,1 °C - 885,8 °C.
- Vrijednosti mikrotvrdoće Cu-Al-Mn-Zn legure proizvedene u vakuumskoj elektrolučnoj peći ne pokazuju znatno odstupanje lijevanog (685,6 HV<sub>10</sub>) i kaljenog stanja (693,6 HV<sub>10</sub>).
- Vrijednosti mikrotvrdoće Cu-Al-Mn-Zn legure proizvedene vertikalnim kontinuiranim lijevanjem pokazuju smanjenje mikrotvrdoće nakon toplinske obrade (smanjenje mikrotvrdoće kaljenog stanja iznosi približno 115 HV<sub>10</sub>).
- Detaljnom analizom svih dobivenih rezultata u ovom diplomskom radu može se izvesti konačni zaključak da je potrebno korigirati sastav istraživanih legura te poboljšati homogenost mikrostrukture kako bi se uspjela proizvesti Cu-Al-Mn legura s prisjetljivosti oblika s dodatkom određene količine Zn.

## LITERATURA

- [1] D. C. Lagoudas, Shape Memory Alloys Modeling and Engineering Applications, Springer, Texas, USA, 2008.
- [2] D. Čubela, Legure koje pamte svoj oblik, *Mašinstvo* **2** (2002) 6, 83-92.
- [3] K. K. Alaneme, E. A. Okotete, Reconciling viability and cost-effective shape memory alloy options – A review of copper and iron based shape memory metallic systems, *Engineering Science and Technology, an International Journal* **19** (2016) 3, 1582-1592.
- [4] W. M. Huang, Z. Ding, C. C. Wang, J. Wei, Y. Zhao, H. Purnawali, Shape Memory materials, School of Mechanical and Aerospace Engineering, Nanyang Technological University, Singapore, 2010.
- [5] I. Ivanić, M. Gojić, S. Kožuh, Slitine s prisjetljivosti oblika (II. dio): podjela, proizvodnja i primjena, *Kemija u industriji* **63** (2014) 9/10, 331-334.
- [6] K. Yamauchi, I. Ohkata, K. Tsuchiya, S. Miyazaki, Shape memory and superelastic alloys Technologies and applications, Woodhead publishing, Cambridge, UK, 2011.
- [7] S. Barbarino, E. I. Saavedra Flores, R. M. Ajaj, I. Dayyani, M. I. Friswell, A review on shape memory alloys with applications to morphing aircraft, *Smart Mater. Struct.* **23** (2014), 1-19.
- [8] V. Džomba, Utjecaj žarenja na svojstva kontinuirano lijevane Cu-Al legure, Diplomski rad, Sveučilište u Zagrebu, Metalurški fakultet, 2018.
- [9] M. Selanec, Utjecaj valjanja i toplinske obrade na svojstva Cu-Al-Mn legure s prisjetljivosti oblika, Diplomski rad, Sveučilište u Zagrebu, Metalurški fakultet, 2017.
- [10] 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.
- [11] P. S. Lobo, J. Almeida, L. Guerreiro, Shape memory alloys behaviour: A review, *Procedia Engineering* **114** (2015), 776/783.
- [12] L. Petrini, F. Migliavacca, Biomedical Applications of Shape Memory Alloys, *Journal of Metallurgy*, **2011** (2011), 1-15.
- [13] I. Ivanić, M. Gojić, S. Kožuh, Slitine s prisjetljivosti oblika (I. dio): najznačajnija svojstva, *Kemija u industriji* **63** (2014) 9/10, 323-329.
- [14] M. Gojić, Legure s efektom memorije oblika, *Metalurgija* **31** (1992) 2/3, 77-82.
- [15] I. Ivanić, Utjecaj toplinske obrade na mikrostrukturu i svojstva CuAlNi slitine s prisjetljivošću oblika, Sveučilište u Zagrebu, Metalurški fakultet, Doktorski rad, Zagreb, 2017.
- [16] O. Kastner, First Principles Modelling of Shape Memory Alloys Molecular Dynamics Simulations, Springer, Bochum, Germany, 2012.
- [17] C. LExcellent, Shape-memory Alloys Handbook, John Wiley&Sons Inc., Hobogen, 2013.
- [18] I. Škrinjarić, Utjecaj toplinske obrade na mehanička svojstva Cu-Al-Mn legure s prisjetljivosti oblika, Diplomski rad, Sveučilište u Zagrebu, Metalurški fakultet, Sisak, 2017.
- [19] M. Gojić, S. Kožuh, I. Ivanić, I. Anžel, G. Lojen, B. Kosec, Microstructural and phase analysis of CuAlNi shape memory alloy after continuous casting, *Materials and technology* **47** (2013) 2, 149-152.
- [20] S. Kožuh, I. Ivanić, T. Holjevac Grgurić, M. Gojić, M. Bizjak, B. Kosec, I. Bogeljić, Microstructure of Cu-Al-Mn shape memory ribbons casted by melt spinner, 15<sup>th</sup> International Foundrymen Conference, Innovation – The foundation of competitive casting production, Sveučilište u Zagrebu, Metalurški fakultet, Opatija, 11.-13.05. 2016, 140-150.
- [21] I. Ivanić, M. Gojić, S. Kožuh, M. Rimac, O. Beganović, K. Begović, D. Čubela, Razvoj Cu-slitina s prisjetljivosti oblika, Zbornik radova TECHNO-EDUCA 2012, Centar za inovativnost i poduzetništvo, Univerzitet u Zenici, Zenica, 7.-8. 11. 2012., 82-87.

- [22] J. Van Humbeeck, L. Delaey, A comparative review of the (Potential) Shape Memory Alloys, 1st European Symposium on Martensitic Transformation in Science and Technology, ESOMAT, Bochum, 9.-10.03.1989., 15-25.
- [23] 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 CuAlMn alloy, *Journal of Alloys and Compounds* **491** (2010), 627-630.
- [24] 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.
- [25] Y. Sutou, T. Omori, R. Kainuma, K. Ishida, Ductile Cu-Al-Mn based shape memory alloys: General properties and applications, *Materials Science and Technology* **24** (2008) 8, 896-901.
- [26] T. Tanaka, S. Kise, T. Omori, R. Kainuma, K. Ishida, Development of a Cu-Al-Mn Shape-Memory Alloy and its Application to an Ingrown Toenail Correcting Clip, *Materia Japan* **51** (2012) 3, 108-110.
- [27] R. Dasgupta, A look into Cu-based shape memory alloys: Present scenario and future prospects, *Journal of Materials Research*, **29** (2014) 16, 1681-1698.
- [28] 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.
- [29] M. Gojić, S. Kožuh, P. Matković, Casting and characterization of CuAlNi shape memory alloy, 11<sup>th</sup> International Foundrymen Conference, Foundry Industry – Significance and Future Challenges, Sveučilište u Zagrebu, Metalurški fakultet, Opatija, 28.-29.04. 2011., 271-281.
- [30] L. G. Machado, M. A. Savi, Medical Applications of Shape - Memory Alloys, *Brazilian Journal of Medical and Biological Research* **36** (2003), 683 – 691.
- [31] J. M. Jani, M. Leary, A. Subic, M. A. Gibson, A review of shape memory alloy research, applications and opportunities, *Materials and Design* **56** (2014) 1078-1113.
- [32] I. Bogeljić, Mikrostrukturalna karakterizacija Cu-Al-Mn trake s prisjetljivosti oblika, Završni rad, Sveučilište u Zagrebu, Metalurški fakultet, 2016.

# ŽIVOTOPIS

## Osobni podaci

Ime i prezime: Ivan Bogeljić

Adresa: Kneza Trpimira 17, Sisak

Datum i mjesto rođenja: 27. 01. 1991., Zagreb

Telefon: +385 99 661 0716

E-mail: [ivan\\_bogeljic@hotmail.com](mailto:ivan_bogeljic@hotmail.com)

## Obrazovanje

1997. – 2005. Osnovna škola Braća Bobetko

2005. – 2010. Tehnička škola Sisak, smjer računalni tehničar za strojarstvo

2012. – 2016. Sveučilište u Zagrebu Metalurški fakultet, preddiplomski sveučilišni studij  
Metalurgija, smjer metalurško inženjerstvo

## Osobne vještine

Materinski jezik: hrvatski

Ostali jezici: engleski

Računalne vještine: osnove rada na računalu, poznavanje rada u MS Office-u