

# Mikrostrukturna analiza CuAlMn legure s prisjetljivosti oblika

---

**Bajutti, Dino**

**Master's thesis / Diplomski rad**

**2022**

*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:115:846815>

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

*Download date / Datum preuzimanja:* **2024-07-27**



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

Dino Bajutti

DIPLOMSKI RAD

Sisak, kolovoz 2022.

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU  
METALURŠKI FAKULTET

Dino Bajutti

MIKROSTRUKTURNA ANALIZA  $\text{CuAlMn}$  LEGURE S PRISJETLJIVOSTI  
OBLIKA

DIPLOMSKI RAD

Mentor:  
Doc. dr. sc. Ivana Ivanić

Članovi ispitnog povjerenstva:  
Predsjednik: Prof.dr.sc. Stjepan Kožuh  
Član: Doc.dr.sc. Ivana Ivanić  
Član: Prof.dr.sc. Mirko Gojić  
Zamjenski član: Prof.dr.sc. Ljerka Slokar Benić

Sisak, kolovoz 2022.



SVEUČILIŠTE U ZAGREBU  
METALURŠKI FAKULTET

UNIVERSITY OF ZAGREB  
FACULTY OF METALLURGY

IME: Dino  
PREZIME: Bajutti  
MATIČNI  
BROJ: M-97/19

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

## IZJAVU O IZVORNOSTI

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

Mikrostrukturna analiza CuAlMn legure s prisjetljivosti oblika

---

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

Sisak, 31.8.2022.

(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.*

KLASA: 602-04/22-04/14  
URBROJ: 2176-78/22-04- 121

Sisak, 15. lipnja 2022.

Temeljem točke IX. Naputka o diplomskom radu i diplomskom ispitu Pravilnika o studiranju na preddiplomskim studijima i diplomskom studiju Metalurškog fakulteta i članka 23. Statuta Metalurškog fakulteta, Fakultetsko vijeće na svojoj 12. redovitoj sjednici od 15. lipnja 2022. (t. 4), a na prijedlog Povjerenstva za nastavu, donosi

## ODLUKU

### o odobravanju teme, imenovanju mentora i stručnog voditelja i Povjerenstva za ocjenu i obranu diplomskog rada

#### I.

Studentu diplomskog sveučilišnog studija *Metalurgija* **DINI BAJUTTIJU** (M-97/19) za mentoricu diplomskog rada pod naslovom "Mikrostrukturalna analiza CuAlMn legure s prisjetljivosti oblika" ("Microstructural analysis of CuAlMn shape memory alloy") imenuje se **doc.dr.sc. Ivana Ivanić**.

#### II.

Studentu iz točke I. ove Odluke imenuje se Povjerenstvo za ocjenu i obranu diplomskog rada u sastavu:

1. prof.dr.sc. Stjepan Kožuh, Sveučilište u Zagrebu Metalurški fakultet – predsjednik,
2. doc.dr.sc. Ivana Ivanić, Sveučilište u Zagrebu Metalurški fakultet – članica,
3. prof.dr.sc. Mirko Gojić, Sveučilište u Zagrebu Metalurški fakultet – član,
4. prof.dr.sc. Ljerka Slokar Benić, Sveučilište u Zagrebu Metalurški fakultet – zamjenska članica.

#### III.

Ova Odluka stupa na snagu danom donošenja čime prestaje važiti Odluka o odobravanju teme, imenovanju mentora i stručnog voditelja i Povjerenstva za ocjenu i obranu diplomskog rada Fakultetskog vijeća od 27. travnja 2022. godine (KLASA: 602-04/22-04/14, URBROJ: 2176-78/22-04-76).

#### IV.

Protiv ove Odluke može se uložiti prigovor Fakultetskom vijeću Metalurškog fakulteta u roku 8 dana od dana primitka iste.

#### Dostavljeno:

- 1 x Dino Bajutti
- 4 x mentorica, članovi Povjerenstva
- 1 x Studentska referada
- 1 x Tajništvo
- 1 x pismohrana Fakultetskog vijeća
- 1 x pismohrana



Dekanica Metalurškog fakulteta

prof.dr.sc. Zdenka Zovko Brodarac

*Zahvaljujem se svojoj obitelji, posebno majci i ocu te djedu i baki na svemu pruženom i rečenom tijekom moga života i studija. Također se želim zahvaliti svojoj djevojci i prijateljima koji su period studiranja kao i sve ostalo učinili lakšim, poučnim i nezaboravnim. Posebne zahvale mentorici, doc.dr.sc. Ivani Ivanić, koja je svojim radom, trudom, dobrom voljom i uložnim vremenom uveliko pomogla pri izradi diplomskog rada. Također se želim zahvaliti prof.dr.sc. Stjepanu Kožuhu i prof.dr.sc. Mirku Gojiću koji su svojim stručnim savjetima i strpljenjem pomogli pri izradi diplomskog rada.*

## SAŽETAK

### MIKROSTRUKTURNA ANALIZA CuAlMn LEGURE S PRISJETLJIVOSTI OBLIKA

U ovom radu provedena je mikrostrukturalna analiza CuAlMn legure kemijskog sastava Cu – 8,2% Al – 8,3% Mn (mas %). Dobivena legura s prisjetljivosti oblika podvrgnuta je postupku kovanja i toplinske obrade. Toplinska obrada šipke nakon kovanja promjera 13 – 14 mm sastojala se od žarenja 870 °C/20 minuta uz hlađenje u pijesku i od žarenja na 870 °C/20 minuta uz hlađenje u vodi. Mikrostrukturalna analiza lijevanog stanja CuAlMn legure provedena je optičkom i pretražnom elektronskom mikroskopijom te energetske disperzijskom spektroskopijom. Nakon kovanja i toplinske obrade mikrostrukturalna analiza provedena je optičkom mikroskopijom. Rezultati su pokazali kako je mikrostruktura CuAlMn legure žarene na 870 °C/20' i hlađene u pijesku krupnozrnata dvofazna ( $\alpha+\beta$ ), dok je mikrostruktura CuAlMn legure žarene na 870 °C/20' i hlađene u vodi krupnozrnata martenzitna mikrostruktura. Putem optičke mikroskopije primjećene su pukotine u CuAlMn leguri. Ispitivanje makrotvrdoće provedeno je Brinell-ovom metodom, a rezultati pokazuju niže vrijednosti makrotvrdoće pri hlađenju u vodi za razliku od hlađenja u pijesku.

**Ključne riječi:** legure s prisjetljivosti oblika, CuAlMn legura, martenzit, toplinska obrada, mikrostruktura, makrotvrdoća

## ABSTRACT

### MICROSTRUCTURAL ANALYSIS OF CuAlMn ALLOY WITH SHAPE MEMORY EFFECT

In this work, a microstructural analysis of CuAlMn alloy with chemical composition Cu - 8.2% Al - 8.3% Mn (wt.%) was performed. The resulting shape memory alloy was subjected to a forging and heat treatment process. The heat treatment of the bar after forging with a diameter of 13 – 14 mm consisted of annealing at 870 °C/20 minutes with cooling in sand and of annealing at 870 °C/20 minutes with cooling in water. Microstructural analysis of the as cast state of CuAlMn alloy was performed by optical and scanning electron microscopy and energy dispersive spectroscopy. After forging and heat treatment, microstructural analysis was performed by optical microscopy. The results showed that the microstructure of CuAlMn alloy annealed at 870 °C/20' and cooled in sand has a large grained two phases ( $\alpha+\beta$ ), while the microstructure of CuAlMn alloy annealed at 870 °C/20' and cooled in water was a large grained martensitic microstructure. Cracks in the CuAlMn alloy were observed by optical microscopy. The macrohardness test was performed by the Brinell method, and the results show lower values of macrohardness during cooling in water unlike cooling in sand.

**Key words:** shape memory alloy, CuAlMn alloy, martensite, heat treatment, microstructure, macrohardness

## Sadržaj

1. UVOD .....	1
2. TEORIJSKI DIO .....	2
2.1. Opća svojstva bakra, aluminija, mangana .....	2
2.1.1. Bakar .....	2
2.1.2. Aluminij .....	2
2.1.3. Mangan .....	3
3. LEGURE NA BAZI BAKRA .....	5
3.1. Mjedi .....	7
3.2. Mesing .....	8
4. LEGURE S PRISJETLJIVOSTI OBLIKA .....	10
4.1. Proizvodnja legura s prisjetljivosti oblika .....	10
4.2. Osnovne mikrostrukturne faze legura s prisjetljivosti oblika .....	12
4.3. Efekt prisjetljivosti oblika .....	15
4.3.1. Jednosmjerni efekt prisjetljivosti oblika .....	16
4.3.2. Dvosmjerni efekt prisjetljivosti oblika .....	18
4.3.3. Pseudoelastičnost .....	18
4.4. Primjena legura s prisjetljivosti oblika .....	19
4.4.1. Potpuni oporavak .....	20
4.4.2. Ograničeni oporavak .....	21
4.4.3. Aktuatorski oporavak .....	22
4.4.4. Superelastični oporavak .....	23
4.5. Legure s prisjetljivosti oblika na bazi bakra .....	24
4.5.1. CuAl .....	24
4.5.2. CuAlNi .....	25
4.5.3. CuAlZn .....	26
4.5.4. CuAlMn .....	26
5. EKSPERIMENTALNI DIO .....	31
5.1. Izrada CuAlMn legure .....	31
5.2. Kovanje i toplinska obrada CuAlMn legure s prisjetljivosti oblika .....	31
5.3. Metalografska priprema uzoraka .....	33
5.4. Svjetlosna mikroskopija .....	34
5.4. Pretražna elektronska mikroskopija .....	35
5.5. Ispitivanje makrotvrdoće .....	36
6. REZULTATI I DISKUSIJA .....	37



6.1. Karakterizacija lijevanog stanja CuAlMn legure .....	37
6.2. Karakterizacija CuAlMn legure nakon plastične deformacije i toplinske obrade.....	40
6.3. Rezultati ispitivanja makrotvrdoće CuAlMn legure.....	48
7. ZAKLJUČAK .....	50
8. LITERATURA.....	51
ŽIVOTOPIS .....	54

## 1. UVOD

Metali su sjajne i čvrste kovine, a karakteriziraju ih još i različita svojstva poput: čvrstoće, duktilnosti, žilavosti, neprozirnosti te izvanredna provodljivost topline i elektriciteta itd. Oko 80 % svih prirodnih i umjetno stvorenih elemenata pripada metalima, dok samo 25 % iznosi njihova zastupljenost u Zemljinoj kori [1]. Razvojem civilizacije i tehnološkim napretkom, metal unazad nekoliko stoljeća pronalazi višenamjensku primjenu kao konstrukcijski materijal, dok su se tehnike taljenja, valjanja, kovanja počele razvijati još početkom brončanog doba. Korištenjem novih tehnologija, kroz dugi niz godina, dolazi do povećane potrošnje poznatih materijala što za posljedicu ima razvoj novih legura [2]. Svakodnevni inženjerski problemi i strožiji zakoni zahtijevaju učestali napredak u razvoju materijala kako bi se postigli što veći kapaciteti proizvodnje. Tako dolazi do razvoja tzv. „superfunkcionalnih“ materijala, odnosno, naprednih materijala koji se u današnje vrijeme sve više koriste za komercijalnu uporabu. Na takav način zadovoljene su potrebe za lakšim, ali čvršćim materijalima koji imaju niz funkcionalnih svojstava [3].

Švedski istraživač Gustav Arne Ölander 1932. godine pri istraživanju legure zlata i kadmija uočava karakterističnu promjenu gdje martenzitna faza, promjenom temperature, može poprimiti različiti oblik (*eng. shape memory effect, SME*). Daljnim istraživanjem utvrđeno je da se legura nakon temperaturne promjene može vratiti u svoje prvotno stanje, tj. da može „zapamtiti“ početni oblik, stoga ih se naziva legurama s prisjetljivosti oblika ili tzv. „pametne legure“ [4]. Zahvaljujući tehnološkom razvoju danas postoji velik broj navedenih legura, a najpoznatije legure su na bazi nikla, bakra, željeza te legure na bazi plemenitih metala [4].

Efekt prisjetljivosti oblika karakterizira materijale koji imaju sposobnost povratka u svoje prvobitno stanje (*eng. shape recovery*) prilikom primjene postupaka toplinske obrade ili nakon što su prethodno bili izloženi određenoj plastičnoj deformaciji [5].

Legure s prisjetljivosti oblika imaju sve širu komercijalnu primjenu u raznim industrijama poput automobilske, svemirske, biomedicini, robotici i dr. Razvojem tehnologija brojni istraživači pokušavaju proširiti sastav legura s prisjetljivosti oblika kako bi one postigle što širi temperaturni raspon primjene [6].

Najzastupljenija legura je NiTi (nitinol), no zbog visoke cijene nikla i titana ograničena joj je primjena. Konstantna inženjerska istraživanja za boljim, jeftinijim i praktičnijim dovode do supstitucije skupocijenih nitinol legura s legurama na bazi bakra i željeza. Put prema komercijalnoj primjeni legure na bazi bakra pronalaze zbog nižih troškova proizvodnje dok legure na bazi željeza imaju prednost zbog jednostavnog procesa proizvodnje [4].

S obzirom na navedena svojstva i prednosti legura s prisjetljivosti oblika na bazi bakra, u ovom radu istraživana je Cu – 8,2 % Al – 8,3 % Mn legura dobivena klasičnim lijevanjem u kalup te naknadno obrađena kovanjem i toplinskom obradom.

## 2. TEORIJSKI DIO

### 2.1. Opća svojstva bakra, aluminijsa, mangana

Bakar, aluminij i mangan kemijski su elementi koji se primjenjuju u metalurškim procesima, a imaju različita svojstva i karakteristike.

#### 2.1.1. Bakar

U antičkoj Grčkoj, cjelokupna proizvodnja bila je vezana za otok Cipar, otkuda i potječe naziv „aes cyprium“, tj. ciparska ruda. Latinskog imena „cuprum“, bakar je kemijski element 11. skupine periodnog sustava elemenata, simbola Cu, crvenkaste boje, mekan teški metal, gustoće  $8,92 \text{ g/cm}^3$ , tališta  $1083 \text{ }^\circ\text{C}$ . Slika 1 prikazuje bakar u elementarnom stanju [7].

Bakar je najbolji vodič topline i električne struje nakon srebra, a također ga karakterizira otpornost prema koroziji, izvrsna duktilnost te lagana strojna obradivost. Tehnološkim razvojem dolazi do sve veće primjene kako legura na bazi bakra tako i bakra kao legirnog elementa. Nije topljiv u razrijeđenim kiselinama, ali ga dušična kiselina nagriza. U današnje vrijeme rijetko se pronalazi u elementarnom stanju, stoga je prisutan u obliku ruda s određenom količinom primjesa. Najveća količina rafiniranog bakra proizvodi se iz ruda, a države koje prednjače u proizvodnji su: Čile, Kanada, Rusija, Sjedinjene Američke Države, Republika Kongo itd. Elementarni bakar i legure na bazi bakra upotrebljavaju se za proizvodnju električnih vodiča, generatora, motora, transformatora, izradu spremnika, cijevi, izmjenjivača topline i za još niz uređaja u kemijskoj, prehrambenoj i drugim industriji [7].

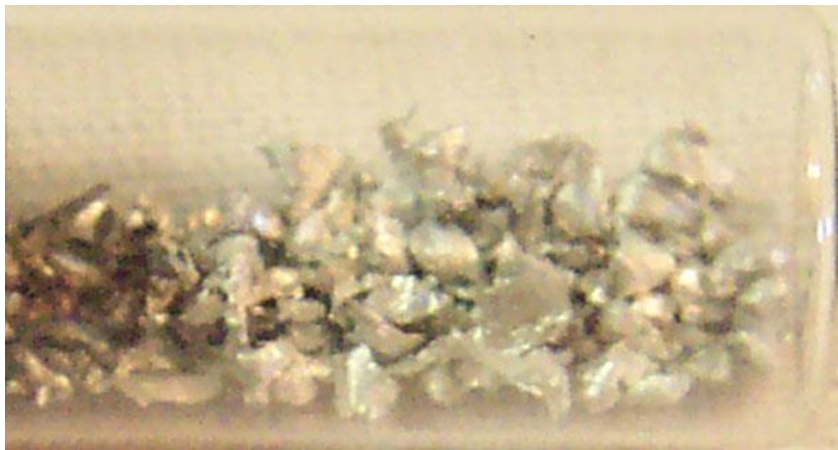


Slika 1. Fotografski snimak bakra u elementarnom obliku [7]

#### 2.1.2. Aluminij

Aluminij je laki metal koji je poslije kisika i silicija najrašireniji u Zemljinoj kori. Slika 2 prikazuje aluminij u elementarnom stanju. On je sastavni dio gline i mnogobrojnih stijena. Dobro provodi toplinu i električnu struju, a gustoća mu je  $2,70 \text{ g/cm}^3$ . Postojan je i u zraku i u

vodi zbog kompaktnog površinskog oksidnog sloja. Reagira s kiselinama gdje nastaje trovalentni aluminijev kation i s lužinama gdje nastaje aluminantni anion. Čisti aluminij je puno otporniji prema kemijskim utjecajima i bolji je vodič električne struje. Kako je čisti aluminij izrazito mekan, veću primjenu imaju njegove mnogobrojne legure. On se koristi kod gradnje zrakoplova, vozila i dalekovoda, a značajnu primjenu ima u kemijskoj industriji, građevni, elektrotehnici i sl. Njegove tanke folije upotrebljavaju se u prehrambenoj industriji, služi za dezoksidaciju čelika, a aluminijev prah služi kao pigment bojama, sastojak eksploziva i sl [8].



Slika 2. Fotografski snimak aluminija u elementarnom stanju [9]

### 2.1.3. Mangan

Mangan je teški metal, srebrnosive boje, otporan na strojnu obradu i trošenje, krhka kovina, kemijskim karakteristikama sličan željezu. Slika 3 prikazuje mangan u elementarnom stanju. Mangan je element 7. skupine periodnog sustava elemenata, kemijskog simbola Mn. Gustoća mu je  $7,44 \text{ g/cm}^3$ , točka taljenja  $1246 \text{ }^\circ\text{C}$ , dok mu je točka vrenja  $2061 \text{ }^\circ\text{C}$ . Pripada skupini prijelaznih elemenata te je raširen u obliku raznih spojeva. Njegov udio u Zemljinoj kori iznosi  $0,085 \%$ . Lako se otapa u razrijeđenim kiselinama. Postupci dobivanja u metalnom ili tehničkom stanju su aluminotermija i silikotermija, dok se za produkt čistog stanja koristi elektroliza otopine. Služi kao dezoksidans bakru te kao legirajući element s drugim metalima. Preko  $90 \%$  manganovih ruda prerađuje se elektro postupkom pri čemu se dobiva feromangan koji služi kao legirna komponenta [10].



Slika 3. Fotografski snimak mangana u elementarnom stanju [11]

### 3. LEGURE NA BAZI BAKRA

Karakteristike legura na bazi bakra su: srednja čvrstoća, dobro se lijevaju, lako se obrađuju toplom ili hladnom deformacijom i pogodne su za proizvodnju raznih proizvoda poput žica, traka, limova, cijevi i sl. Uvjeti za gotovi proizvod su čvrstoća i tvrdoća koje se dobivaju hladnom deformacijom materijala. Legure na bazi bakra se dobro prerađuju i toplom deformacijom, odnosno postupcima valjanja i kovanja [12].

Bakar se dijeli prema kemijskom sastavu na:

- tehnički bakar,
- bakar s manjim dodacima,
- legure bakar-cink (mesinzi),
- legure bakra bez cinka (bronce): Al – bronce, Si – bronce, Be – bronce itd. [12].

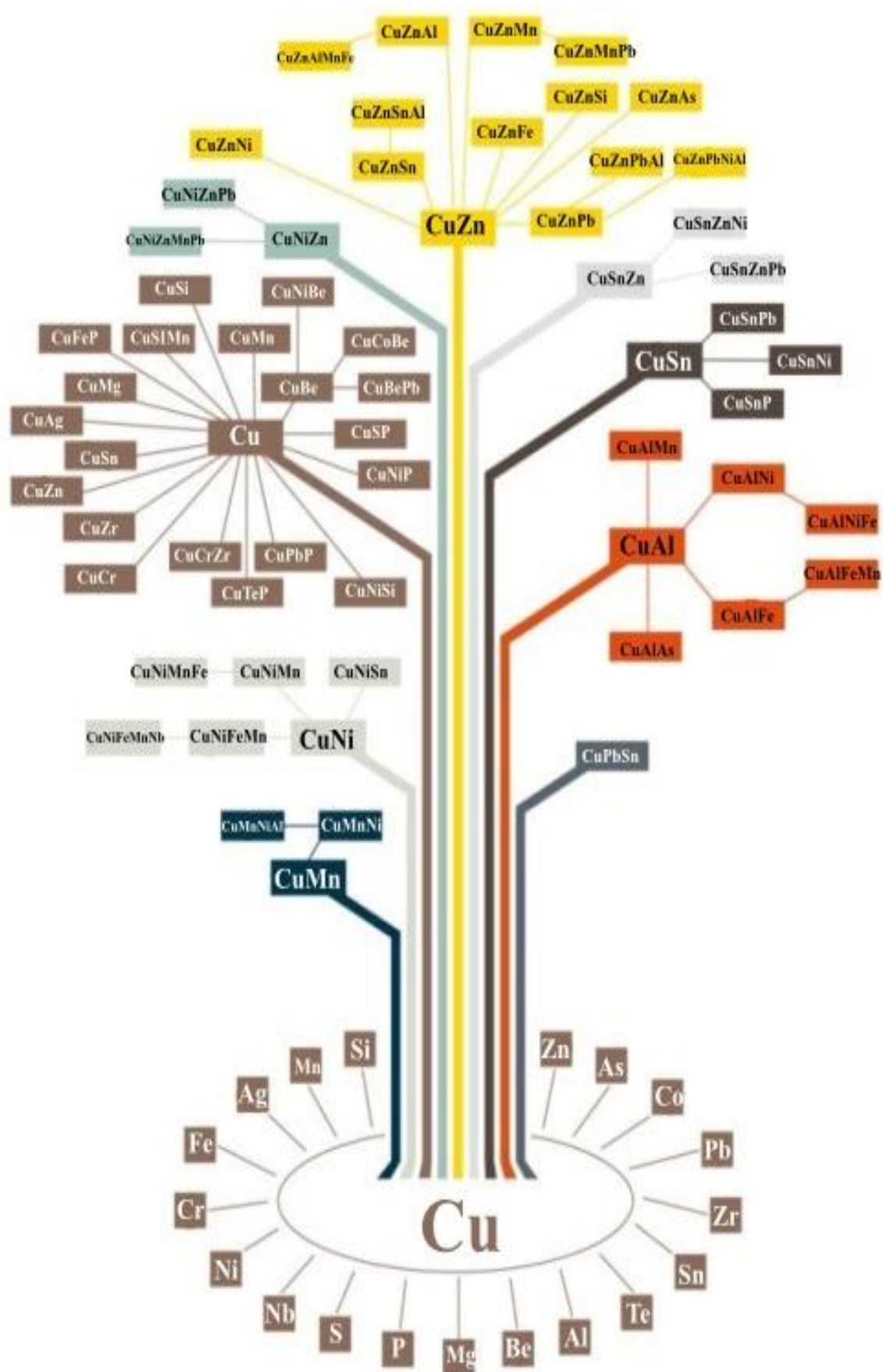
Poznato je preko 400 legura na bazi bakra, a svaka od njih ima specifične karakteristike. Legure na bazi bakra dijele se na legure za gnječenje i legure za lijevanje. Na slici 4 prikazana je podjela legura na bazi bakra [12].

Cu – legure za gnječenje su:

- C1xx – bakar s minimalno 99,3 % ili više Cu i bakar sa sadržajem 96-99,3 % Cu,
- C2xx – legure bakar-cink (mesinzi),
- C3xx – legure bakar-cink-olovo,
- C4xx – legure bakar-cink-kositar (kositar mesinzi),
- C5xx – legure bakar-kositar (fosforna bronca),
- C6xx – legure bakar-aluminij, bakar-silicij i razne legure bakar-cink i
- C7xx – legure bakar-nikal i bakar-nikal-cink [12].

Cu – legure za lijevanje su:

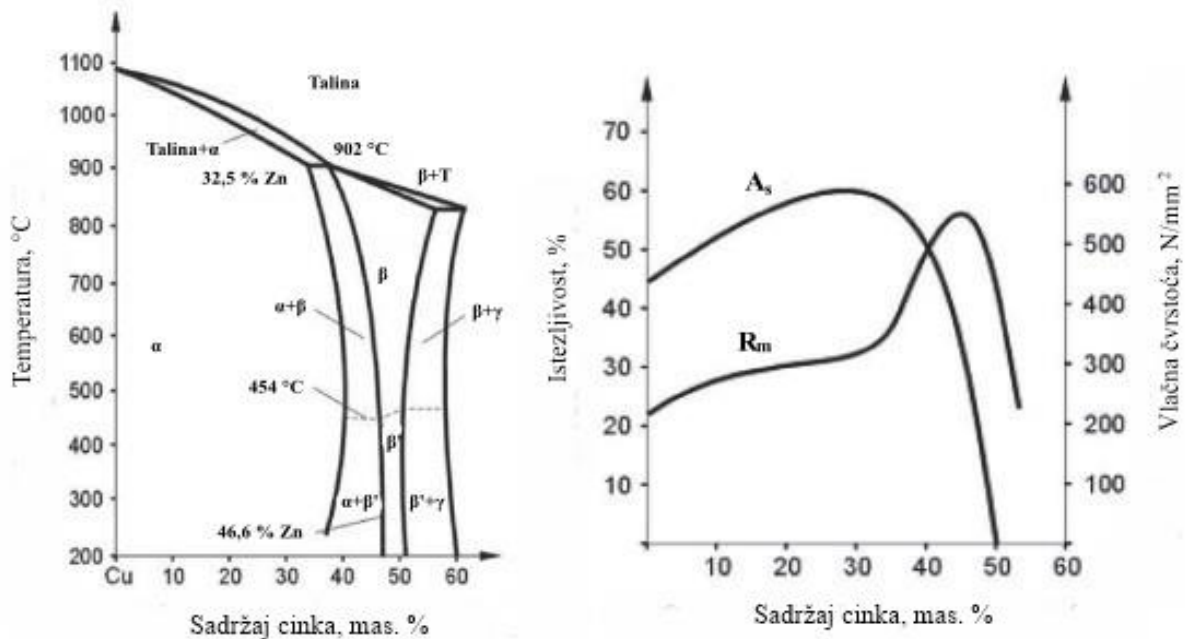
- C8xx – lijevani bakar, lijevani bakar visoke čvrstoće, lijevani mesinzi različitih vrsta, legure magnezij-bronca i bakar-cink-silicij,
- C9xx – legure bakar-kositar, bakar-kositar-olovo, bakar-kositar-nikal, bakar-aluminij-željezo, bakar-nikal-željezo i bakar-nikal-cink [12].



Slika 4. Podjela legura na bazi bakra [13]

### 3.1. Mjedi

Mjedi su legure bakra koje sadrže cink, najrasprostranjenije su te imaju raznoliku primjenu. Njihove glavne karakteristike su: izvrsna električna, ali i toplinska vodljivost, izuzetna mehanička svojstva, antikorozivnost i sposobnost prerađivanja u hladnom i toplom stanju [12]. Slika 5a prikazuje dijagram stanja u kojem je vidljivo kako bakar na temperaturi približno 900 °C otapa 32,5 % cinka, dok slika 5b prikazuje omjer istezljivosti ( $A_s$ ) i vlačne čvrstoće ( $R_m$ ) prema % Zn.



Slika 5. Dijagram stanja CuZn legure (a), prikaz utjecaja cinka na mehanička svojstva CuZn legure (b) [13]

Bakar na temperaturi od 902 °C otapa 32,5 % cinka. Na sniženim temperaturama topljivost raste do 39 % pri 45 °C. Sporo hlađenje omogućava postizanje ravnoteže. Topljivost cinka u bakru pri temperaturi od 250 °C opada do 35,2 % zbog brzog hlađenja dok na sobnoj temperaturi ostaje oko 37 % cinka, ta intersticijska otopina označena je s  $\alpha$ . Zbog porasta cinka u leguri iznad 37 % dolazi do intermetalne faze  $\beta'$  tzv. sređene strukture.  $\beta'$  faza je žilava i tvrda na sobnoj temperaturi. Pri zagrijavanju od 454 °C prelazi u  $\beta$  fazni oblik tzv. nesređenu strukturu koja se oblikuje deformiranjem. S porastom sadržaja cinka višim od 50 % dolazi do pojave  $\gamma$  faze koja je izrazito krhka. Takva legura je izrazito nepovoljna u inženjerskoj te komercijalnoj primjeni. Zbog svojih svojstava takve legure ne sadrže više od 44 % cinka. Mjedi se mogu podijeliti na hladno i toplo gnječene legure [12].

Hladno gnječene  $\alpha$ -mjedi po svojoj mikrostrukturi su jednofazne homogene legure. Imaju dobru duktilnost koja je maksimalna pri 30 % cinka. Kako bi se to postiglo legura mora biti maksimalne čistoće. Zbog svoje visoke čistoće ova legura u proizvodnji je izrazito skupa. Zbog pregrijavanja legure dolazi do efekta pod nazivom „narančina kora“. Nakon pregrijavanja porast zrna je brz tako da pri sljedećem prešanju zrno toliko poraste da je vidljivo bez optičkih pomagala. One su osjetljive na naponsku koroziju. Prilikom hladnog oblikovanja dislokacije se



nakupljaju na granicama zrna i ta mjesta poprimaju stanje s višom energijom. Korozija se može javiti zbog manjih količina amonijaka i vlage, u obliku interkristalne korozije. Zbog korozije, slabe veze po granicama zrna i dolazi do pukotina zbog zaostalih naprezanja. Korozijska napetost uklanja se putem žerenja kako bi se smanjilo zaostalo naprezanje čija temperatura nakon prerade treba biti oko 250 °C [12].

Toplo gnječene ( $\alpha+\beta$ ) mjedi su legure koje sadrže od oko 37 % cinka i do 60 % bakra. Njihov gotovo potpun oblik postiže se toplom preradom. U početnim fazama oblikuju se u toplom stanju. Hladnim oblikovanjem dobivaju se završne dimenzije i dolazi do odgovarajućeg očvrstnuća koji pogoduje daljnjoj uporabi ili preradi. Najbolje područje za toplu preradu je između 650 °C i 750 °C. Postupcima odvajanja čestica dolazi do smanjenja žilavosti i heterogenosti što poboljšava obradivost ovih legura, a za daljnje poboljšanje obradivosti dodaje se olovo (1-3 %). Kod ( $\alpha+\beta$ ) mjedi može doći do korozije koja se naziva „korozija cinka“ ili „odcinkavanje“. Ova vrsta korozije može nastati u vodenim otopinama uz lokalnu koroziju. Napredovanjem otapanja bakra i cinka pomiču se elektrokemijski potencijali na graničnoj površini metal/otopina i pri tome nastaju uvjeti koji uzrokuju da se plemeniti bakar ponovno taloži, dok  $\beta$ -faza korodira. Ova vrsta korozije može se spriječiti upotrebom posebnih mjedi [12].

Posebne mjedi sadrže od 54-62 % bakra i do 7 % drugih elemenata, a ostalo je cink. Radi se o toplo oblikovanim legurama čija se primjena učestalo koristi i u lijevanom stanju. Njihova vlačna čvrstoća u lijevanom ili kovanom stanju iznosi više od 700 N/mm<sup>2</sup>. Dodatkom kemijskih elemenata kao što su željezo, mangan, nikal, aluminij, silicij u iznosu do 2 % i kositra do 1% dovodi do povećanja korozijske otpornosti. Aluminij povećava čvrstoću, a istežljivost ostaje ista. Aluminij na površini stvara oksidni sloj i štiti mjed od oksidacije. Dodatak nikla mjedi rezultira povećanjem čvrstoće, otpornošću prema koroziji i djeluje na usitnjenje zrna pri žarenju. Također, dodatkom mangana kao i dodatkom nikla dolazi do poboljšanja antikorozivnih svojstava. Pri udjelu mangana iznad 4 % smanjuje se žilavost i istežljivost mjedi. Silicij smanjuje zaostala naprezanje. Željezo usitnjava zrno i povećava čvrstoću. Kositar povećava otpornost na koroziju u morskoj vodi [13].

Lijevane mjedi imaju od 36-43 % bakra i od 1-3 % olova. Mjedi su određene intervalom skrućivanja i tom prilikom unutar zrna ne dolazi do stvaranja segregacija. Zbog čvrstoće njihova učestala primjena je u lijevanom stanju, no ne primjenjuju se prilikom hladnog oblikovanja [13].

### 3.2. Mesing

Mesinzi su legure koje sadrže do 46 % cinka, uz bakar mogu biti i manje količine kositra, željeza, nikla, aluminijska i silicija. Oni se mogu podijeliti na čiste mesinge i mesinge s dodacima. Čisti mesinzi (binarne legure bakra i cinka) čine osnovu ostalih vrsta mesinga i mogu se podijeliti u tri podgrupe. Prva podgrupa su  $\alpha$ -mesinzi koji sadrže do 39 % cinka. Ove legure su plastične i dobro se ponašaju pri obradi hladnom i toplom deformacijom i pri zavarivanju [12].

Druga podgrupa su ( $\alpha+\beta$ )-mesinzi koji imaju dvofaznu strukturu koja se počinje stvarati kada sadržaj cinka u mesingu naraste iznad 39 %, ali granica je obično već i pri 36 % cinka. Porastom cinka udio  $\beta$  faze povećava se za razliku od  $\alpha$  faze, a pri sadržaju 45 % cinka struktura se u potpunosti sastoji od  $\beta$  faze. Povećavanjem sadržaja cinka dolazi do  $\gamma$  faze gdje su mesinzi s

više od 50 % cinka koji su tehnički neupotrebljivi.  $\beta$ -mesinzi su za obradu toplom deformacijom, a  $\alpha$ -mesinzi su za obradu hladnom deformacijom. Boja legura ovisi o udjelu cinka. Manje količine cinka (do 5 %) neznatno utječu na crvenu boju. Od 5-10 % cinka legura je crveno-brončane boje. Od 15 % cinka legura postaje crveno-zlatna, a pri sadržaju 20 % cinka postaje žuto-zlatna. Mesinzi s 25-38 % cinka su zeleno-žute boje, a s 38-45 % cinka vraćaju se u tonove zlatno-žute boje. U praksi, trgovini, mesinzi koji sadrže veće količine bakra (iznad 72 %) nazivaju se tombacima. Oni se dijele na crveni, zlatni i žuti tombak [12].

## 4. LEGURE S PRISJETLJIVOSTI OBLIKA

Legure s prisjetljivosti oblika predstavljaju relativno novi materijal kojeg neposredno poslije zagrijavanja karakterizira apsolutni oporavak kristalne strukture. Naime, navedeni materijal karakterizira sposobnost povratka u svoje prvobitno stanje nakon nastanka većih neelastičnih deformacija, tj. u stanje u kojem se nalazio prije toplinske obrade. Tijekom većih napreznja karakterizira ga povratak u svoj prvobitni oblik prilikom povećanja temperature. Povratak u prvobitni oblik omogućen je zbog postojanja dvije različite čvrste faze tj. austenitne faze koja je stabilna na visokim temperaturama i martenzitne faze koja je stabilna na niskim temperaturama [14].

Legure s prisjetljivosti oblika pripadaju metalnim materijalima s dvije, tri ili četiri komponente i s posebnim sastavom. One su podijeljene u nekoliko skupina:

- legure na bazi nikla: NiTi (tzv. nitinol), NiMnGa;
- legure na bazi bakra: Cu-Zn-X (X = Al, Si, Sn, Ga, Mn), Cu-Al-X (X = Ni, Be, Zn, Mn), Cu-Zn-Al-X (X = Ni, Mn);
- legure na bazi željeza: Fe-Mn, FePt, FeMnSi, FeCoNiTi itd;
- legure na bazi plemenitih metala: AuCd, AuAg, PtAl, PtTi, PtGa;
- tzv. „egzotične“ legure: InTe, InCd, VNb [8].

Ovi materijali nazvani su još i „memorijski“ materijali zbog svoje sposobnosti „prisjećanja“ termomehaničkih tretmana. Osnovno svojstvo ovih legura je sposobnost zadržavanja deformiranog oblika čime dolazi do izražaja efekt prisjetljivosti oblika. Mogućnost obnavljanja izvornog oblika zbog nastalih termomehaničkih opterećenja dovodi do pojave pseudoelastičnosti [15].

### 4.1. Proizvodnja legura s prisjetljivosti oblika

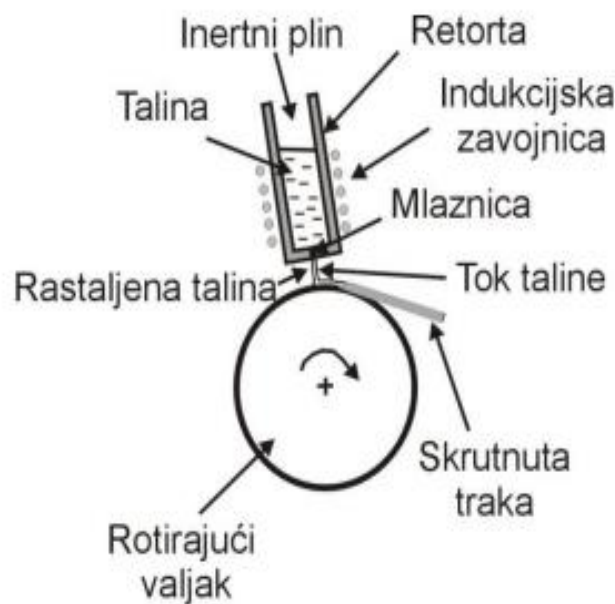
Legure s prisjetljivosti oblika pripremaju se različitim tehnikama koje obuhvaćaju taljenje, lijevanje u kalupe, sinteriranje, priprema filmova vakumskom depozicijom, toplinsko naštrcavanje i sl. Taljenje čistih metala i predlegura može se provoditi u posebnim pećima koje su namijenjene za takve vrste materijala [16].

U današnje vrijeme koristi se nekoliko načina proizvodnje legura s prisjetljivosti oblika. Metode koje se najčešće koriste za proizvodnju legura s prisjetljivosti oblika su: indukcijско taljenje, vakuum indukcijско taljenje, „melt spinning“ postupak, postupak kontinuiranog vertikalnog lijevanja, taljenje elektronskim snopom te plazma-lučno taljenje. Proizvodnja homogenih legura na bazi bakra moguća je još metodom mehaničkog legiranja i praškaste metalurgije. Nakon čega slijedi obrada legura toplom deformacijom tj. kovanje i valjanje te hladnom deformacijom tj. vučenje i valjanje [17].

S obzirom na složenost proizvodnje legura s prisjetljivosti oblika, metode brzog skrućivanja ne predstavljaju probleme prilikom izrade istih. Pri brzom skrućivanju brzina hlađenja iznosi  $10^3$  K/s i više, jer pri visokim brzinama hlađenja, za vrijeme skrućivanja i hlađenja dostupan je samo jedan manji vremenski period za odvijanje difuzijskih procesa. Prednosti brzog skrućivanja su: nastanak sitnozrnate mikrostrukture, visoka topljivost u krutom stanju, manji broj segregacija, bolja homogenost itd. Tako proizvedene legure karakterizira bolja stabilnost

mehaničkih svojstava na povišenim temperaturama, manji porast zrna tijekom obrade, bolja otpornost na starenje itd. Ujedno, može doći i do poboljšanja električnih i magnetskih svojstava te korozijske otpornosti legure [17].

„Melt-spinning“ metodu lijevanja karakterizira mlaz taline koji se skrućuje u hladenoj tekućini, plinu ili na čvrstoj podlozi za proizvodnju žica, traka, vlakana itd. Najzastupljenija metoda za proizvodnju brzo skrutnutih traka je „Free Jet Melt Spinning“. Metoda se zasniva na tome da talina kroz raspršivač dopire na površinu rotirajućeg valjka, nakon čega nastupa faza skrućivanja. Širina traka zavisi o veličini mlaznice, dok debljina trake uobičajno iznosi od 10 do 100  $\mu\text{m}$ . Karakteristične brzine hlađenja su 105 – 107 K/s [17]. Slika 6 prikazuje shematski prikaz „melt spinning“ metode.



Slika 6. Shematski prikaz „melt spinning“ metode

S obzirom da su brzine hlađenja prilikom „melt spinning“ lijevanja CuAlNi, CuZnAl i NiTi legure dovoljno velike kako bi se zadržala homogena  $\beta$  faza neovisno o kemijskom sastavu, dok bi u slučaju sporijeg hlađenja došlo do pojave drugih faza (npr.  $\gamma_2$  faza). Treba istaknuti kako kod legura s volumno-centriranom kubičnom strukturom brzina hlađenja dovodi do nastanka martenzitne mikrostrukture u lijevanom stanju, a dobiveni proizvodi tj. trake karakterizira efekt prisjetljivosti oblika već u lijevanom stanju [17].

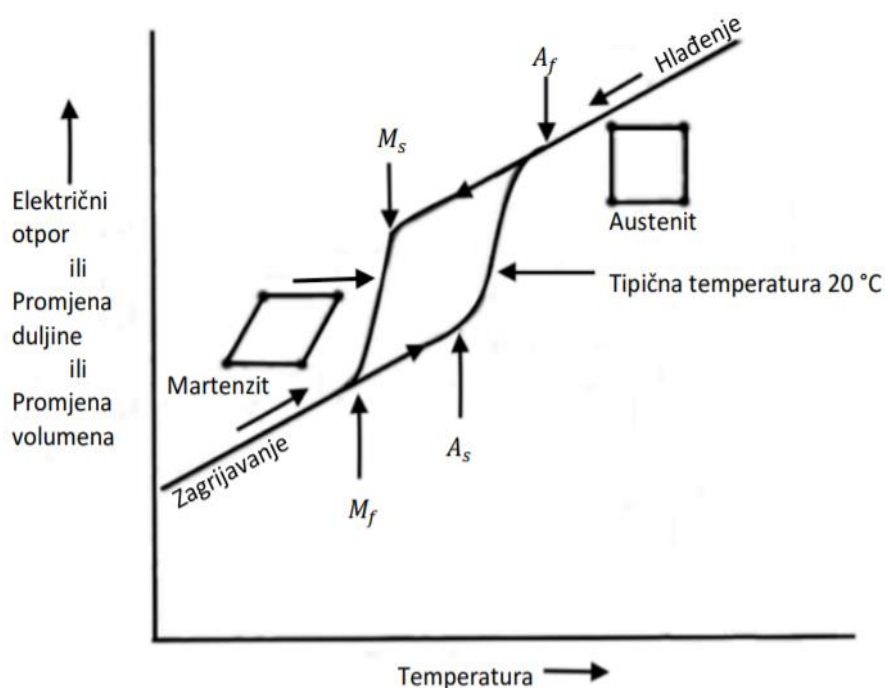
Kako bi se poboljšala mehanička svojstva i smanjila transformacijska temperatura potrebno je povećati brzinu hlađenja, čime dolazi do smanjenja zrna i koncentracija grešaka rešetke se povećava. Kako koncentracija grešaka rešetke tj. dislokacije, slobodna mjesta itd. uveliko utječu na temperaturu martenzitne transformacije, greške rešetke sprječavaju rast martenzita i snižavaju temperature faznih transformacija [17].

#### 4.2. Osnovne mikrostrukturne faze legura s prisjetljivosti oblika

Osnovne faze legura s prisjetljivosti oblika dijelimo na austenitnu i martenzitnu fazu. Austenitna faza je početna faza unutar koje proces transformacije započinje. Konačni cilj je toplinskom obradom i mehaničkim opterećenjem postići martenzitnu fazu tj. mekaniju fazu, kako bi se prelaskom iz jednog faznog područja u drugo fazno područje ostvario efekt prisjetljivosti oblika. Ovakva vrsta transformacije nastaje zbog povećanja temperature ili naprezanja [18].

Početna i završna faza, tj. transformacija početne i završne faze odvijaju se u čvrstom stanju, no s različitim kristalografskim uređenjima. Austenitna faza posjeduje prostorno-centriranu kubičnu strukturu, a martenzitna faza posjeduje plošno-centriranu kubičnu strukturu. Transformacija između ove dvije faze naziva se martenzitna termoplastična transformacija. Zbog svoje kristalne strukture, austenit, ima visok Youngov modul elastičnosti dok martenzit ima nisku razinu skrućivanja. Stablnost ove dvije faze ovisi o temperaturi, ali i primjeni mehaničkog naprezanja. Iz austenita se dobiva kristalna struktura martenzita i to zbog promjene temperature ili prilikom mehaničkog naprezanja. Povratak u austenitnu fazu može se ostvariti zagrijavanjem ili smanjenjem mehaničkog naprezanja. Ako na leguru ne djeluje određena unutarnja sila tj. naprezanje, dolazi do nastanka deformacije [18]. Na slici 7 vidljiva je promjena martenzitne transformacije pod utjecajem temperature. Temperature koje karakteriziraju transformaciju legura s prisjetljivosti oblika dijele se na:

- $A_s$  – označava temperaturu početka austenitne transformacije ( $^{\circ}\text{C}$ ),
- $A_f$  – označava temperaturu završetka austenitne transformacije ( $^{\circ}\text{C}$ ),
- $M_s$  – označava temperaturu početka martenzitne transformacije ( $^{\circ}\text{C}$ ) i
- $M_f$  – označava temperaturu završetka martenzitne transformacije ( $^{\circ}\text{C}$ ) [18].

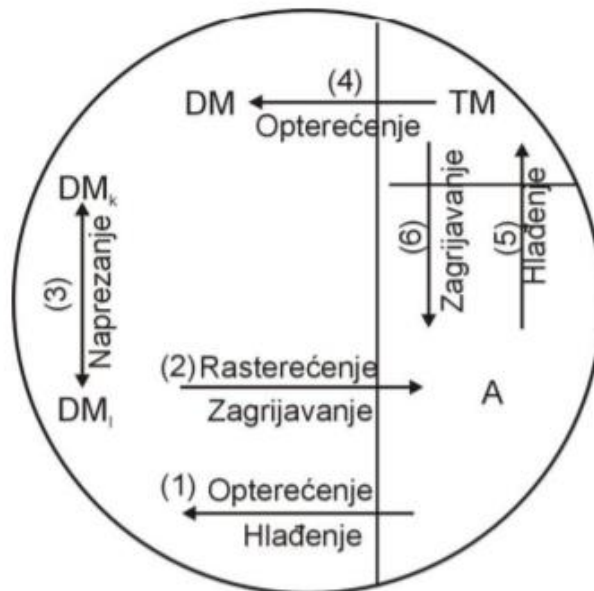


Slika 7. Dijagram promjene svojstva za martenzitnu transformaciju pod temperaturnim djelovanjem [18]

Faze materijala se mijenjaju kada se mijenja temperatura u odsutnosti primijenjenog napreznja. Postotak martenzita u određenim legurama prikazuje se parametrom ( $\xi$ ). Transformacija materijala započinje nakon hlađenja iz jednofaznog sustava kojeg čini 100 % austenita faza (temperatura  $\geq A_f$  i  $\xi=0$ ) i postiže koherentan sastav austenita i martenzita no u drugačijim omjerima. Također dolazi do postizanja 100 % martenzitne faze (temperatura  $\leq M_f$  i  $\xi=1$ ). Ako se legure zagrijavaju tada nastaje suprotan proces [19].

Na slici 8 prikazana je shema šest potencijalnih transformacija između austenita, samoprilagođavajućeg martenzita i martenzita, a dijele se na:

1. Transformacija austenita u napreznjem inducirani martenzit ( $A \rightarrow DM$ ),
2. Napreznjem inducirani martenzit izložen visokim temperaturama rezultira transformacijom u austenit ( $DM \rightarrow A$ ),
3. Napreznjem inducirani martenzit reverzibilna je transformacija pri napreznju između (varijante k) i (varijante l) ( $DM_k \leftrightarrow DM_l$ ),
4. Pri napreznju samoprilagođavajući martenzit transformira se u napreznjem inducirani martenzit ( $TM \rightarrow DM$ ),
5. Transformacija austenita prilikom napreznja u napreznjem inducirani martenzit ( $A \rightarrow DM$ ),
6. Zagrijavanjem definirana transformacija samoprilagođavajućeg martenzita u austenit ( $TM \rightarrow A$ ) [27].



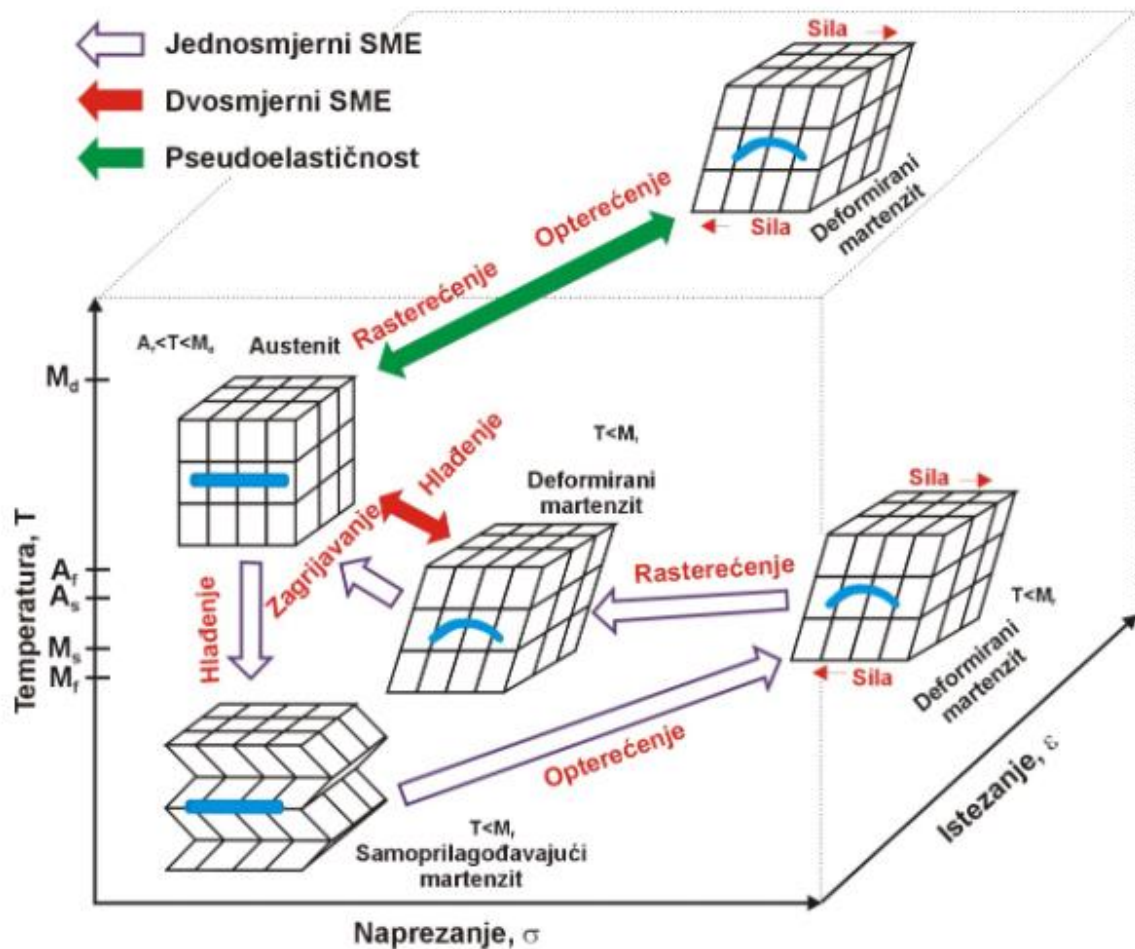
Slika 8. Shematski je prikaz šest faznih transformacija između austenita, samoprilagođavajućeg martenzita i martenzita (A - austenit, TM – samoprilagođavajući martenzit, DM – napreznjem inducirani martenzit,  $DM_k$  – napreznjem inducirani martenzit (varijanta k),  $DM_l$  – napreznjem inducirani martenzit (varijanta l)) [3]

Tijekom austenitno – martenzitne transformacije svaka novonastala martenzitna ćelija ima drugačiju kristalografsku orijentaciju za razliku od početnih kubnih faza. Varijanta je jedinična ćelija s drugačijom orijentacijom. Veći broj varijanti martenzita rezultirao je iz mnogobrojnih deformacija austenitne rešetke. Zbog stabilnosti martenzita pri nižim temperaturama dolazi do transformacije rešetke koja je inducirana smanjenjem temperature ispod temperatura transformacije, tzv. temperaturno inducirana martenzitna transformacija. Utjecajem visokih temperatura dolazi do stabilnosti austenita, što rezultira martenzitnom transformacijom zbog vanjskih opterećenja [20].

Nakon transformacije izvorne faze martenzita dolazi do nastanka većeg broja varijanti. Broj varijanti koje nastaju određen je kristalnom strukturom martenzita i poklapanjem rešetke s izvornom fazom jedinične ćelije. Važno je istaknuti da se materijal transformira iz faze koja ima višu kristalografsku simetriju, tj. iz austenitne faze u fazu koja ima nižu kristalografsku simetriju tj. u martenzitnu fazu. Nastalom transformacijom dolazi do višebrojnih simetrički povezanih varijanti [21].

Postoje 24 varijante martenzita, što ukazuje da je moguće nastajanje šest skupina martenzitnih pločica s po četiri međusobno različite orijentacije martenzita. Oblikovanje martenzita u teoriji je naprežanjem inducirano ili samoprilagođavajuće. Tanke pločice, iglice ili štapići pokazatelj su nastanka martenzitne faze s izrazito definiranom kristalnom orijentacijom. Postojanje samoprilagođavajućeg martenzita i austenita postojano je i za vrijeme toplinske obrade bez naprežanja. Legure s prisjetljivosti oblika mogu biti u dvije različite faze:

- s tri različite kristalne strukture (samoprilagođavajući martenzit, martenzit inducirani naprežanjem te austenit),
- i šest mogućih transformacija (slika 9) [3].



Slika 9. Kristalne strukture i faze legura s prisjetljivosti oblika (T – samoprilagodavajući martenziti, DT – naprezanjem inducirani martenziti) [3]

#### 4.3. Efekt prisjetljivosti oblika

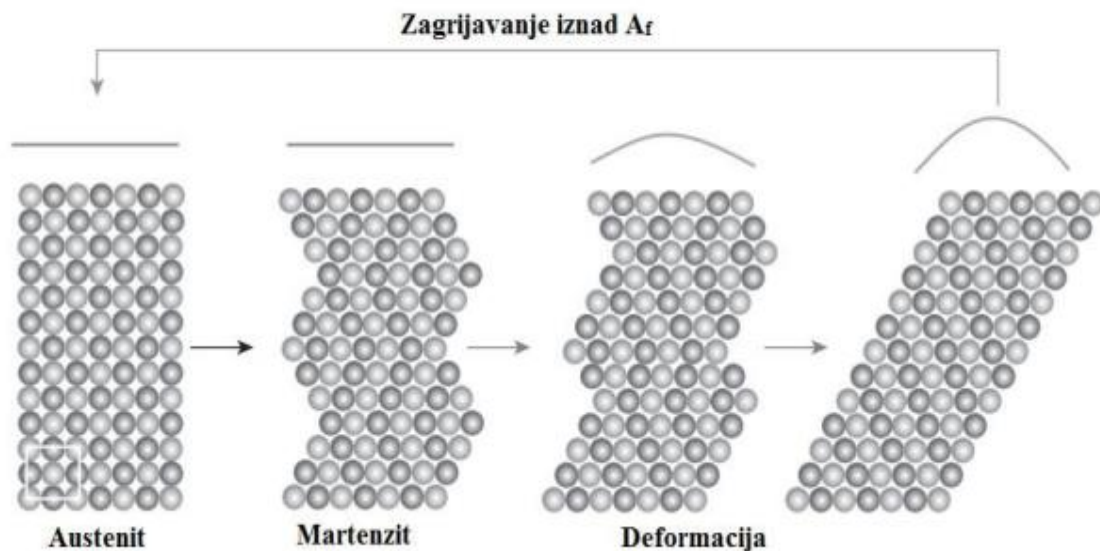
Najvažnija karakteristika legura s prisjetljivosti oblika je efekt prisjetljivosti oblika. Efekt prisjetljivosti posjeduje specifične sposobnosti održavanja kristalne strukture u martenzitoj fazi što je značajna faza pri niskim temperaturama. Guste kristalne ravnine smještene sa suprotnom orijentacijom te visok stupanj pokretljivosti sačinjavaju martenzitu fazu. Navedene karakteristike sugeriraju na nizak Youngov modul elastičnosti te optimalno prigušenje vibracije [22].

Efekt prisjetljivosti oblika može se objasniti na primjeru žice, koja ima martenzitu fazu pri sobnoj temperaturi, a temperatura martenzitarne transformacije je poprilično iznad sobne temperature. Žica se može lako saviti, budući se martenziti lako mogu deformirati pomoću sraslanja ili reorijentacije. Deformacija se može definirati kao promjena varijante. Ako zagrijavamo savijenu žicu na temperaturu iznad  $A_f$ , martenziti se transformiraju natrag u austenit te žica poprima svoj početni oblik. Ovaj proces je moguć, zbog toga što je svaka varijanta načinjena od jednog austenitnog kristala. Nakon što se uzorak ohladi na sobnu temperaturu,



žica se ponovno transformira u martenzit, ali njen oblik se sada ne mijenja zbog samoprilagođavajuće martenzitne strukture [22].

Na slici 10 je prikazan mehanizam efekta prisjetljivosti oblika. Glavno svojstvo legura s prisjetljivosti oblika je efekt prisjetljivosti oblika, koji može biti jednosmjerni i dvosmjerni [22].

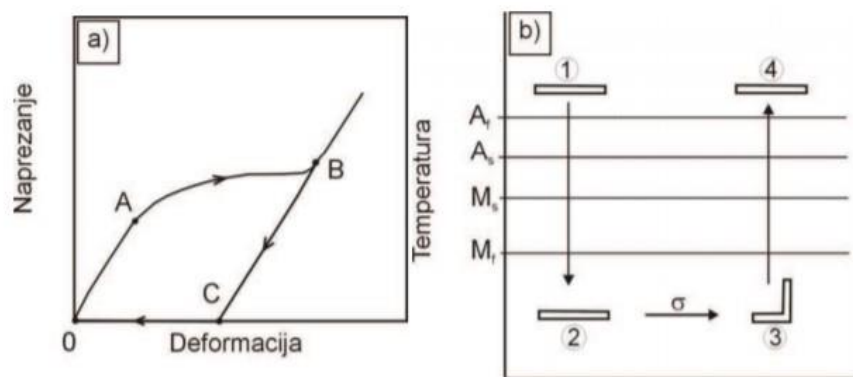


Slika 10. Mehanizam nastajanja efekta prisjetljivosti oblika [23]

#### 4.3.1. Jednosmjerni efekt prisjetljivosti oblika

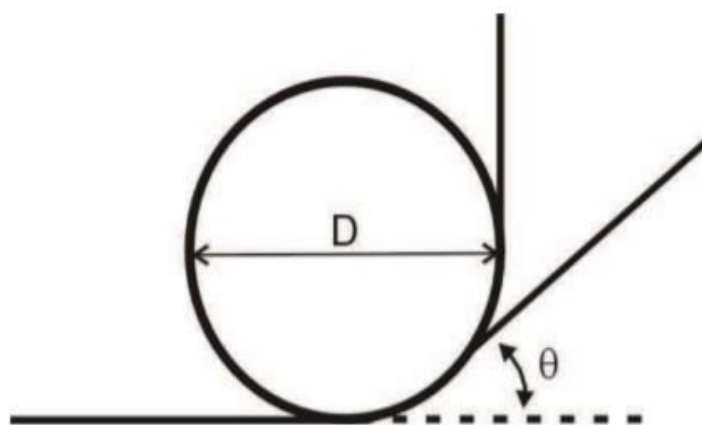
Jednosmjerni efekt prisjetljivosti oblika specifičan je po tome što legura pamti samo oblik austenitne faze. Ako je legura, koja je u stanju samoprilagođavajućeg martenzita, deformirana pomoću nekog mehaničkog opterećenja, a zatim je rasterećena, ostaje i dalje deformirana. Nakon što se legura ponovno zagrijava do temperature završetka austenitne transformacije, legura se vraća u svoj početni makroskopski oblik. Sve dok ukupno naprezanje ne izaziva trajno plastično tečenje, deformacija može biti bilo koje vrste, kao npr. napetost, kompresija, savijanje, itd. [23].

Na slici 11 vidljivo je da pri mehaničkom opterećenju uzorka naprezanje dostiže kritičnu vrijednost do točke A i tada započinje transformacija martenzita koja završava u točki B. Pri završetku procesa opterećenja-rasterećenja legura zadržava određeni oblik, koji je prikazan u točki C. Takvo zaostalo naprezanje može se oporaviti zagrijavanjem legure [24].



Slika 11. Dijagram napreznja-deformacije (a) i shematski prikaz jednosmjernog efekta prisjetljivosti oblika (b) [3]

Mjerenje jednosmjernog efekta s prisjetljivosti oblika može se provesti na traci ili žici legure s prisjetljivošću oblika koja se savije za 90° oko cilindra promjera D (slika 12) [26].



Slika 12. Prikaz mjerenja efekta prisjetljivosti oblika [26]

Mjerenje oporavka pokazatelj je efekta prisjetljivosti oblika, a zagrijavanje savijenog uzorka provodi se u uljnoj kupki na temperaturi od 250 °C. Istezanje ( $\epsilon$ ) i elastična deformacija ( $\eta$ ) mogu se izračunati prema jednadžama (1) i (2):

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

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

gdje su:

$\theta_s$  – otklon kuta, °

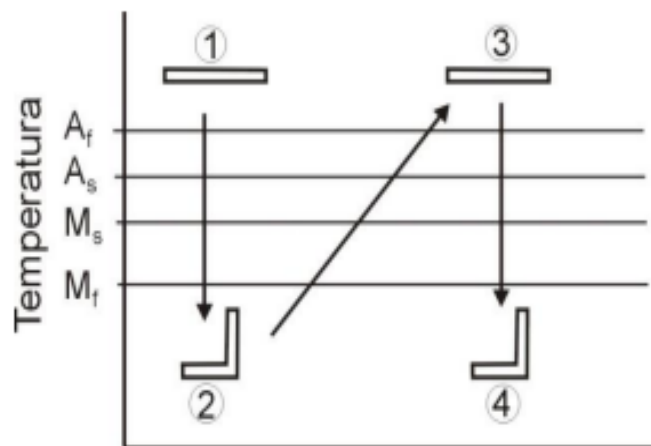
$d_u$  – debljina uzorka, mm i

$D$  – promjer cilindra oko kojeg se savija uzorak, mm [26].

#### 4.3.2. Dvosmjerni efekt prisjetljivosti oblika

Promjenom oblika tijekom temperature obrade tj. zagrijavanjem i hlađenjem između visokotemperaturne faze tj. austenitne faze i niskotemperaturne faze tj. martenzitne faze dolazi do pojave dvosmjernog efekta prisjetljivosti oblika. Kako bi „pametna“ legura mogla „zapamtiti“ početni i konačni oblik provodi se „trening“ legure u cilju svrhe da „nauči“ mehanizam povratka u prvobitno stanje. Slika 13 prikazuje shematski dvosmjerni efekt s prisjetljivosti oblika. Dvosmjerni efekt dobiva se na dva načina:

- termomehaničkim cikliranjem i
- stabilizacijom naprežanjem inducirano martenzita [27].



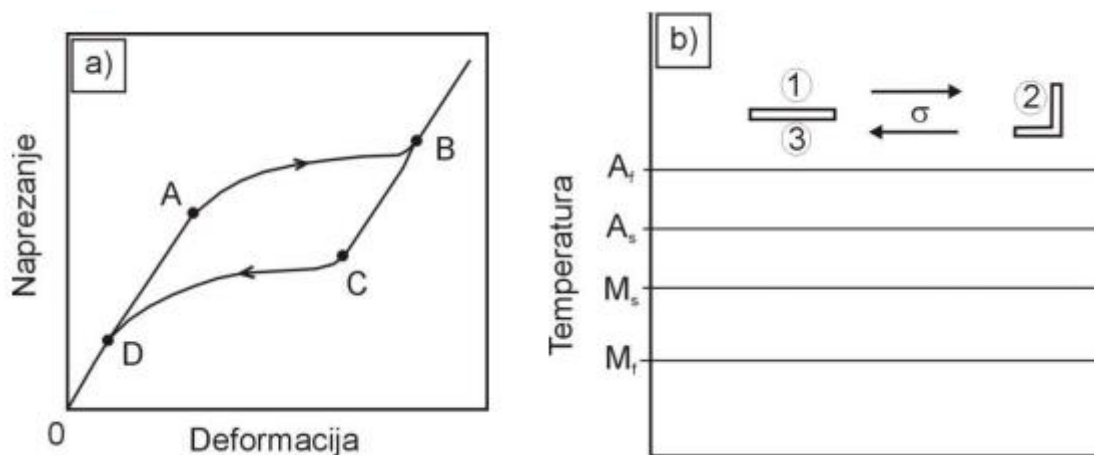
Slika 13. Shematski prikaz dvosmjernog efekta prisjetljivosti oblika [3]

#### 4.3.3. Pseudoelastičnost

Djelovanjem opterećenja prilikom kojeg se stvara izuzetno mala sila označavamo efekt pseudoelastičnosti. On označava da se materijal vraća u prvobitni oblik, odnosno kakav je bio prije deformacije, bez primjene toplinske obrade. Prilikom djelovanja nižih temperatura na legure one poprimaju svojstvo gume, koje se gubi prilikom ponovnog zagrijavanja materijala [28].

Slika 14a prikazuje dijagram naprežanje – deformacija legura s prisjetljivosti oblika gdje za vrijeme mehaničkog ispitivanja u uzorku dolazi do pojave elastične deformacije, sve dok se ne dostigne kritična vrijednost do točke A. Nakon čega počinje martenzitna transformacija (austenit → martenzit), tj. dolazi do povećanja udjela martenzita, a transformacija završava u točki B. U točki B mikrostruktura se u cijelosti sastoji od martenzita inducirano naprežanjem. Tijekom procesa rasterećenja dolazi do elastičnog oporavka legure (B → C). Od točke C → D mikrostruktura legure se transformira iz martenzita u austenit [28].

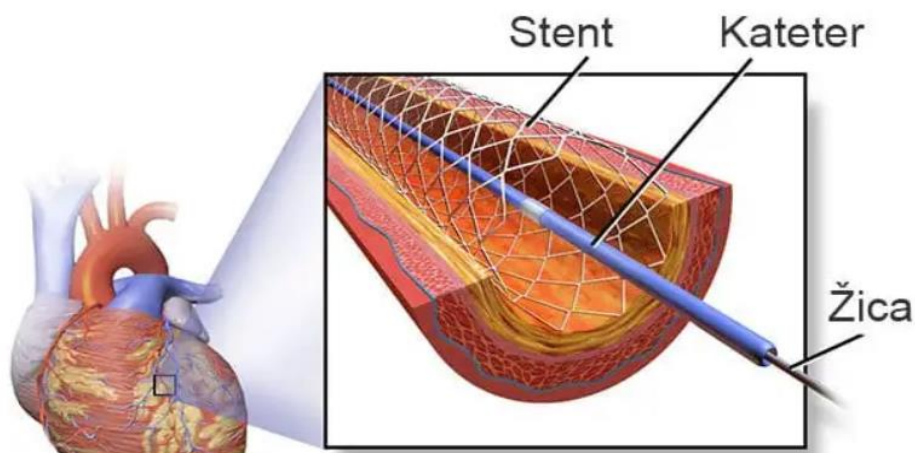
Usporedbe radi s efektom prisjetljivosti oblika kod efekta pseudoelastičnosti ne dolazi do nastajanja multi-varijabilnog samoprilagođavajućeg martenzita. Prilikom odvijanja faze transformacije u temperaturnom gradijentu gdje martenzitna faza nije stabilna, za vrijeme prestanka djelovanja vanjskih utjecaja, tj. sila, nastaje povratak legure u prvobitno stanje i dolazi do potpunog obnavljanja oblika (slika 14b) [29].



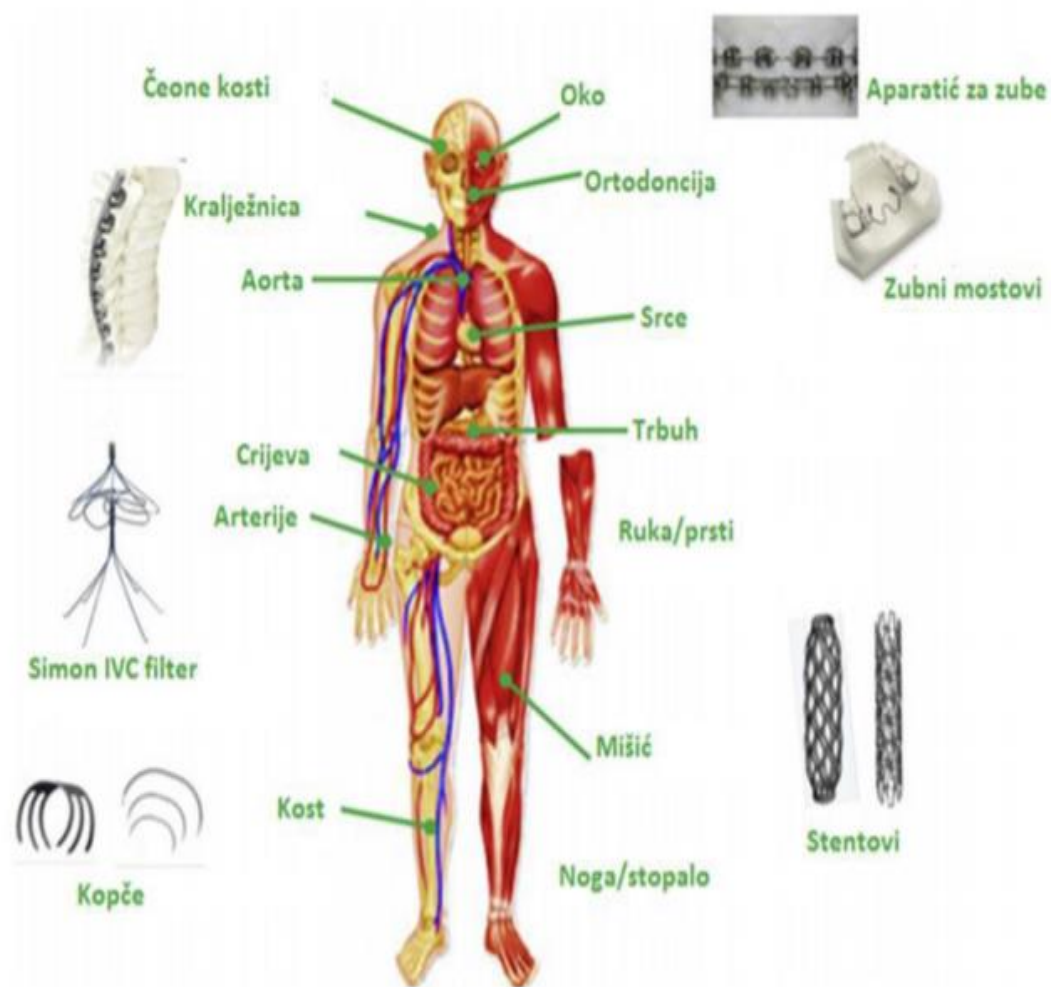
Slika 14. Dijagram naprezanje – deformacija legura s prisjetljivošću oblika (a) i shematski prikaz pseudoelastičnosti (b); 1 i 3 prikazuju početni oblik legure, a 2 prikazuje oblik legure nakon deformacije [3]

#### 4.4. Primjena legura s prisjetljivosti oblika

„Pametne“ legure svoju primjenu pronalaze u raznim granama industrije: strojarska, medicinska, dekorativna, električna, zrakoplovna itd. Šipke za mostove, elementi za prigušenje vibracije, električne spojnice, sigurnosni ventili, ortodontske naprave, okviri naočala samo su neki od načina primjene. Izuzev širokoj primjeni posebnu pažnju treba pridodati primjeni ovih legura u biomedicini gdje se zbog biokompatibilnost i biofunktionalnost koriste u obliku implantata i stentova. Slika 15 je prikaz ugradnju stenta. Stent je mala mrežasta naprava od žice napravljena od legura s prisjetljivosti oblika koju kardiokirurzi ugrađuju pacijentima u sužene srčane arterije, kako bi ih otvorili i omogućili normalan protok krvi. Također treba napomenuti kako su bitan materijal u izgradnji aktuatora pokretača i senzora. Slika 16 prikazuje primjenu legura s prisjetljivosti oblika u biomedicini [30,31].



Slika 15. Primjer ugradnje stenta [30]



Slika 16. Primjena legura s prisjetljivošću oblika u biomedicini [30]

Zbog svoje široke upotrebe legure s prisjetljivošću oblika, podijeljene su u skupine prema načinu oporavka:

- potpuni oporavak,
- ograničeni oporavak,
- akuatorski oporavak i
- superelastični oporavak [32].

#### 4.4.1. Potpuni oporavak

Do deformacije legure dolazi kada se ona nalazi u martenzitnoj fazi. U ovoj skupini poželjno je da se legura vrati u svoj oblik koji je imala prije toplinske obrade. Najbolji primjer za skupinu legura u kojima se odvija potpuni oporavak je filter za krvne ugruške. Slika 17 prikazuje „Simon filter“ za krve ugruške. Naime, obično su izrađeni od nitinol žice te se koriste u vanjskom dijelu

srca kako bi zaustavili nastajanje krvnih ugrušaka. Uvodi se u kompaktnom sfernom obliku veličine 20-25 mm, a njegova transformacija ovisi o temperaturi tijela [32-34].



Slika 17. „Simon filter“ za krvne ugruške [33]

#### 4.4.2. Ograničeni oporavak

Do ograničenog oporavka dolazi zbog toga što legura tijekom povratka u prvobitni oblik proizvodi naprezanje koje djeluje na deformirani dio te tako sprječava potpuni oporavak oblika. Primjer za ovu skupinu legura je spojnica koja funkcionira na principu hidrauličke cijevi (slika 20). Ratni američki zrakoplov F-14 prvi je takav primjer u kojem dolazi do upotrebe navedenih spojnica. Legura je bila od NiTiFe gdje se željezo dodavalo kako bi se snizila temperatura transformacije i kako bi se spriječila transformacija spojnice u martenzitnu fazu pri niskim temperaturama. Ova vrsta spojnice proizvodi se strojno i unutarnji promjer je za 4 % manji od vanjskog promjera cijevi koju treba spajati. Kada se cijevna spojnica izloži hlađenju ispod  $M_f$  - temperature njezin promjer se proširuje i veći je od promjera same cijevi. Kada postupkom zagrijavanja spojnica pređe u austenitnu fazu dolazi do smanjenja samog promjera te kompaktnosti spojnice i cijevi. Ovim postupkom cijev onemogućuje spojnici povratak u njen prvobitni oblik. Danas se ovakve spojnice izrađuju od CuAlNi legura. Slika 18 prikazuje hidraulične cijevne spojnice. Prednosti proizvodnje ovakvih sustava su: mala masa, jednostavna ugradnja, pouzdanost, dobra vibracijska i toplinska svojstva. Nedostaci su visoka cijena i ograničena radna temperatura [32-34].



Slika 18. Hidraulične cijevne spojnice [34]

#### 4.4.3. Aktuatori oporavak

Legure s aktuatorskim oporavkom također karakterizira sposobnost povratka u prvobitno stanje, no treba napomenuti kako ne djeluju protiv mehaničkog naprezanja što na kraju dovodi do toga da se direktnim prijenosom toplinska energija pretvara u mehanički rad. Na ovom principu rade aktuatori (pokretači). Slika 19 prikazuje primjer aktuatora (pokretača). Prednosti ovakvih legura su: jednostavnost mehanizma, izvrsna podnošljivost velikih opterećenja, stvaranje mirnih i čistih uvjeta rada bez utjecaja gravitacije i sl. Što se nedostataka tiče, treba istaknuti: minimalna energetska učinkovitost, reducirana propusnost zbog uvijeta grijanja i hlađenja, zamor materijala, mogućnost razgradnje itd.

Najbolji primjer legura s aktuatorskim oporavkom je temperaturni prekidač. Napravljen je da se pri prethodno određenoj temperaturi otvara ili zatvara. Takvi prekidači se uglavnom koriste u sigurnosne svrhe kao što je prekidač u slučaju požara. Ovakve legure se još koriste u robotici, svemirskoj tehnologiji i u sustavima centralnog grijanja [32-34].



Slika 19. Primjer aktuatora (pokretača) [35]

#### 4.4.4. Superelastični oporavak

Kod superelastičnog oporavka dolazi do pohrane energije tijekom velikih deformacija. Ovakve legure su jedina izotermalna skupina legura. Uređaji napravljeni na superelastičnom principu su najznačajniji po potrošnji i komercijalnoj vrijednosti. Postoje u okvirima za naočale (slika 20) i to na mostovima naočala i držačima za uho. Pridonose udobnosti pri nošenju samih naočala i sprječavaju daljnja oštećenja istih. U želji da se osigura što veća otpornost na potencijalna oštećenja navedeni spojevi se putem hladne obrade obrađuju pod utjecajem niskih temperatura. Osim toga, ovakve legure se primjenju pri izradi antena za mobitel, no najznačajnija primjena je u stomatologiji gdje služi kao „aparatić“ za zube. Zbog sposobnosti superelastičnog oporavka namješta i navodi zube kako bi poprimili željeni oblika te stekli pravilan zagriz [34-35].



Slika 20. Okvir za naočale napravljen od legure s prisjetljivosti oblika [34]

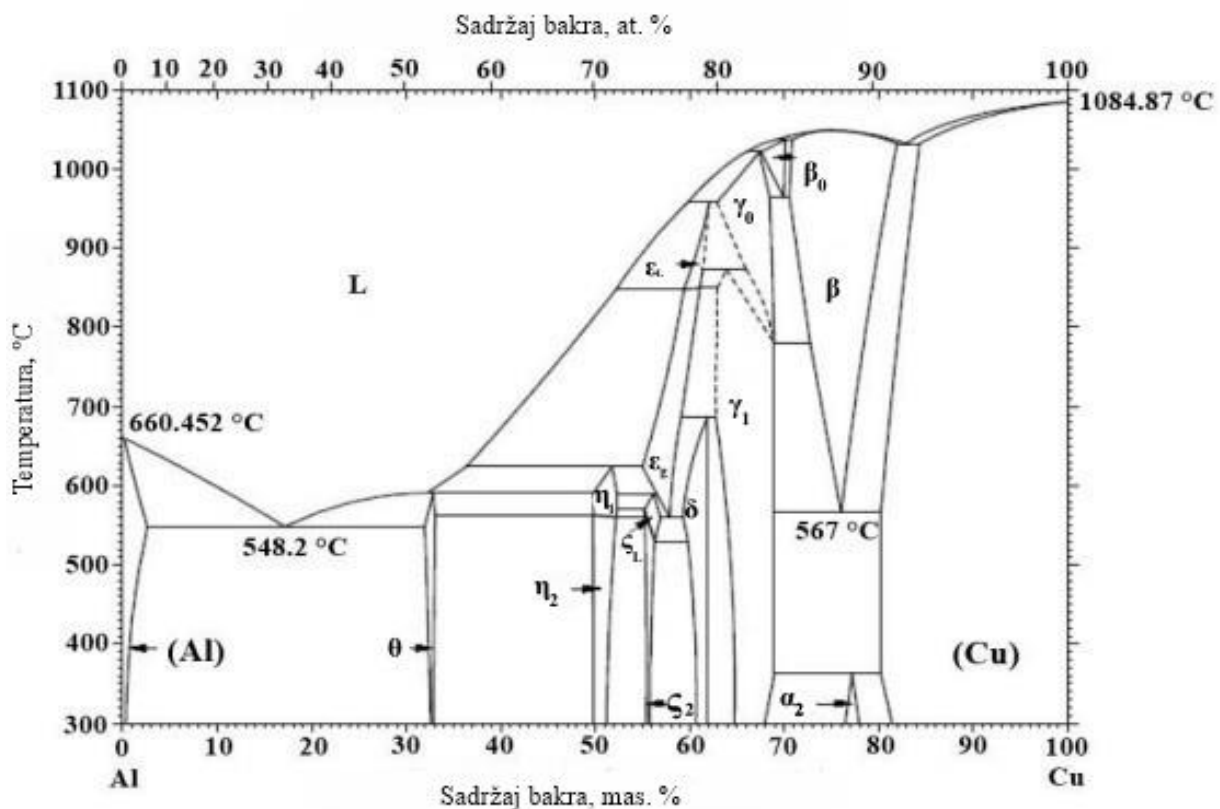


#### 4.5. Legure s prisjetljivosti oblika na bazi bakra

Izvršna električna i toplinska vodljivost samo su neke od karakteristika legura s prisjetljivosti oblika na bazi bakra, a njihova proizvodnja je od jeftinijih materijala [14]. Njihova najveća zastupljenost koncentrirana je u CuZn i CuAl legurama. Kod ovakvih legura do efekta prisjetljivosti oblika dolazi zbog njihovog kemijskog sastava i mikrostrukturnih karakteristika (prisutnih faza, veličine zrna i sl.). Udio bakra u legurama je 68-80 %, a 20-32 % iznose ostale komponente. Dodavanje legirajućih elemenata provodi se postupno i oprezno kako se ne bi narušila stabilnost strukture i smanjio efekt prisjetljivosti oblika. Legure s prisjetljivosti oblika na bazi bakra imaju široku temperaturnu transformaciju, superelastični efekt, malu histerezu i visok koeficijent prigušenja vibracija [36].

##### 4.5.1. CuAl

CuAl sustav predstavlja bazu tehničkih sustava legura s prisjetljivosti oblika na bazi bakra. Prilikom legiranja CuAl legura dolazi do ubrzavanja nastanka faza na višim temperaturama i povećava se termička stabilnost legure. Tijekom martenzitne transformacije dolazi do pojave intermetalne  $\beta$ -faze gdje za navedene legure postoji veći broj transformacija uz kombinaciju različitih komponenti iznad 100 °C. Prilikom dodavanja trećeg elementa dolazi do stabilizacije martenzitne transformacije. Efekt prisjetljivosti oblika javlja se ispod 200 °C te je zbog toga potrebno primjenjivati brzo hlađenje. Prilikom usporedbe s NiTi legurama, CuAl, primjenjuju se više u visokotemperaturnom području bez obzira na brojne nedostatke. Slika 21 prikazuje fazni dijagram binarne CuAl strukture iz kojega se vidi da je  $\beta$ -faza jedina stabilna na temperaturi iznad 500 °C [37].

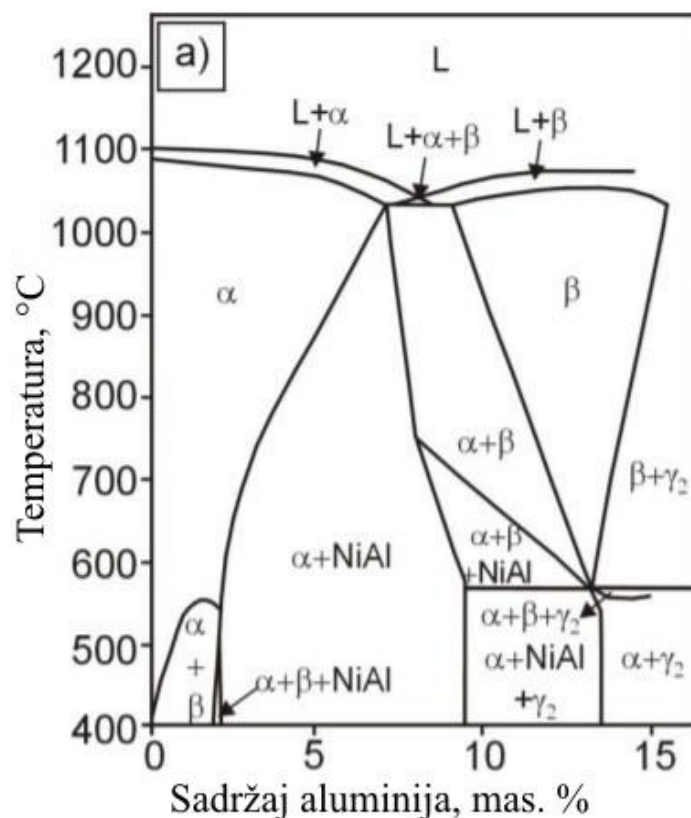


Slika 21. Fazni dijagram binarne legure CuAl [37]

#### 4.5.2. CuAlNi

Primjena CuAlNi legura u raznim industrijama omogućena je zbog njihove jednostavne proizvodnje te niske nabavne cijene. Paralelno gledajući proizvodnja CuAlNi legure je uveliko jeftinija naspram skupocijenih NiTi legura. Temperature ovih legura u martenzitnim transformacijama kreću se od -200 do 200 °C. Temperature ovise o udjelu aluminija i nikla, dok je aluminiji izrazito utjecajan na temperaturni pomak transformacije. Nedostaci ovih legura su slaba duktilnost, teška obradivost, krhkost i naprezanje prilikom oporavka. Umanjeni efekt reverzibilne transformacije je bitan nedostatak CuAlNi legura. Prilikom i najmanjeg opterećenja dolazi do interkristalnog loma. Glavne prednosti ovih legura su visoka temperaturna transformacija i mala histereza [36]. Ovakvu vrstu legure teško je proizvesti te joj se mogu dodati legirajući elementi poput mangana zbog poboljšanja svojstva duktilnosti ili titana koji stvara precipitate i sprječava rast zrna. Jednosmjerni efekt prisjetljivosti oblika iznosi do 4 %, a dvosmjerni oko 1,5 %, dok oporavak nakon deformacije iznosi oko 3 % [41].

Na slici 22 vidljiv je ravnotežni dijagram navedene legure prilikom vertikalnog presjeka od 3 mas. % Ni. Prilikom ravnotežnog stanja vidljivo je kako se austenitna faza pri temperaturi od 565 °C i 11,8 % aluminija raspada na čvrstu  $\alpha$  otopinu AlNi u bakru i na krhku fazu  $\gamma_2$  [36].

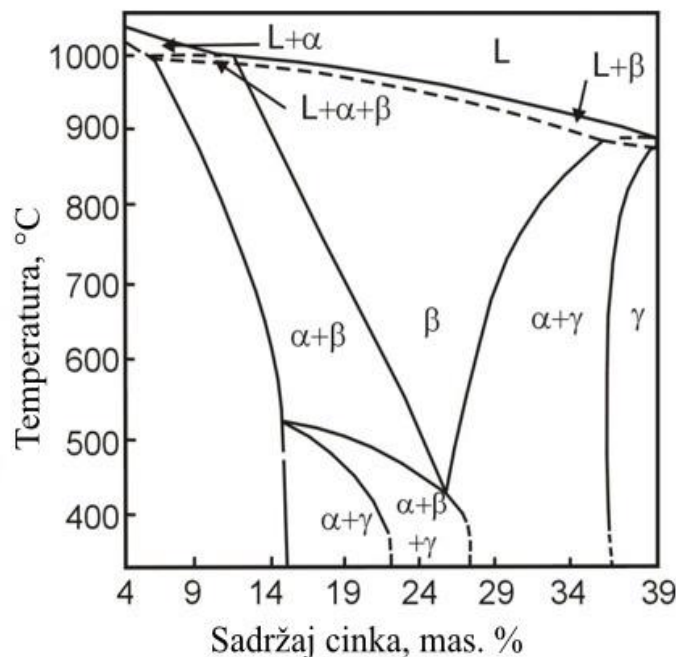


Slika 22. Ternarni fazni dijagrami CuAlNi legure vertikalni presjek: kod 3 mas.% Ni [36]

#### 4.5.3. CuAlZn

Glavne karakteristika CuAlZn legura su te što imaju dobru duktilnost i otpornost prema interkristalnom prijelomu. Karakterizira ih transformacija u martenzitnu fazu i na temperaturama koje su ispod sobne temperature. Prilikom procesa proizvodnje ovih legura trebaju postojati stroge kontrole zbog toga što su temperature transformacija izrazito osjetljive i tijekom procesa taljenja može doći do gubitka cinka. Do neželjenih promjena prilikom temperaturnih transformacija dolazi zbog velike osjetljivosti na toplinsku obradu. One su komercijalno najupotrebljivije legure koje imaju izuzetna svojstva već spomenutih efekata. Njihov oporavak nakon deformacije iznosi 3-4 %. Ove legure podnose mehanička opterećenja i do 200 MPa zbog niskog kritičkog naprezanja tijekom klizanja. Pri promjeni sastava aluminija od 5 mas. % do 10 mas. % može doći do promjene temperature od -180 do 100 °C. Prilikom pregrijavanja ili starenja spomenutih legura dolazi do raspadanja i prelaska na ravnotežnu fazu što dovodi do ograničenja temperaturne transformacije na približno 100 °C [38].

Fazni dijagram ternarne CuAlZn legure pri vertikalnom presjeku 6 mas. % prikazan je na slici 23. Visokotemperaturna  $\beta$ -faza je neuređene strukture, a složena struktura nastaje prilikom brzog hlađenja do sobne temperature i transformira se u martenzit [38].



Slika 23. Ravnotežni dijagram CuAlZn legure [38]

#### 4.5.4. CuAlMn

CuAlMn legure karakterizira lagana strojna obradivost te izvrsna duktilnost pri čemu značajnu ulogu ima aluminij, posebice ako je on manji od 18 at. % te mangan. To dovodi do stvaranja strukture koja posjeduje nizak stupanj složenosti. CuAlMn legure karakterizira superelastična deformacija koja se može usporediti s nitinol legurama. Osim toga, posjeduju dvosmjernan efekt prisjetljivosti oblika i visok kapacitet prigušenja. Efekti poput superelastičnosti, prisjetljivosti

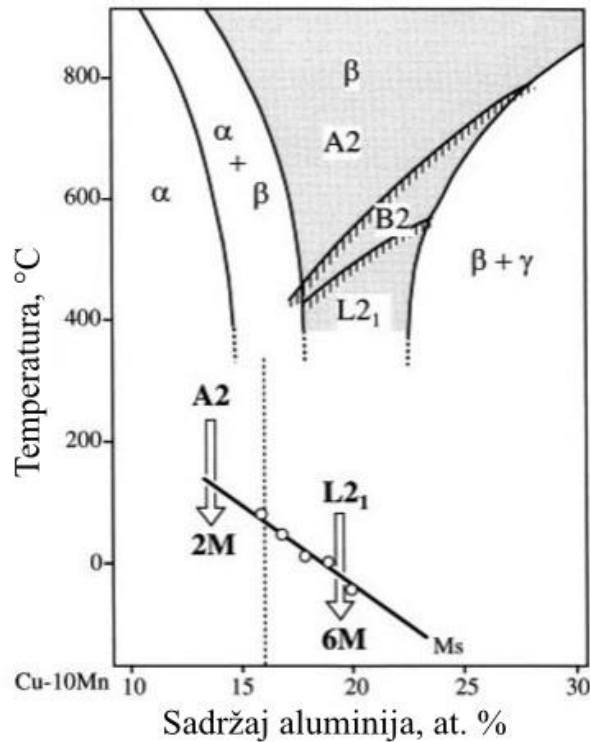
odlika i dvosmjerni efekti mogu se poboljšati dodavanjem drugih legirnih elemenata ili kontrolom veličine zrna i mikrostrukture prilikom termomehaničke obrade. Krhkost i čvrstoća CuAlMn legura se povećava starenjem na temperaturi oko 300 °C [33].

Razlika CuAlMn legura naspram ostalih legura prikazana je u tablici 1. Iz tablice 1 zaključuje se kako su CuAlMn stabilnije i superelastičnije prilikom temperaturnih promjena. Do toga dolazi zbog manje ovisnosti superelastičnog naprezanja o temperaturi u odnosu na nitinol legure. Mikrolegiranje CuAlMn legura s elementima poput Ti, Cr, Fe, Co, Ni, Au i Zn dovodi do poboljšanja efekta prisjetljivost oblika i smanjenja temperature transformacija. Efekt prisjetljivosti oblika ovisi o orijentaciji zrna zbog njegove eliminacije zapreka unutar martenzitne transformacije te dovođenja do povišenja temperaturnih transformacije [33].

Tablica 1. Razlika u svojstvima CuAlMn legure i drugih SMA legura [33]

	CuAlMn	NiTi	CuAlZn
Maksimalna hladna obradivost (%)	> 60	30	30
Superelastično istezanje (%)	7,5	8	2
Temperaturna ovisnost superelastičnog naprezanja (MPa/°C)	2,4	5,7	-

CuAlMn legura s prisjetljivosti oblika karakterizira izvrsna obradivost hladnom deformacijom. U svrhu dobivanja željene hladne deformacije udio mangana treba biti iznad 8 at. %, a aluminija ispod 18 at. %. Prilikom mehaničke obrade ne gubi se efekt prisjetljivosti oblika kao ni pseudoelastičnost. Dodavanjem srebra CuAlMn leguri povećava se kvaliteta hladne obradivosti. Duktilne CuAlMn legure s prisjetljivosti oblika razvijaju se kontroliranjem stupnja uređenosti  $\beta$ -faze [33]. Na slici 24 je prikazan fazni dijagram sustava CuAlMn (10 at. % Mn). Iz slike 26 jasno je vidljivo proširenje jednofaznog područja te pojava  $\alpha + \beta$  mikrostrukture.



Slika 24. Vertikalni presjek faznog dijagrama sistema CuAlMn (10 at. % Mn) i martenzitnih transformacijskih temperatura [33]

#### 4.5.4.1. CuAlMnNi

U istraživanju C.A. Canbaya i suradnika proučavano je dodavanje nikla u CuAlMn leguru. U tu svrhu nastala je CuAlMnNi legura sastava (71,3 % Cu, 22,9 % Al, 4,87 % Mn i 0,9 % Ni). Uočeno je da  $M_s$  temperatura ovisi o sastavu CuAlMnNi legura. Došli su do zaključka kako povećanjem sadržaja aluminija, mangana i nikla u uzorku smanjuje se temperatura  $M_s$ . Parametri kao što su: entalpija, entropija i histereza smanjuju se dodatkom nikla u CuAlMn leguri [36].

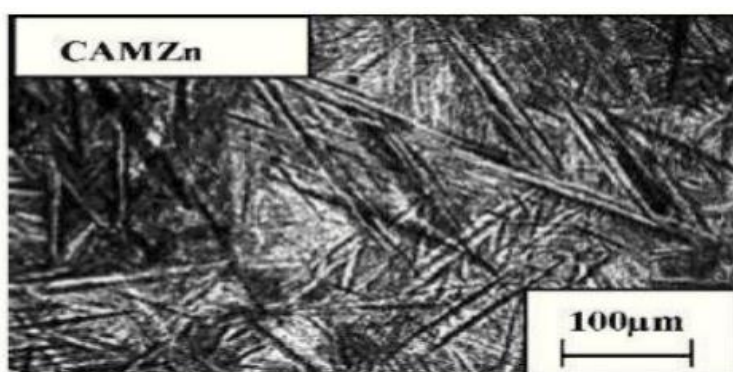
#### 4.5.4.2. CuAlMnZn

Prilikom dodavanja Zn u CuAlMn leguru snižava se temperatura nastajanja martenzita. Omjer Mn:Zn i količina Zn ima izrazitu ulogu pri kontroliranju temperature prijelaza. Dodavanjem Zn u leguru CuAlMn povećava vrijednost temperature fazne transformacije [37].

Do kontrole termomehaničkih svojstava CuAlMnZn legure dolazi pomoću austenitno-martenzitne međufazame jer se sastoji od kristalografskih ravnina uočenih pomoću svjetlosne mikroskopije (slika 25). Termomehanička svojstva se određuju mjerenjem električne otpornosti ili kalorimetrijskim mjerenjima. Iz tablice 2 jasno je vidljivo kako promjena u kemijskom sastavu, ne samo Zn, nego i ostalih elemenata može dovesti do drastične promjene temperature fazne transformacije i samim time ugroziti efekt prisjetljivosti oblika [30].

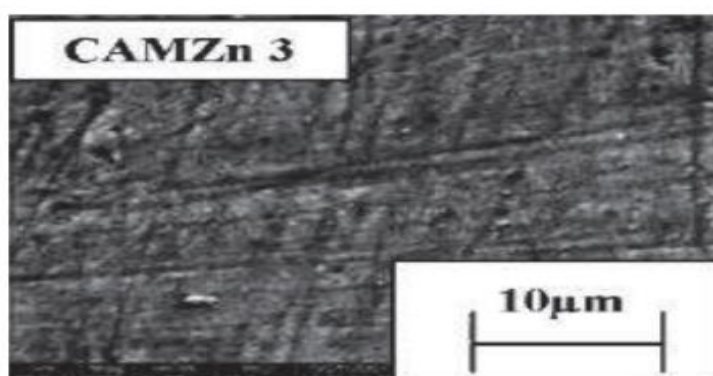
Tablica 2. Kemijski sastavi i transformacijske temperature CuAlMnZn legura [30]

Kemijski sastav (mas. %)				Temperature transformacije (°C)			
Cu	Al	Mn	Zn	M <sub>f</sub>	M <sub>s</sub>	A <sub>s</sub>	A <sub>f</sub>
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 25. Mikrostruktura CuAlMnZn legure s prisjetljivosti oblika [30]

Cink karakterizira izvrsna topljivost u bakru te je potpuno topljiv u CuAlMn leguri. Prikaz pretražne elektronske mikroskopije nalazi se na slici 26 na kojoj je vidljiv uzorka CuAlMnZn legure s prisjetljivosti oblika [30].



Slika 26. Pretražna elektronska mikroskopija CuAlMnZn legure s prisjetljivosti oblika [30]

Četverokomponentne legure legirane sa Zn pokazuju gotovo potpuni oporavak nakon istezanja. Oporavak iznosi 4-8 % i može se pripisati očvršćivanju krute otopine ili precipitacijskom očvršćivanju u osnovnoj fazi pri dodavanju legiranih elemenata. Tablica 3 prikazuje oporavak oblika i pseudoeleastičnost CuAlMnZn legura s prisjetljivosti oblika [30].

Tablica 3. Oporavak oblika efekta prisjetljivosti oblika i pseudoelastičnost CuAlMnZn legure s prisjetljivosti oblika [30]

Legura	Zn (mas. %)	Oporavak istegnuća – efekt prisjetljivosti oblika (%)	Superelastičnost (%)
CuAlMn	0	90	4,5
CuAlMnZn1	1	91	4,2
CuAlMnZn2	2	93	4
CuAlMnZn3	3	96	3,8

## 5. EKSPERIMENTALNI DIO

### 5.1. Izrada CuAlMn legure

Ispitivana legura CuAlMn dobivena je taljenjem tehnički čistih elemenata bakar (99,99 %); aluminij (99,99 %); mangan (99,8 %) u vakuum indukcijskoj peći. Lijevanje je provedeno na Strojarskom fakultetu Sveučilišta u Mariboru, Slovenija. Ciljani kemijski sastav je Cu – 8,7 % Al – 10,0 % Mn (mas. %). Legura je lijevana u ingot promjera 116,5 mm i visine 105 mm (odsječene glave) klasičnim lijevanjem u grafitnu kokilu. Slika 27 prikazuje dobiveni ingot ispitivane CuAlMn legure.



Slika 27. Fotografski snimak ingota CuAlMn legure

### 5.2. Kovanje i toplinska obrada CuAlMn legure s prisjetljivosti oblika

Nakon završetka prve faze, tj. lijevanja u kokilu, ingot CuAlMn legure je stavljen u peć zagrijanu na 400 °C. Nakon 20 minuta temperatura peći je podignuta na 600 °C te se ingot zagrijava zajedno s peći. Nakon 25 minuta ingot je prebačen u drugu peć prethodno zagrijanu na 900 °C. Nakon što je ingot bio 75 minuta na 900 °C pristupilo se kovanju. Kovanje je trajalo od 1 do 2 minute, da bi se poslije provodilo dogrijavanje otkovanih komada na temperaturi od 900 °C u trajanju do 10 minuta. Kovanje je obavljeno na hidrauličkoj preši i u matrici u šipke do promjera 13 – 14 mm. Na slici 28 prikazan je fotografski snimak ingota tijekom kovanja na hidrauličkoj preši, dok slika 29 prikazuje fotografski snimak ingota nakon kovanja na hidrauličkoj preši.





Slika 28. Fotografski snimak ingota tijekom kovanja na hidrauličkoj preši



Slika 29. Fotografski snimak ingota tijekom i nakon kovanja na hidrauličkoj preši

Toplinska obrada izrezanih uzoraka provedena je u elektrootpornoj peći. Za toplinsku obradu su odabrana dva uzorka kako bi se utvrdilo utječe li način hlađenja na mikrostrukturu lijevane legure. Uzorak 1 je šipka nakon kovanja promjera 13 – 14 mm koja je žarena na 870 °C, u trajanju od 20 minuta i hlađena u pijesku. Uzorak 2 je šipka nakon kovanja promjera 13 – 14 mm koja je žarena na 870 °C, u trajanju od 20 minuta i hlađena u vodi.

### 5.3. Metalografska priprema uzoraka

Za metalografsku analizu uzorci lijevanog stanja pripremljeni su na Metalurškom fakultetu Sveučilišta u Zagrebu, dok su uzorci nakon kovanja i toplinske obrade pripremljeni na Metalurško – tehnološkom fakultetu Sveučilišta u Zenici, BiH.

Od lijevanog ingota odvojen je uzorak za ispitivanje lijevanog stanja. Za metalografsku analizu uzorak je pripremljen ulaganjem u provodljivu karbonsku masu Conductomet postupkom vrućeg prešanja, pod visokom temperaturom i tlakom pomoću uređaja Buehler Simplimet 1000 prikazanog na slici 30.

Nakon ulaganja u masu, uzorak lijevanog stanja je naknadno brušen i poliran na uređaju Buehler „Phoenix Beta“ prikazan na slici 31. Postupak brušenja uzorka lijevanog stanja provodio se s brusnim papirima različite granulacije uz konstantno hlađenje vodom. Uzorci su brušeni papirima različite granulacije 400, 600, 800, 1000, 1200. Uzorak lijevanog stanja je brušen 2 minute na brzini od 150 okreta/minuti pod opterećenjem od 10 N na svakoj od spomenutih granulacija. Nakon brušenja uzorak je temeljito ispran te poliran pomoću tkanine i vodene otopine glinice ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) veličine čestica  $0,3 \mu\text{m}$ . Uzorak lijevanog stanja poliran je u trajanju od 4 minute u cilju postizanja zrcalnog izgleda površine uzorka kako bi se omogućila što kvalitetnija vidljivost mikrostrukture pod svjetlosnim mikroskopom.

Nakon poliranja provedeno je nagrizanje uzoraka otopinom  $2,5 \text{ g FeCl}_3 + 48 \text{ mL metanola} + 10 \text{ mL HCl}$  u vremenu trajanju od 5 sekundi. Nagrizanje se provodilo kako bi se istaknule granice zrna, odnosno mikrostruktura nakon poliranja.



Slika 30. Fotografski snimak uređaja za vruće prešanje, Buehler Simplimet 1000



Slika 31. Fotografski snimak uređaja za brušenje i poliranje, Buheler Phoenix Beta

Uzorci nakon toplinske obrade pripremljeni su za metalografsku analizu ulaganjem u provodljivu karbonsku masu Conductomet postupkom vrućeg prešanja. Za metalografsku analizu pripremljen je po jedan uzorak iz svake šipke. Nakon ulaganja u masu uzorci su mokro brušeni na brusnoj ploči MD-Piano 220, MD-Alegro s dijamantnom suspenzijom  $9\ \mu$  i MD-Dur s dijamantnom suspenzijom  $6\ \mu$ . Nakon brušenja uzoraka slijedi postupak poliranja. Poliranje se provodi na MD-Dac ploči s dijamantnom suspenzijom  $3\ \mu$  i nakon toga s MD-Chemkoloidnom silika suspenzijom OP-U. Nakon poliranja površina je pregledana stereomikroskopom Leica pri povećanju  $8x$ . Nakon poliranja uzorci su nagriženi s otopinom koja se sastoji od  $5\ \text{g FeCl}_3 + 96\ \text{mL etanola} + 20\ \text{mL HCl}$ .

#### 5.4. Svjetlosna mikroskopija

Svjetlosnom mikroskopijom određuju se višefazne makroskopske ili polikristalne nepravilnosti. Sustavom leća i vidljivom svjetlošću daje se uvećana slika predmeta. Svjetlosni mikroskop provodi ispitivanje pomoću refleksije svjetlosti s površine uzorka. Kroz ispitivanje pomoću svjetlosnog mikroskopa moguće je proučavati faze, fizikalne nečistoće, greške mikrostrukture, faze nastale tijekom skrućivanja i sl.

Svjetlosna mikroskopija uzorka lijevanog stanja CuAlMn legure provedena je na uređaju Olympus GX51 prikazanog na slici 32 pri povećanjima  $50x$  i  $500x$ . Uzorci nakon toplinske obrade snimljeni su pomoću stereomikroskopa Leica pri povećanju od  $8x$  nakon kovanja i  $16x$  nakon nagrizanja. Uzorci nakon toplinske obrade su snimljeni pri povećanjima  $100x$  i  $200x$ .



Slika 32. Fotografski snimak svjetlosnog mikroskopa Olympus GX51

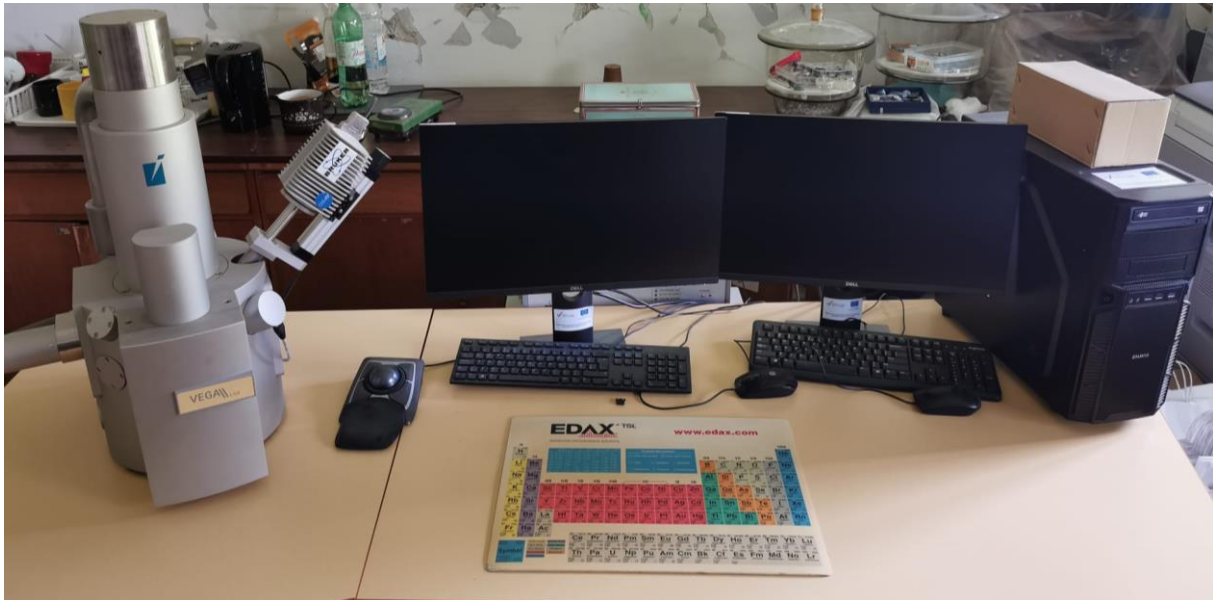
#### 5.4. Pretražna elektronska mikroskopija

SEM ili pretražna elektronska mikroskopija temelji se na skeniranju površine pripremljenog uzorka pomoću snopa elektrona. Ispitivani uzorak smješten je u mikroskopskoj komori, a izvor elektrona koji je ujedno katoda, nalazi se u emisijskoj komori. Definiranje smjera elektrona provodi se pomoću magnetske leće. Ispitivani uzorak se nalazi na nosaču u komori mikroskopa. Postupak analize uzorka putem pretražne elektronske mikroskopije se provodi u vakuumu gdje je tlak između  $10^{-2}$  do  $10^{-8}$  Pa. Prilikom ispitivanja uzorka dolazi do udara elektrona gdje se na površini stvaraju različiti efekti koji SEM-u služe kao slikovni prikaz. Prilikom ispitivanja SEM koristi 3 tipa detektora:

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

EDS ili energetska disperzijska spektrometrija također je sastavni dio SEM-a. U trenutku kada dolazi do izbijanja elektrona iz elektronskog omotača atoma, simultano nastaje „prazni prostor“ (*eng. „empty space“*). Nastali tzv. „prazni prostor“ se popunjuje elektronom iz druge elektronske ljuske, no iz ljuske više energije. Prilikom punjenja dolazi do tzv. skoka (*eng. „jump“*) elektrona kroz koji se reproducira kvantna energija ili X – zrake. Svaki kemijski element u periodnom sustavu elemenata sebi karakterističnom energijom. Kako bi detektirali spomenutu vrstu zračenja koristi se EDS spektrometar.

Mikrostrukturna karakterizacija lijevanog stanja CuAlMn legure provedena je na pretražnom elektronskom mikroskopu TESCAN VEGA 5136 (slika 33), uz analizu kemijskog sastava pomoću energetske disperzijske spektrometrije. Ispitivani uzorak je snimljen pri povećanju od 100x, 500x, 1000x, 2000x, 3000x i 5000x. EDS analiza provedena je ispitivanjem kemijskog sastava u točki na 3 pozicije.



Slika 33. Fotografski snimak pretražnog elektronskog mikroskopa, TESCAN VEGA 5136

### 5.5. Ispitivanje makrotvrdoće

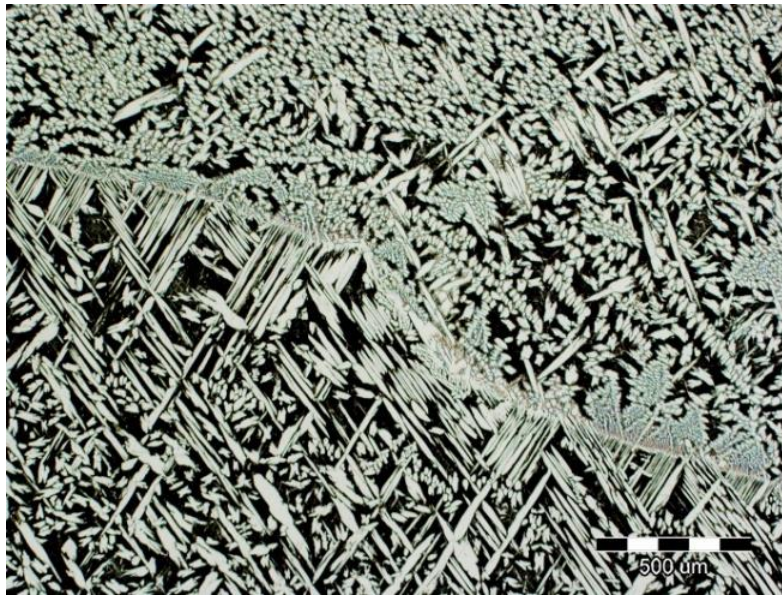
Tvrdoća je svojstvo karakteristično za krute materijale. Njihova specifičnost je opiranje prodiranju stranog materijala koji je znatno tvrdi u odnosu na njegovu površinu ili strukturu. Brinell metodom mjeri se makrotvrdoća površine uz korištenje kugličnih penetratora od kaljenog čelika koji se 10 do 15 sekundi utiskuju pri određenim opterećenjima u glatku, ravnu površinu uzorka. Nakon utiskivanja ostaje otisak oblika polusfere, a njen promjer mjeri se mikroskopom ili projektorom.

Za ispitivanje makrotvrdoće uzoraka nakon toplinske obrade, u okviru ovog diplomskog rada, korištena je Brinell metoda. Na ispitivanim uzorcima nakon toplinske obrade provedeno je 5 mjerenja te je izračunata srednja vrijednost. Promjer kuglice, tj. penetratora je iznosio 2,5 mm, dok je primjenjena sila iznosila je 1839 N. Vremenski interval utiskivanja penetratora iznosio je 10 sekundi.

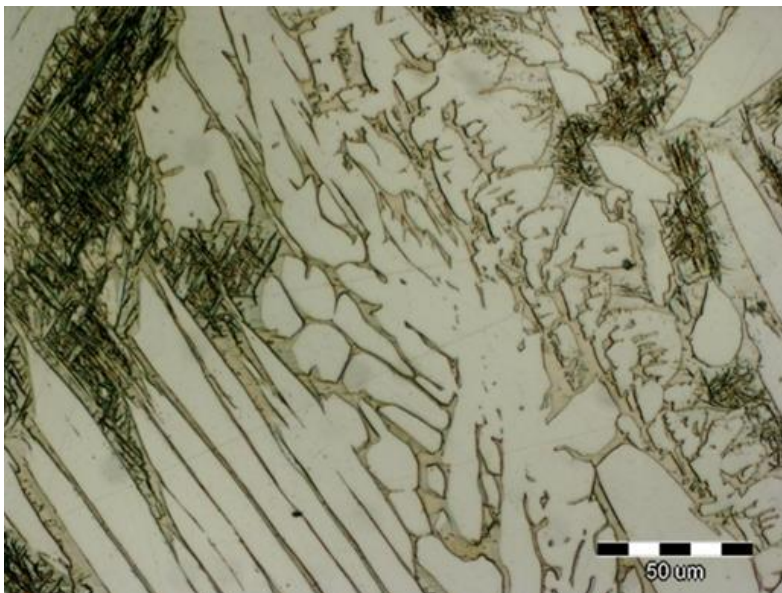
## 6. REZULTATI I DISKUSIJA

### 6.1. Karakterizacija lijevanog stanja CuAlMn legure

Na slici 34 prikazane su svjetlosne mikrografije CuAlMn legure nakon lijevanja pri povećanjima od 50x (a) i 500x (b). Svjetlosnom mikroskopijom na ispitivanom uzorku lijevanog stanja, jasno je vidljiva dvofazna ( $\alpha + \beta$ ) mikrostruktura bez prisutnosti martenzitne faze.



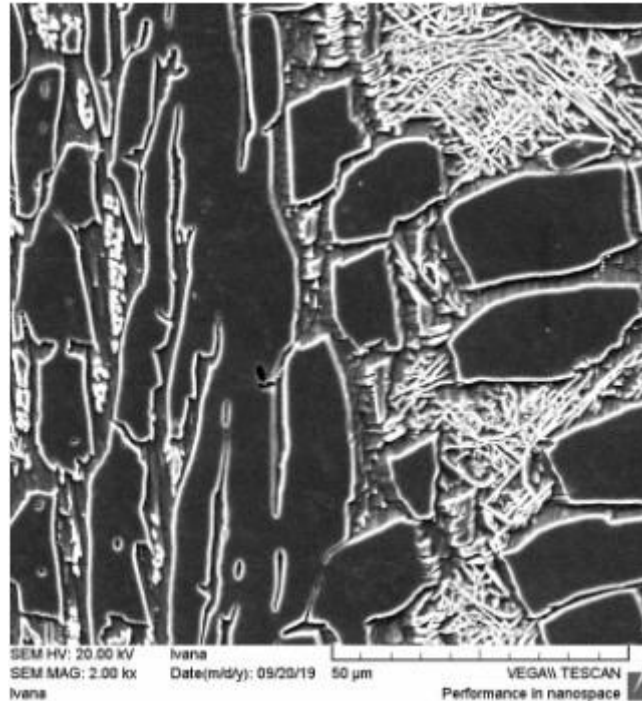
a)



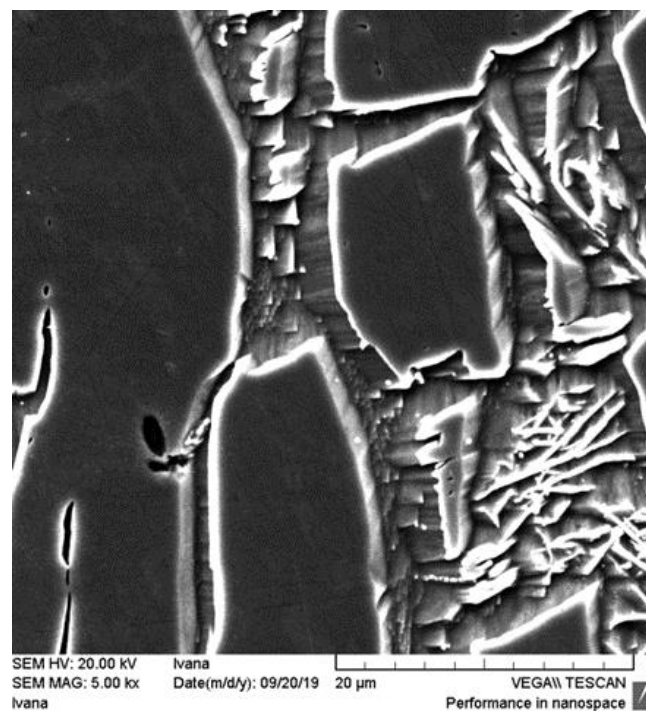
b)

Slika 34. Svjetlosna mikroskopija CuAlMn legure u lijevanom stanju pri povećanjima od 50x (a) i 500x (b)

Na uzorku lijevanog stanja provedeno je ispitivanje pretražnim elektronskim mikroskopom (SEM) koji sadrži energetska disperzijski spektrometar (EDS). Na slici 35 prikazana je SEM mikrografija lijevanog stanja pri povećanju od 2000x i 5000x. Iz navedenog SEM prikaza također je potvrđena dvofazna mikrostruktura ( $\alpha + \beta$ ) bez prisutnosti martenzitne faze.



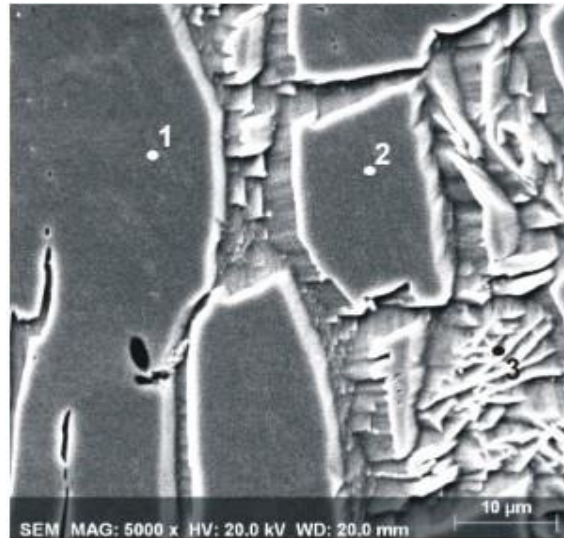
a)



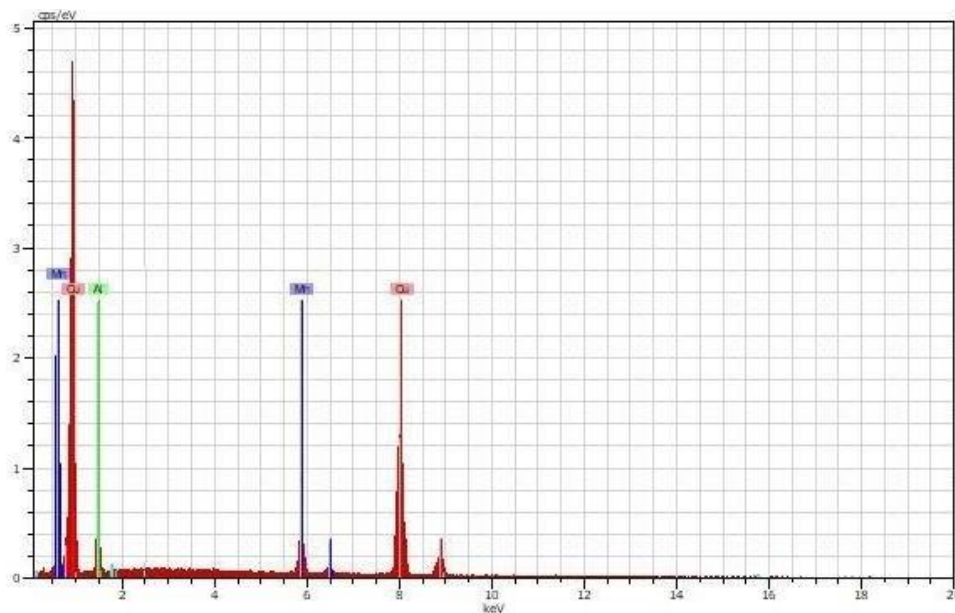
b)

Slika 35. SEM mikrografija CuAlMn legure u lijevanom stanju pri povećanju od 2000x i 5000x

Slika 36 prikazuje SEM mikrografiju, slika 36a i pripadajući EDS spektar (slika 36b) pozicije 1 CuAlMn legure s prisjetljivosti oblika u lijevanom stanju. EDS analizom dobiven je kemijski sastav za označenu poziciju, na slici 36a. Kemijski sastav CuAlMn legure prikazan je u tablici 4. Vidljiv je udio bakra od 83,93 – 85,64 %, aluminijska 5,94 – 8,23 % te mangana 8,02 – 9,32 %.



a)



b)

Slika 36. SEM mikrografija CuAlMn legure u lijevanom stanju (a) i EDS - energetska disperzijski spektar – pozicija 1 (b)

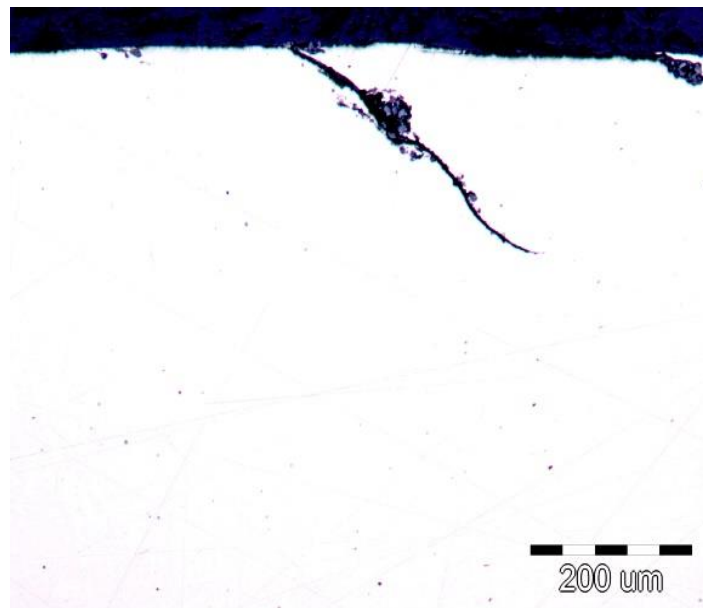
Tablica 4. Kemijski sastav CuAlMn legure, pozicije označene na slici 36a, mas %

Broj pozicije	Cu	Al	Mn
Pozicija 1	85,59	5,94	8,11
Pozicija 2	85,64	6,05	8,02
Pozicija 3	81,93	8,23	9,32

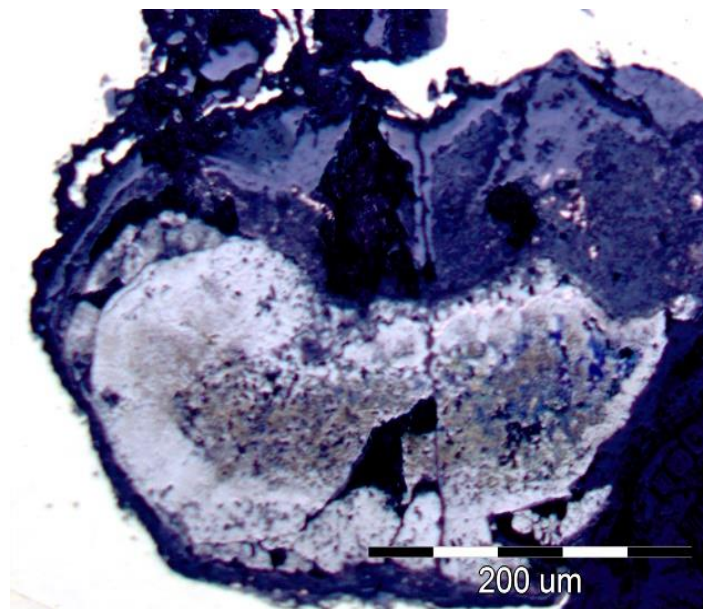


## 6.2. Karakterizacija CuAlMn legure nakon plastične deformacije i toplinske obrade

Karakterizacija CuAlMn legure provedena je nakon kovanja na dimenziju 13 – 14 mm te naknadne toplinske obrade na 870 °C/20'/hlađenje u pijesku. Slika 37 prikazuje poliranu površinu uzorka 1 (870 °C/20'/pijesak) na kojima su vidljive pukotine po površini i rubovima uzorka. Na poprečnom presjeku uzorka vidljiva je manja uzdužna pukotina koja je nastala uslijed deformacije kovanjem.



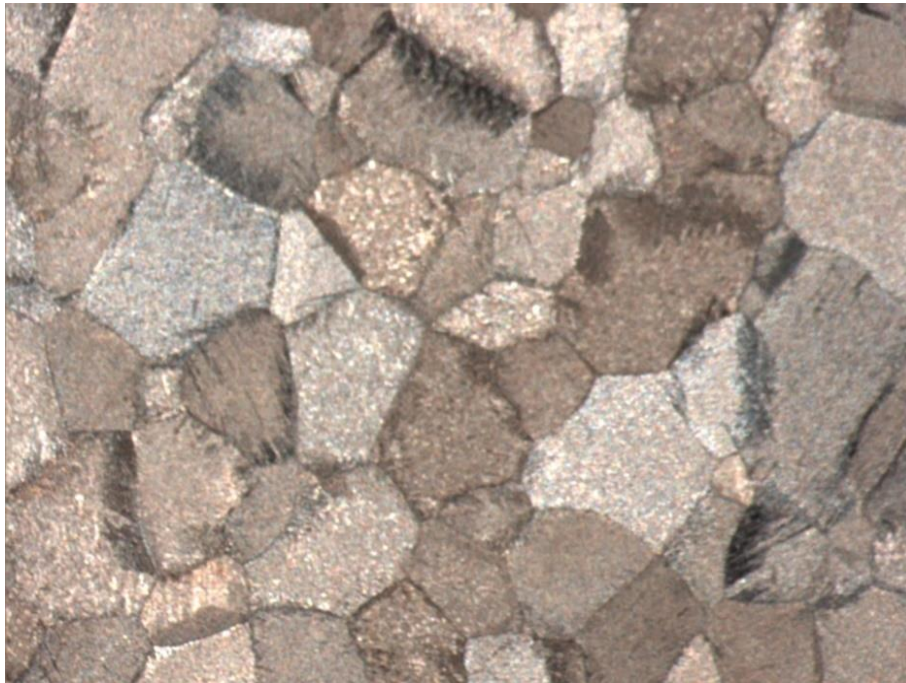
a)



b)

Slika 37. Svjetlosna mikrografija uzorka 1 (870 °C/20'/pijesak) nakon poliranja pri povećanjima 100x (a) i 200x (b)

Poslije poliranja uzorci su nagriženi s 5 g FeCl<sub>3</sub> + 96 mL etanola + 20 mL HCl. Slika 38 prikazuje sredinu uzorka 1 nakon nagrizanja koja je snimljena Leica mikroskopom s povećanjem od 16x. Na slici je vidljivo vrlo krupno zrno koje je također vidljivo i golim okom. Na slici 38 su jasno vidljive granice zrna.



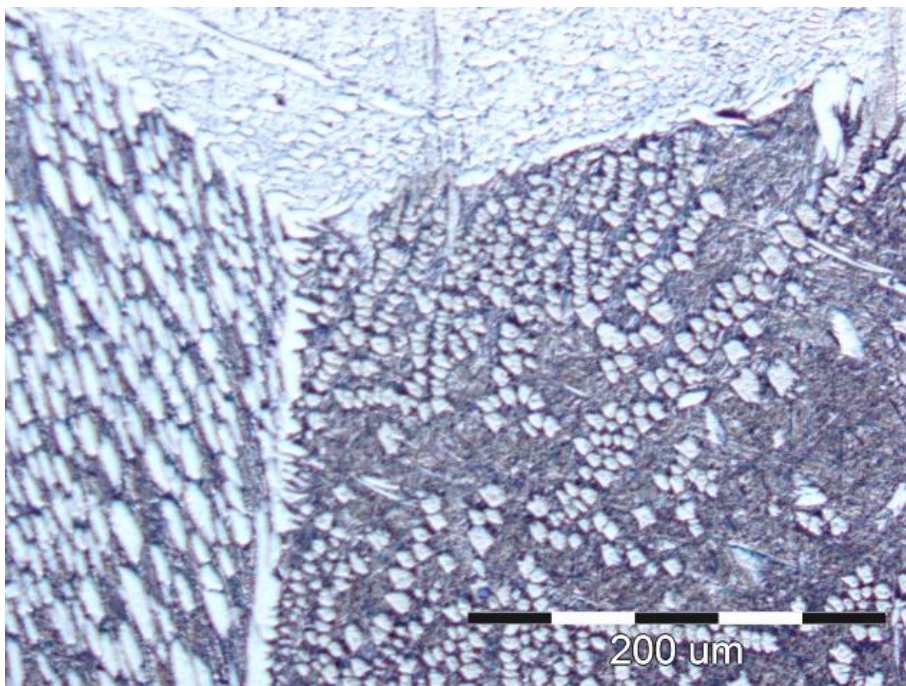
Slika 38. Svjetlosna mikroskopija uzorka 1 (870 °C/20'/pijesak) nakon nagrizanja

Slika 49 prikazuje snimljenu mikrostrukturu sredine uzorka 1 pri povećanjima 100x (a) i 200x (b) iz kojih je jasno vidljiva prisutnost  $\alpha + \beta$  mikrostrukture bez prisutnosti martenzitne faze. Zbog plastične deformacije i toplinske obrade dolazi do promjene u mikrostrukтури koja je okarakterizirana nepotpunom transformacijom. Novonastala mikrostruktura definirana je time što se  $\alpha$ -faza nalazi u matriksu  $\beta$ -faze. Kristali  $\alpha$ -faze se javljaju u izduženom i sfernom obliku te dominiraju oko granica zrna.

Prema literaturi [24] igličasta morfologija karakterizira martenzitnu fazu. Stoga se može zaključiti da ovim postupkom toplinske obrade nisu stvoreni zadovoljavajući uvjeti za nastanak martenzitne faze. Nadalje, poznato je da martenzitna faza nastaje pri brzom hlađenju iz  $\beta$ -faznog područja, stoga se takav postupak toplinske obrade koji uključuje naglo hlađenje legure ne može izbjeći [27]. Slika 40 prikazuje kako se po rubovima uzorka 1 javljaju pukotine koje se protežu kroz površinu ispitivanog uzorka.

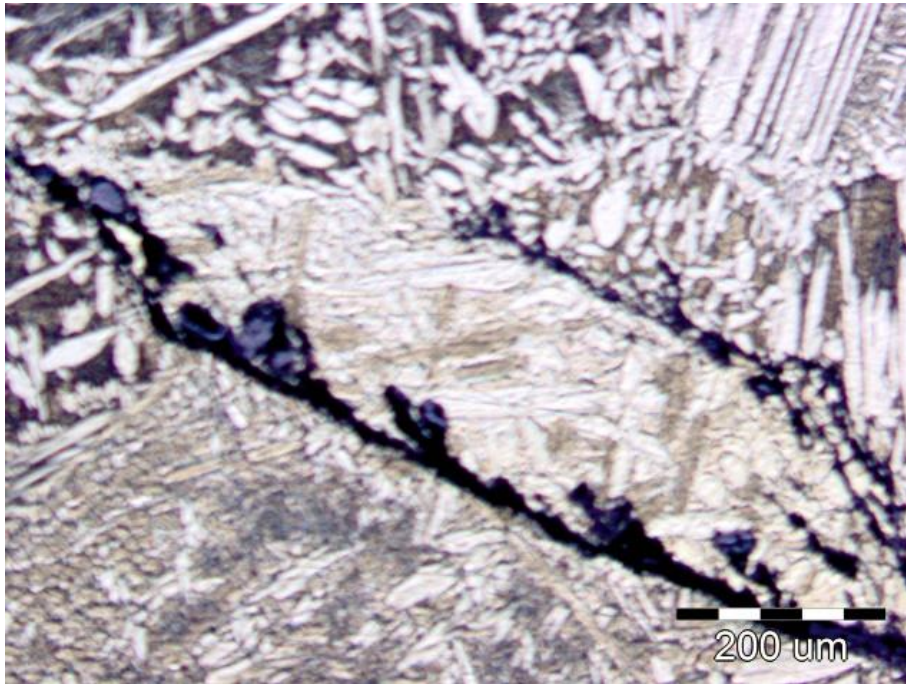


a)

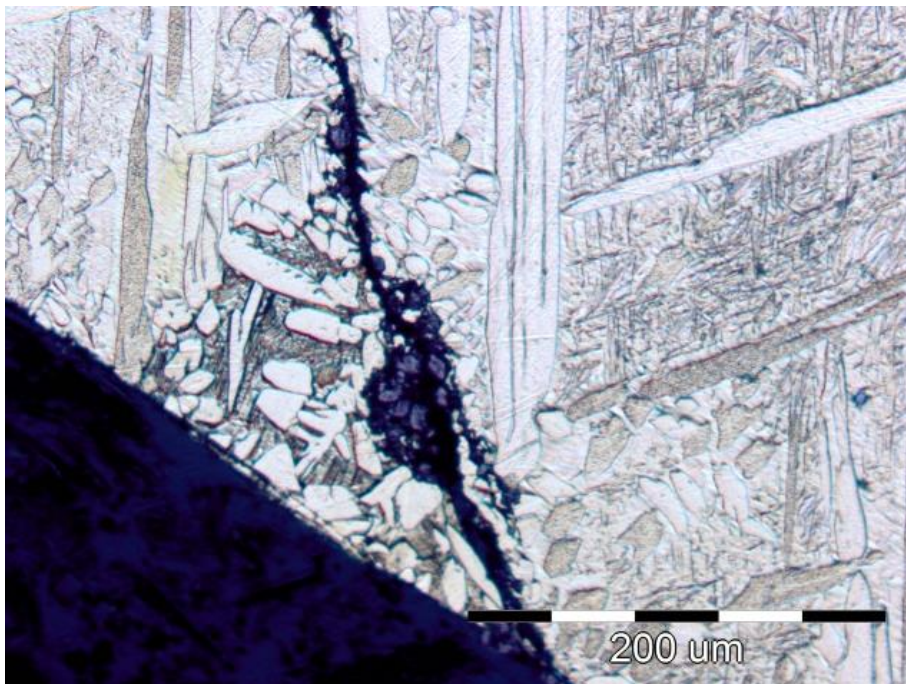


b)

Slika 39. Svjetlosna mikroskopija uzorka 1 (870 °C/20'/pijesak) pri povećanju 100x (a) i 200x (b)



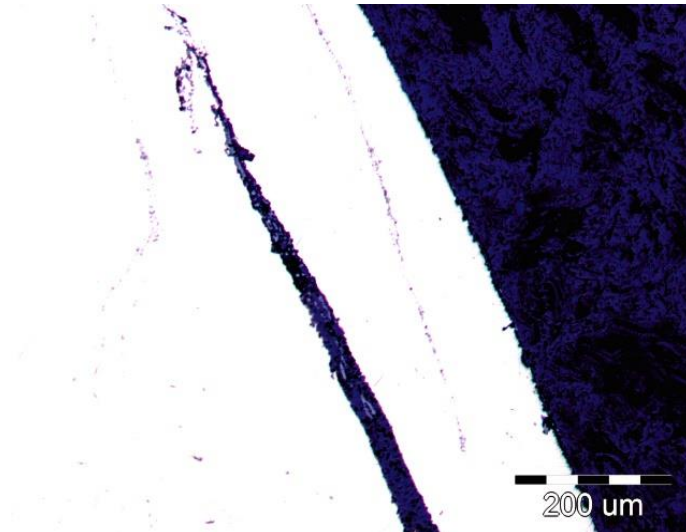
a)



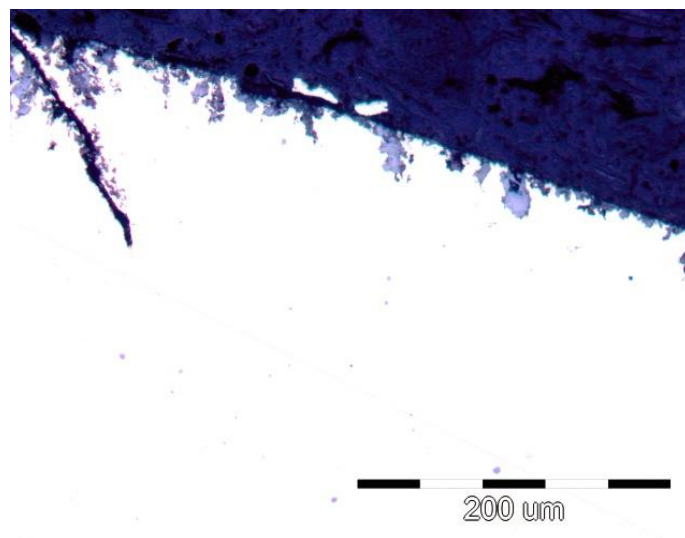
b)

Slika 40. Svjetlosna mikroskopija uzorka 1 ( $870\text{ }^{\circ}\text{C}/20'$ /pijesak) pri povećanju 100x (a) i 200x (b)

Provedena je karakterizacija CuAlMn legure nakon kovanja na dimenzije 13 – 14 mm te naknadne toplinske obrade na 870 °C/20' hladjenje u vodi. Za razliku od uzorka 1 gdje su pukotine većinom površinske, kod ispitivanja uzorka 2 nakon poliranja uočena je značajno veća pukotina u centralnom dijelu te nekoliko manjih po površini uzorka. Slika 42a prikazuje pukotinu u centralnom dijelu uzorka, dok slika 42b prikazuje pukotine po površini i manje pukotine po rubovima uzorka.



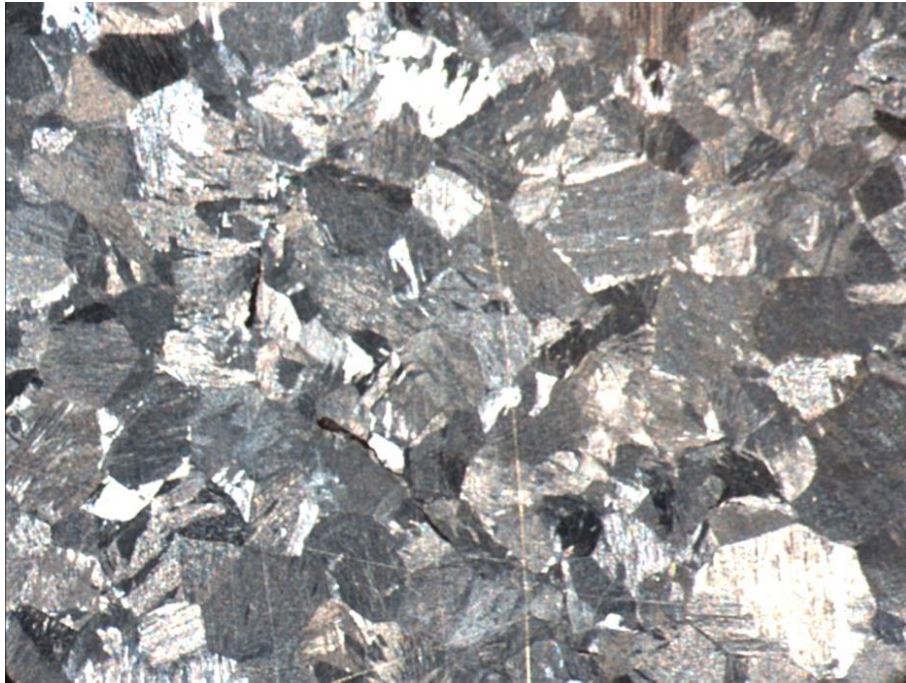
a)



b)

Slika 41. Svjetlosna mikroskopija uzorka 2 (870 °C/20'/vode) nakon poliranja pri povećanjima 100x (a) i 200 (b)

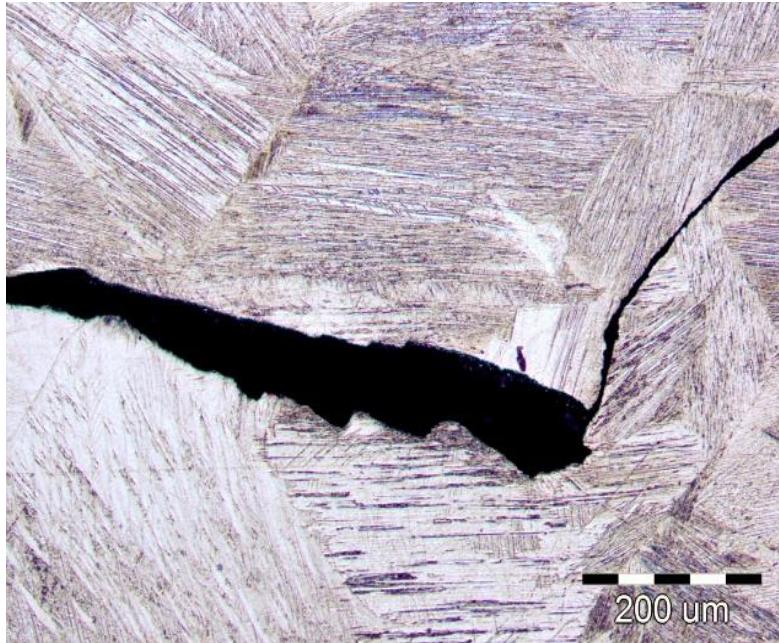
Na slici 42 prikazan je makrosnimak uzorka 2 nakon nagrizanja snimljena Leica mikroskopom s povećanjem od 16x. Prisutno je krupno zrno koje je lako vidljivo golim okom. Za razliku od uzorka hlađenog u pijesku, uzorak hlađen u vodi ima manje izraženo krupno zrna te homogeniju strukturu. Može se zaključiti kako se mikrostruktura razlikuje zbog načina hlađenja uzorka.



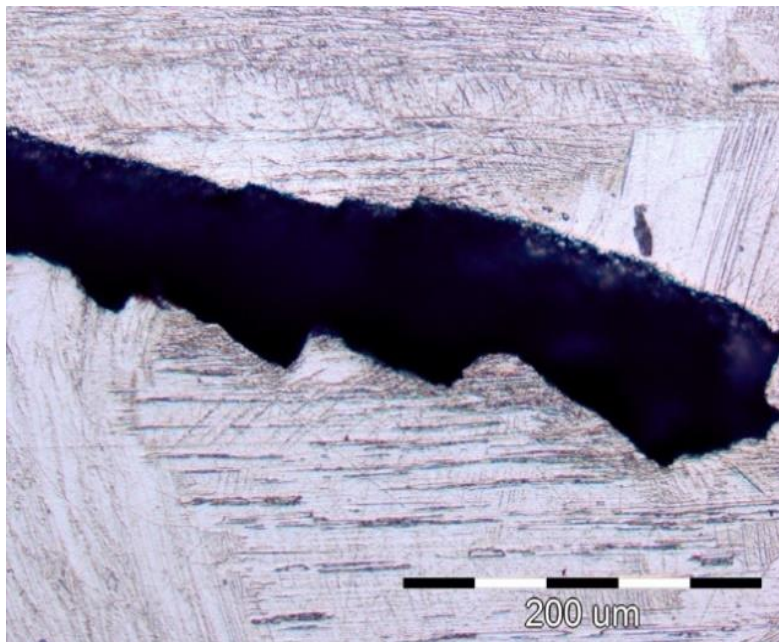
Slika 42. Svjetlosna mikroskopija uzorka 2 (870 °C/20'/vode) nakon nagrizanja

Y. Sotou i suradnici [33] navode kako je najvažniji uvjet za dobivanje martenzitne mikrostrukture nakon toplinske obrade taj da legura mora biti u  $\beta$ -faznom području. U svrhu dobivanja odgovarajuće monofazne strukture potrebno je ukloniti  $\alpha$ -fazu zagrijavanjem na određenu temperaturu u  $\beta$ -faznom području kako bi se naglim hlađenjem dobila martenzitna mikrostruktura. S obzirom da CuAlMn legura na temperaturi „betatizacije“ prilikom žarenja na 900 °C posjeduje mikrostrukturu  $\beta$ -faze s kubičnom/volumnom-centriranom strukturom. Hlađenjem legure u vodi dolazi do prijelaza  $\beta(A2) \rightarrow \beta_2(B2) \rightarrow \beta_1(L21)$  nakon čega dolazi do potpune martenzitne transformacije  $\beta_1(L21) \rightarrow \beta_1'$  [33].

Na slici 43a je vidljivo kako je nakon toplinske obrade prilikom hlađenja u vodi došlo do interkristalnog loma na uzorku 2. Interkristalni lom nalazi se u centralnom dijelu uzorka. Za vrijeme brzog hlađenja u vodi iz stabilne  $\beta$ -faze dolazi do nastanka martenzitne faze ispod temperature  $M_s$ . Glavna karakteristika nastanka martenzita je prisustvo igličastog oblika. Slika 44b prikazuje igličasti oblik na uzorku 2 s djelomičnim V-oblikom martenzita.

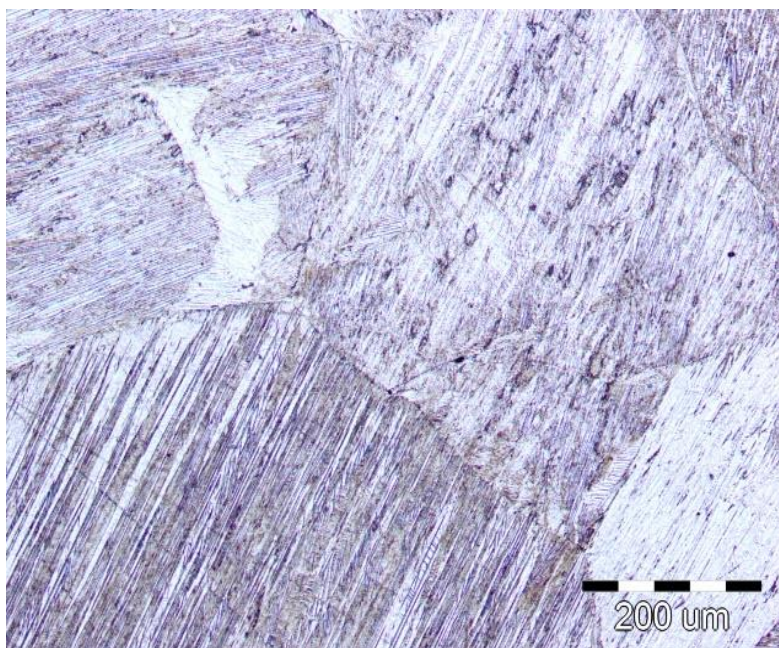


a)

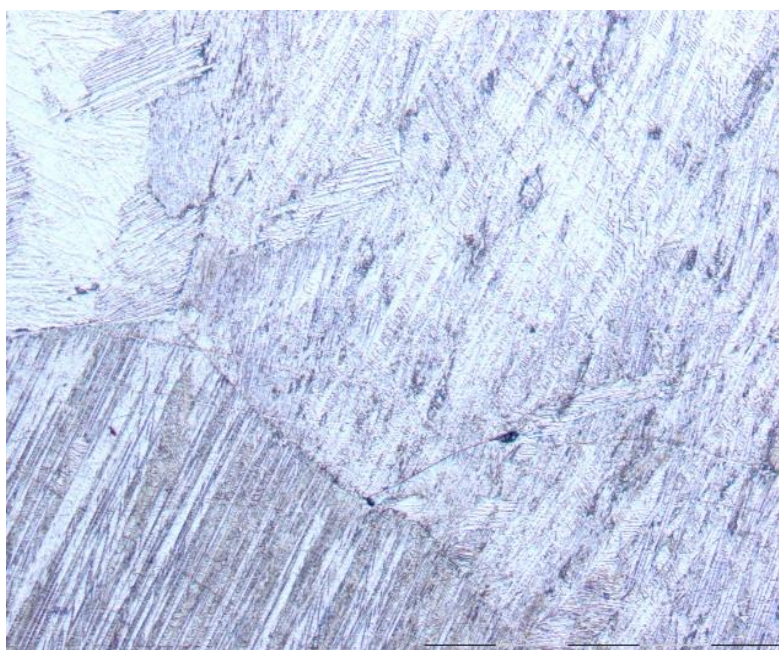


b)

Slika 44. Svjetlosna mikroskopija uzorka 2 (870 °C/20'/vode) pri povećanju 100x (a) i 200x (b)



a)



b)

Slika 44. Svjetlosna mikroskopija uzorka 2 (870 °C/20'/vode) pri povećanju 100x (a) i 200x (b)



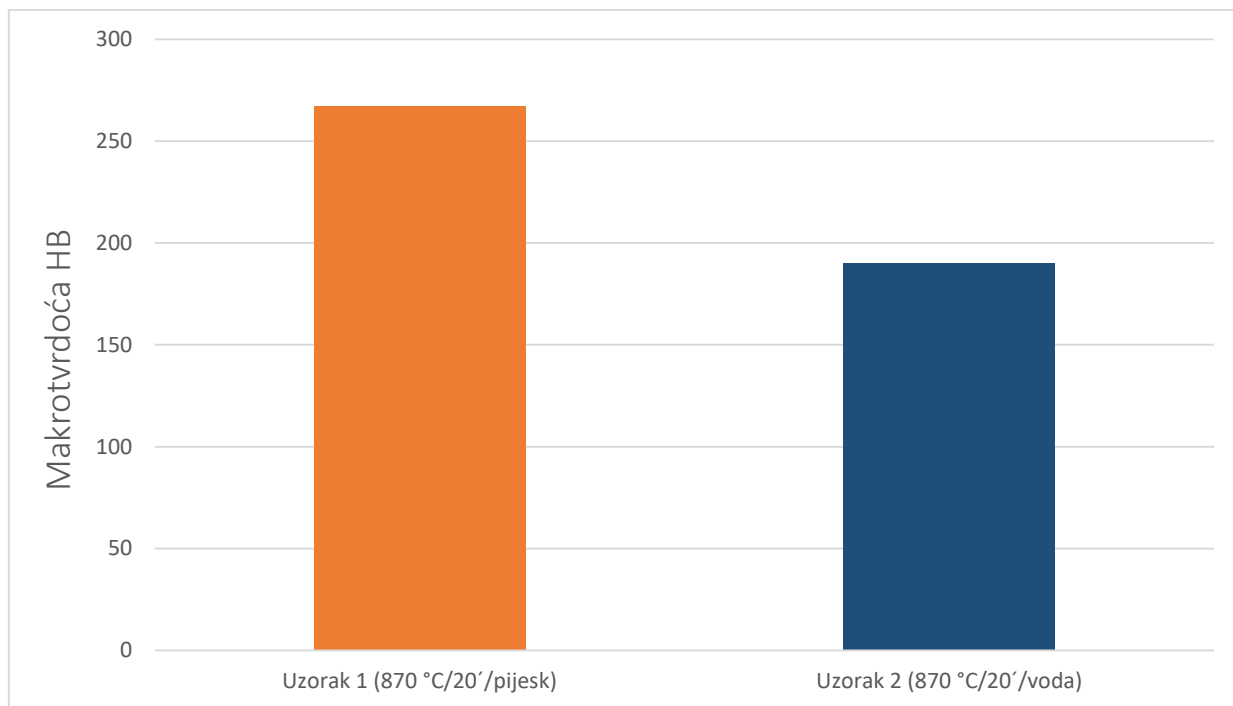
### 6.3. Rezultati ispitivanja makrotvrdoće CuAlMn legure

Rezultati mjerenja makrotvrdoće za uzorak hlađen u pijesku i uzorak hlađen u vodi prikazani su u tablici 5. Iz tablice 5 jasno je vidljivo kako je na svakom od navedenih uzoraka provedeno po pet mjerenja. Iz dobivenih vrijednosti izračunata je srednja vrijednost. Na slici 45 vidljivo je da legura CuAlMn kemijskog sastava Cu – 8,2%, Al – 8,3%, Mn (mas.%) ima veću vrijednost makrotvrdoće kada je uzorak nakon kovanja i toplinske obrade hlađen u pijesku naspram uzorka koji je hlađen u vodi.

Razlika u makrotvrdoći može se objasniti zamjećenom razlikom u mikrostrukturi legure nakon toplinske obrade. Vidljivo je da uzorak hlađen u pijesku ima veću makrotvrdoću zbog prisutnosti dvofazne mikrostrukture, a uzorak hlađen u vodi ima pretežno martenzitnu mikrostrukturu. S obzirom da je u legurama s prisjetljivosti oblika martenzitna faza mekša faza [30] jasan je dobiveni pad u vrijednostima makrotvrdoće.

Tablica 5. Vrijednosti makrotvrdoće (HB) ispitivane CuAlMn legure nakon toplinske obrade

Uzorak	Makrotvrdoća HB 2,5/187,5		
	Mjerenje	Vrijednost	Srednja vrijednost
Uzorak 1 je šipka nakon kovanja promjera 13 – 14 mm, toplinski obrađen na 870 °C u trajanju od 20 min, hlađen u pijesku	1.	269	267
	2.	275	
	3.	288	
	4.	244	
	5.	260	
Uzorak 2 je šipka nakon kovanja promjera 13 – 14 mm, toplinski obrađen na 870 °C u trajanju od 20 min, hlađen u vodi	1.	187	190
	2.	191	
	3.	183	
	4.	174	
	5.	215	



Slika 45. Vrijednosti makrotvrdoće nakon kovanja i žarenja na 870 °C/20 min za uzorak hlađen u pijesku te za uzorak hlađen u vodi

## 7. ZAKLJUČAK

U ovom radu provedena je mikrostrukturna karakterizacija i mjerenje makrotvrdoće CuAlMn legure s prisjetljivosti oblika te se može zaključiti sljedeće:

- Klasičnim lijevanjem u grafitnu kokilu dobivena je CuAlMn legura s prisjetljivosti oblika kemijskog sastava Cu – 8,2% Al – 8,3% Mn (mas. %).
- Svjetlosna i pretražna elektronska mikroskopija uzorka lijevanog stanja prikazuje dvofaznu ( $\alpha + \beta$ ) mikrostrukturu bez prisutnosti martenzita s jasno definiranom granicom zrna.
- EDS analizom utvrđen je kemijski sastav CuAlMn legure s masenim udjelom bakra od 81,93 – 85,64 %, aluminijska 5,94 – 8,23 %, mangana 8,02 – 9,32 %.
- Svjetlosna mikroskopija CuAlMn legure nakon toplinske obrade na 870 °C u trajanju od 20 min i hlađenja u pijesku pokazala je postojanje dvofazne ( $\alpha + \beta$ ) mikrostrukture s djelomično prisutnom martenzitnom fazom, uz prisutnost pukotina po površini uzorka.
- Svjetlosna mikroskopija CuAlMn legure nakon toplinske obrade na 870 °C u trajanju od 20 min i hlađenja u vodi pokazale su pojavu martenzita u mikrostrukтури, čime se potvrdilo da je naglo hlađenje iz  $\beta$ -faznog područja nužan postupak toplinske obrade legura s prisjetljivosti oblika na bazi bakra.
- Ispitivanje makrotvrdoće provedeno je Brinellovom metodom gdje je uzorak hlađen u pijesku pokazao srednju vrijednost od 267 HB, dok je uzorak hlađen u vodi pokazao srednju vrijednost od 190 HB budući da je martenzitna faza mekša faza kod legura s prisjetljivosti oblika.

## 8. LITERATURA

- [1] D. Čubela, Legure koje pamte svoj oblik, *Mašinstvo* 2 (2002) 6, 83-92.
- [2] K. K. Aleneme, 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.
- [3] J. M. Jani, M. Leary, A. Subic and M. A. Gibson, A review of shape memory alloy research, applications and opportunities, *Materials and Design* 56 (2014) 1078-1113.
- [4] N. Zárubová, A. Gemperle, V. Novák, Initial stages of  $\gamma_2$  precipitation in an aged Cu-AlNi shape memory alloy, *Materials Science and Engineering A222* (1997) 166-174.
- [5] W. M. Huang, Z. Ding, C. C. Wang, J. Wei, Y. Zhao, H. Purnawali, Shape memory materials, *Materials Today* 13 (2010) 54-61
- [6] D. E. Hodgson, Ming. H. Wu, R. J. Biermann, Shape Memory Alloys, *ASM Handbook Volume 2: Properties and Selection Nonferrous Alloys and Special-Purpose Materials*, ASM Handbook Committee, 2 (1992) 897-902.
- [7] Z. Lenhard, *Metalurgija obojenih metala I*, Sveučilište u Zagrebu Metalurški fakultet, Sisak, 2008.
- [8] N. Dolić, *Metalurgija aluminija*, Sveučilište u Zagrebu Metalurški fakultet, 2015.
- [9] Z. Lenhard, *Metalurgija obojenih metala II*, Sveučilište u Zagrebu Metalurški fakultet, Sisak, 2008.
- [10] N. Raos, Kako razumjeti pojam „metal“, *Kemijska industrija* 67 (2018) 52-67.
- [11] <http://www.pse.pbf.hr/hrvatski/elementi/mn/spojevi.html> (19.05.2022.)
- [12] T. Filetin, F. Kovačiček, J. Indof, *Svojstva i primjena materijala*, Sveučilište u Zagrebu, Fakultet strojarstva i brodogradnje, Zagreb 2007.
- [13] R. Podhorsky, *Tehnička enciklopedija*, Jugoslavenski leksikografski zavod, Zagreb, 1963
- [14] D. C. Lagoudas, *Shape Memory Alloys Modeling and Engineering Applications*, Springer, Texas, USA, 2008.
- [15] C. LExcellent, *Shape-memory Alloys Handbook*, Wiley, London, UK, 2013.
- [16] 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 Material Structure* 23 (2014) 1-19.
- [17] G. Lojen, I. Anžel, A. Kneissl, A. Križman, E. Unterweger, B. Kosec, M. Bizjak, Microstructure of rapidly solidified Cu-Al-Ni shape memory alloy ribbons, *Journal of Materials Processing Technology* 162-163 (2005) 220-229.
- [18] L. Sun, W. M. Huang, Z. Ding, Y. Zhao, C. C. Wang, H. Purnawali, C. Tang, Stimulus responsive shape memory materials: A review, *Materials and Design* 33 (2012) 577-640.

- [19] T.W. Duerig, K.N. Melton, D. Stockel, C.M. Wayman, Engineering Aspects of shape Memory Alloys, Butterworth-Heinemann, Essex, 1990.
- [20] P. S. Lobo, J. Almeida, L. Guerreiro, Shape memory alloys behaviour: A review, *Procedia Engineering* 114 (2015) 776-783.
- [21] O. Kastner, First Principles Modelling of Shape Memory Alloys Molecular Dynamics Simulations, Springer, Bochum, Germany, 2012.
- [22] I. Ivanić, M. Gojić, S. Kožuh, Slitine s prisjetljivosti oblika (I. dio): najznačajnija svojstva, *Kemija u industriji* 63 (2014) 9/10, 323-329.
- [23] K. Yamauchi, I. Ohkata, K. Tsuchiya, S. Miyazaki, Shape Memory and Superelastic alloys Technologies and applications, Woodhead Publishing, Cambridge, UK, 2011.
- [24] I. Ivanić, Utjecaj toplinske obrade na mikrostrukturu i svojstva CuAlNi slitine s prisjetljivošću oblika, Sveučilište u Zagrebu, Metalurški fakultet, Doktorski rad, Zagreb, 2017.
- [25] 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.
- [26] Z. Li, Z. Y. Pan, N. Tang, Y. B. Jiang, N. Liu, M. Fang, F. Zheng, Cu-Al-Ni-Mn shape memory alloy processed by mechanical alloying and powder metallurgy, *Materials Science and Engineering A* 417 (2006) 225-229.
- [27] H. Funakubo, Shape memory alloys, Gordon and Breach Science Publishers, New York, 1987.
- [28] J. Arghavani, Thermo – mechanical behavior of shape memory alloys under multiaxial loadings: consultive modeling and numerical implementation at small and finite strains, Sharif University of Technology, Teheran, Iran, 2010.
- [29] S. Xu, H. Huang, H., J. Xie, Y. Kimura, X. Xu, T. Omori, R. Kainama, Dynamic Recovery and Superelasticity of Columnar – Grained Cu-Al-Mn Shape Memory Alloy, *Metals* 7 (2017) 1-8.
- [30] U.S. Mallik, U. Sampath, Effect of alloying on microstructure and shape memory characteristics of Cu-Al-Mn shape memory alloys, *Materials Science and Engineering A* 481-482 (2008), 680-683.
- [31] A. C. Kneissl, E. Unterweger, M. Bruncko, G. Lojen, K. Mehrabi, H. Scherngell, Microstructure and properties of NiTi and CuAlNi shape memory alloys, *Journal of Metallurgy* 14 (2008) 89-100.
- [32] I. Ivanić, M. Gojić, S. Kožuh, Slitine s prisjetljivosti oblika (II. dio): podjela, proizvodnja i primjena, *Kemija u industriji* 63 (2014) 9-10, 331-344.
- [33] 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.
- [34] T. Tamaka, 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.

- [35] Y. Sutou, R. Kainuma, K. Ishida, Effect of alloying elements on the shape memory properties of ductile Cu-Al-Mn alloys, *Materials Science Engineering A* 237-275 (1999) 375-379.
- [36] C.A. Canbay, Z. Karagoz Genc, M. Sakerci, Thermal and structural characterization of Cu-Al-Mn-X (Ti, Ni) shape memory alloys, *Applied Physics A* 115 (2014) 371-377.
- [37] Y.Q. Jiao, Y.H. Wen, N. Li, J.Q. He, J. Teng, Effect of solution treatment on damping capacity and shape memory effect of a Cu-Al-Mn alloy, *Journal of Alloys and Compounds* 491 (2010), 627-630.
- [38] K. Otsuka, C. M. Wayman, *Shape memory materials*, University of Cambridge, Cambridge, 1998.

## **ŽIVOTOPIS**

### **OSOBNI PODACI:**

Ime i prezime: Dino Bajutti

Datum i mjesto rođenja: 12.11.1995., Sisak, Hrvatska

Adresa: Stjepana i Antuna Radića 28, 44000 Sisak

Telefon: 0993250669

E-mail: [bajuttidino@gmail.com](mailto:bajuttidino@gmail.com)

### **OBRAZOVANJE:**

2002.- 2010. – Osnovna škola Viktorovac Sisak

2010.- 2014. – Srednja škola Gimnazija Sisak

2015.- 2019. – Metalurški fakultet Sisak, preddiplomski sveučilišni studij Metalurgija, smjer metalurško inženjerstvo

2018. - Stručna praksa – Applied Ceramics d.o.o

2019.- 2022. – Metalurški fakultet Sisak, diplomski sveučilišni studij Metalurgija, smjer metalurško inženjerstvo

### **ZNANJA I VJEŠTINE:**

- korištenje rada na računalu u MS Office, AutoCAD, C++
- engleski B2, njemački i francuski A1
- pedantan, odgovoran, ambiciozan
- komunikativan i susretljiv
- spreman učiti i usavršavati znanja i vještine

### **ZAPOSLENJA PREKO STUDENT SERVISA:**

2014. – Zvijezda d.o.o.

2015. – Mondelez d.o.o.

2016. – Müller

2018. – Zagrebačka banka d.d.

2019. – Telefutura d.o.o.

2020. – Globalna hrana d.o.o.

### **RADNO ISKUSTVO:**

2021. – Acciaierie Bertoli Safau Sisak d.o.o.