

Lijevanje i karakterizacija binarne 50Cu-50Zr legure

Bilanović, Mihovil

Undergraduate thesis / Završni 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:115:986577>

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

Download date / Datum preuzimanja: **2024-12-18**



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

ZAVRŠNI RAD

Mihovil Bilanović

Sisak, rujan 2022.

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
METALURŠKI FAKULTET

Mihovil Bilanović

LIJEVANJE I KARAKTERIZACIJA BINARNE 50Cu-50Zr LEGURE

ZAVRŠNI RAD

Voditelj: doc. dr. sc. Ivana Ivanić

Članovi Povjerenstva za ocjenu i obranu završnog rada:

prof. dr. sc. Stjepan Kožuh, Sveučilište u Zagrebu Metalurški fakultet – predsjednik

doc. dr. sc. Ivana Ivanić, Sveučilište u Zagrebu Metalurški fakultet – član

prof. dr. sc. Zoran Glavaš, Sveučilište u Zagrebu Metalurški fakultet – član

izv. prof. dr. sc. Ivan Jandrlić, Sveučilište u Zagrebu Metalurški fakultet – zamjenski član

Sisak, rujan 2022.



KLASA: 602-04/22-04/14
URBROJ: 2176-78/22-04- 188

Sisak, 21. rujna 2022.

Temeljem točke IX. Naputka o završnom radu i završnom ispitu Pravilnika o studiranju na preddiplomskim studijima i diplomskom studiju Metalurškog fakulteta i članka 23. Statuta Metalurškog fakulteta, Fakultetsko vijeće na svojoj 16. redovitoj sjednici od 21. rujna 2022. godine (t. 3), a na prijedlog Povjerenstva za nastavu, donosi sljedeću

ODLUKU

o odobravanju teme, imenovanju voditelja i Povjerenstva za ocjenu i obranu završnog rada

I.

Studentu preddiplomskog sveučilišnog izvanrednog stručnog studija *Ljevarstvo* **MIHOVILU BILANOVIĆU** (LJ-18-3) za voditeljicu završnog rada pod naslovom "Lijevanje i karakterizacija binarne 50Cu-50Zr legure" ("Casting and characterization of binary 50Cu-50Zr alloy") imenuje se **doc.dr.sc. Ivana Ivanić**.

II.

Studentu iz točke I. ove Odluke imenuje se Povjerenstvo za ocjenu i obranu završnog 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. Zoran Glavaš, Sveučilište u Zagrebu Metalurški fakultet – člani.

Za zamjenskog člana imenuje se izv.prof.dr.sc. Ivan Jandrić, Sveučilište u Zagrebu Metalurški fakultet.

III.

Ova Odluka stupa na snagu danom donošenja.

IV.

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

Dekanica Metalurškog fakulteta
prof.dr.sc. Zdenka Zovko Brodarac



Dostavljeno:

- 1 x Mihovil Bilanović
- 4 x voditeljica, članovi Povjerenstva
- 1 x Studentska referada
- 1 x Tajništvo
- 1 x pismohrana Fakultetskog vijeća
- 1 x pismohrana

Sveučilište u Zagrebu Metalurški fakultet
Aleja narodnih heroja 3, p.p.1; HR - 44103 Sisak
tel.: +385(0)44 533378; 533379; 533380; 533381
faks: +385(0)44 533378
e-mail: dekanat@simet.hr; url: www.simet.unizg.hr

IME: Mihovil
PREZIME: Bilanović
MATIČNI BROJ: LJ – 18 – 3

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:

Lijevanje i karakterizacija binarne 50Cu-50Zr legure

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

Sisak,

(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.

SAŽETAK

LIJEVANJE I KARAKTERIZACIJA BINARNE 50Cu-50Zr LEGURE

U ovom radu istraživana je binarna 50Cu-50Zr legura koja je služila kao predlegura za daljnji postupak mikrolegiranja CuAlMn legure s prisjetljivosti oblika s cirkonijem. Predlegura Cu-Zr dobivena je postupkom taljenja čistih metala u elektrolučnoj peći i lijevanja u cilindrične kalupe promjera 8 mm i duljine 12 mm. Termodinamički proračun faznog dijagrama proveden je Thermo-Calc programom, na osnovi pripremljene baze termodinamičkih podataka prema optimiziranim literaturnim podacima te je utvrđeno da pripremljena predlegura pri sastavu 50 % Cu i 50 % Zr ima temperaturu solidusa 851 °C što je povoljna vrijednost za daljnju primjenu. Mikrostrukturalna analiza pokazala je dvofaznu mikrostrukturu, što je i u korelaciji s dobivenim termodinamičkim proračunom.

Ključne riječi: Cu-Zr legura, mikrostruktura, termodinamički proračun

ABSTRACT

CASTING AND CHARACTERISATION OF BINARY 50Cu-50Zr ALLOY

In this work, the 50Cu-50Zr binary alloy was studied, which served as a master alloy for the further process of microalloying the CuAlMn shape memory alloy with zirconium. The Cu-Zr master alloy was obtained by melting pure metals in an electric arc furnace and casting into cylindrical molds with a diameter of 8 mm and a length of 12 mm. The thermodynamic calculation of the phase diagram was performed using the Thermo-Calc program based on a prepared database of thermodynamic data according to optimized literature data, and it was found that the produced master alloy with a composition of 50 % Cu and 50 % Zr has a solidus temperature of 851 °C, which is a favorable value for further application. The microstructural analysis revealed a two-phase microstructure, which correlates with the thermodynamic calculations obtained.

Key words: Cu-Zr alloy, microstructure, thermodynamic calculation

SADRŽAJ

| | |
|--|----|
| 1. UVOD | 1 |
| 2. TEORIJSKI DIO | 2 |
| 2.1. Općenito o bakru | 2 |
| 2.2. Legure na bazi bakra | 3 |
| 2.2.1. <i>Mjedi</i> | 4 |
| 2.2.2. <i>Bronce</i> | 4 |
| 2.2.3. <i>Cu-Al legura</i> | 5 |
| 2.2.4. <i>Cu-Zr legura</i> | 5 |
| 2.3. Termodinamičko modeliranje | 7 |
| 3. EKSPERIMENTALNI DIO | 9 |
| 3.1. ThermoCalc analiza binarne 50Cu-50Zr legure | 9 |
| 3.2. Lijevanje binarne 50Cu-50Zr legure | 9 |
| 3.3. Priprema za metalografska ispitivanja..... | 10 |
| 3.4. Svjetlosna mikroskopija | 12 |
| 4. REZULTATI I RASPRAVA | 13 |
| 4.1. Rezultati ThermoCalc analize 50Cu-50Zr legure..... | 13 |
| 4.2. Mikrostrukturalna karakterizacija 50Cu-50Zr legure..... | 16 |
| 5. ZAKLJUČAK | 19 |
| 6. LITERATURA | 20 |
| ŽIVOTOPIS | 21 |

1. UVOD

Bakar je kemijski element koji je označen sa simbolom Cu. Crvenkast i mekan teški metal, a nakon srebra ima najbolju električnu i toplinsku vodljivost. Ujedno, lako se prerađuje i često je prisutan u različitim legurama, bilo kao osnovni element matrice ili legirajući element u drugim legurama. Poznavanje bakra seže daleko u prošlost prije Krista gdje se koristio za izradu oruđa i oružja [1].

Čisti bakar se teško lijeva, u odljevcima ostavlja brojne šupljine jer rastaljen upija dosta plinova. Iznimno je deformabilan, stoga se može oblikovati te je pogodan za izradu vrlo tankih žica.

Najčešće bakrene legure su one legirane cinkom, kositrom, niklom i aluminijem. Mehanička svojstva legura bakra su značajno poboljšana u odnosu na čisti bakar te se ujedno lakše lijevaju i zavaruju, no imaju slabu električnu i toplinsku vodljivost. Legure s cinkom zovu se mjedi, dok su bronce općenito sve bakrene legure. Bakreni spojevi su najčešće jednovalentni i dvovalentni [1].

Posljednjih godina veliki naponi su bili usmjereni na razvoj legura s efektom prisjetljivosti oblika (*eng. shape memory alloys, SMA*) posebice za primjenu u automobilske, zrakoplovne i strojarke industriji, pri visokim temperaturama, najmanje iznad 100 °C. Upravo legure na bazi binarne Cu-Zr obećavaju ispunjavanje takvih zahtjeva, gdje je ustanovljeno da binarne Cu-Zr legure pokazuju prilično visoku temperaturu martenzitne transformacije (MT), uz nedostatak loše obradivosti i nestabilnosti martenzitne transformacije tijekom toplinskog cikliranja. Dodavanje trećeg elementa, kao što su Co, Ni, Cr, Ti i Al, povoljno se utječe na smanjenje prethodno navedenih nedostataka [2].

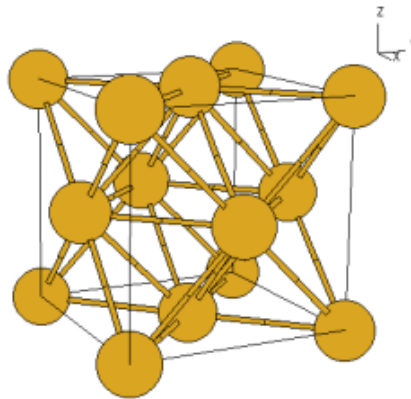
Cilj završnog rada bio je pripremiti binarnu predleguru 50Cu-50Zr (mas. %) kako bi se CuAlMn legura s prisjetljivosti oblika mogla mikrolegirati s cirkonijem. Nužno je bilo dobiti predleguru niže temperature taljenja u odnosu na čiste metale kako bi kasnije mikrolegiranje legure s prisjetljivosti oblika navedenog sastava bilo što jednostavnije. Stoga je prethodno provedeno i termodinamičko modeliranje binarnog Cu-Zr sustava.

2. TEORIJSKI DIO

2.1. Općenito o bakru

Bakar predstavlja teški metal s kubično plošno centriranom kristalnom rešetkom (slika 1), a karakterističan po svojoj specifičnoj crvenkastoj boji. Latinski naziv za bakar je „cuprum“ i u periodnom sustavu elemenata nalazi se pod atomskim brojem 29 i simbolom Cu. Značajan razvoj i primjena bakra započela je još u staroj Grčkoj, gdje je uvelike korišten kao materijal za izgradnju oruđa, nakita, konstrukcijskih elemenata i sl. Gustoća mu je $8,92 \text{ g/cm}^3$, dok mu je talište $1083 \text{ }^\circ\text{C}$. Bakar je najkorišteniji metal nakon željeza zbog toga što najbolje provodi toplinu, ima dobru korozivnu otpornost, lako se obrađuje. [1].

Slika 2 prikazuje bakar u elementarnom stanju.



Slika 1. Kubična plošno centrirana rešetka [3]



Slika 2. Elementarni bakar [3]

Najveća količina rafiniranog bakra proizvodi se iz ruda, a države koje prednjače u proizvodnji su Čile, Kanada, Rusija, Sjedinjene Američke Države, Republika Kongo itd. Legure na bazi bakra danas se koriste za proizvodnju pojedinih dijelova motora i generatora, cijevi, proizvodnju električnih vodiča i sl. Proizvodi od bakra i njegovih legura pronalaze primjenu još i u prehrambenoj, kemijskoj i tehnološkoj industriji [1].

U Zemljinoj kori maseni udio bakra je oko 1×10^{-4} %, što znači da je količina bakra ograničena i siromašna, no zbog velikog područja nalazišta bakra lako se može pronaći. Naime, iako prisutan u elementarnom stanju, najčešće se pronalazi u obliku sulfidnih ruda poput:

- CuFeS_2 – halkopirit,
- Cu_2S – halkozin i
- CuS – kovelin.

Obradom sulfidnih ruda bakra dobiva se i do 80 % cijelokupne proizvodnje. Bakar se također nalazi i u obliku oksida:

- Cu_2O – kuprit,

ali i hidroksidkarbonata:

- $\text{Cu}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3$ – malahit i
- $\text{Cu}_3(\text{OH})_2(\text{CO}_3)_2$ – azurit [3].

2.2. Legure na bazi bakra

Postoji preko 400 legura na bazi bakra, koje se koriste u brojnim granama industrije, a karakteristične su po svojim fizikalnim i kemijskim svojstvima [4].

Bakar prema kemijskom sastavu može biti:

- tehnički bakar,
- bakar s manjim udjelom legirajućih elemenata,
- mjedi ili mesinzi - legure Cu-Zn,
- bronce - legure bakra bez cinka (aluminijske bronce, silicijske bronce, berilijske bronce, kositrene bronce)
- te višekomponentne legure na bazi bakra (npr. trokomponentne ili višekomponentne legure s prisjetljivosti oblika i dr.).

Prema klasifikaciji legure na bazi bakra dijele se na legure za gnječenje i legure za lijevanje. Legura za gnječenje na bazi bakra pripadaju razredima C1xx – C7xx [4]:

C1xx – Cu s minimalno 99,3 % ili više te Cu sa sadržajem 96 - 99.3 % Cu,

C2xx – legure Cu-Zn (mesinzi),

C3xx – legure Cu-Zn-Pb,

C4xx – legure Cu-Zn-Sn (kositar mesinzi),

C5xx – legure Cu-Sn (fosforna bronca),

C6xx – legure Cu-Al, legure Cu-Sij i razne legure Cu-Zn i

C7xx – legure Cu-Ni i legure Cu-Ni-Zn.

Legurama za lijevanje na bazi bakra pripadaju razredi C8xx i C9xx:

C8xx – lijevani Cu, lijevani Cu visoke čistoće, lijevani mesinzi različitih vrsta, legure magnezij-bronca, legure Cu-Zn-Si i

C9xx – legure Cu-Sn, legure Cu-Sn-Pb, legure Cu-Sn-Ni, legure Cu-Al-Fe, legure Cu-Ni-Fe i legure Cu-Ni-Zn [4].

2.2.1. Mjedi

Jedna od najpoznatijih binarnih legura bakra je mjed. Mjed predstavlja leguru bakra i cinka. Od pojedinačnih svojstava pojedinih elemenata, leguru bakra i cinka karakterizira bolja livljivost i bolja mehanička svojstva. Ujedno, karakteriziraju je laka obradivost, lijepa boja, dobra plastična deformacija, vrlo dobro se savija, valja, tokari, polira i izvlači, a sve zahvaljujući njezinoj kristalnoj strukturi.

Mjed koja sadrži 10 % cinka je crveno-zlatne boje, ona koja ima 15 % cinka je zlatno-žute boje, od 20 do 38 % je žute boje, a ako sadrži više od 45 % cinka je srebrno-bijele boje. Takva mjed ne pokazuje svoja karakteristična svojstva i izrazito je krhka za rukovanje. Mjedi koje sadržavaju manje od 36 % cinka nazivaju se α mjedi. One se u hladnom stanju vrlo lako obrađuju. Mjedi s 30 % cinka imaju izrazitu žilavost, i pripadaju $\alpha+\beta$ mjedi. Mjedi koje sadrže između 36 i 45 % cinka su otporne na koroziju i u toplom stanju se izvrsno obrađuju. Mjedi koje sadrže 40 % cinka predstavljaju idealnu kombinaciju svojstava, a nazivaju se Muntzov metal. Mjed ima vrlo široku primjenu. Od nje se izrađuju limovi, cijevi i šipke potrebne u građevinarstvu i strojogradnji, armatura, različiti dijelovi strojeva (kućišta, poluge, ležišta i sl.), brodski vijci, ukrasni predmeti, bižuterija, a važna je i njezina upotreba u proizvodnji streljiva [5].

2.2.2. Bronce

Bronce su legure na bazi bakra s drugim legirajućim elementima osim cinka. Svojstva mnogobrojnih vrsta bronci, njihova primjena i ime ovise o vrsti i udjelu legirajućih elemenata. Bronce su općenito sve bakrene legure koje sadržavaju više od 60 % bakra uz dodatak jednoga (najčešće kositar) ili više legirajućih elemenata (fosfor, silicij, aluminij ili cink), među kojima cink nije glavni element [6].

Bakrene bronce karakterizira visoka čvrstoća i tvrdoća, kao i otpornost na koroziju. Proizvodnja bakrenih bronci je jednostavnija (lakše se tale i dobro se lijevaju), pa se koriste za izradu različitih ventila, zupčanika, novca, ukrasnih predmeta, skulptura, dijelova brodskih paluba i propelera, itd. [6].

Vrste bronce su:

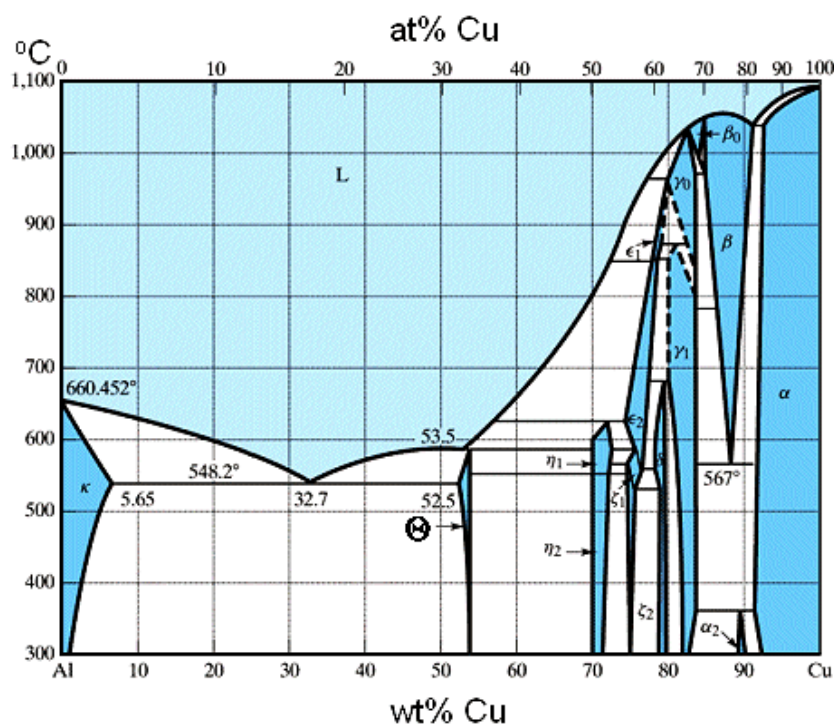
- Kositrena bronca
Navedena bronca slovi kao najstarija bakrena legura, a u pravilu sadržava 80 % bakra ili više, te do 20 % kositra. Otporna je na koroziju, tvrđa je od čistog bakra te ima malen koeficijent trenja i dobro provodi električnu energiju. Pogodna je za plastičnu obradu postupcima kovanja, prešanja i valjanja.
- Bakrena legura, odnosno bakrena bronca pod nazivom „novo srebro“ dobiva se umjesto udjela cinka u mjedi zamijeni nikolm (55-60 % bakra, 20-40 % nikla, 20 % cinka i 5 % kositra). Bijele je boje i lijepog sjaja nalik srebru, ali znatno veće čvrstoće [6].

2.2.3. Cu-Al legura

Aluminij (Al) čiji je atomski broj 13, laki je element te nakon kisika i silicija najrasprostraniji element u Zemljinoj kori. Gustoća mu je $2,70\text{g/cm}^3$ te dobro provodi toplinu i električnu energiju. Temperatura taljenja iznosi $660,32\text{ }^\circ\text{C}$, a temperatura isparavanja $2792\text{ }^\circ\text{C}$. Od aluminijevih legura tehnički su važne ponajprije one s bakrom, manganom, silicijem, magnezijem i cinkom. Njihova su svojstva bolja od svojstava čistog aluminija. Legure bakra i aluminija učestalo se koriste i u brodogradnji. [7]

Legure na bazi bakra i aluminija koriste se kao električni konektori u različitim industrijskim granama zbog dobre korozijske otpornosti i električne provodljivosti. No, važno je voditi računa o potencijalnoj degradaciji mehaničkih svojstava koja nastaje uslijed nastanka krhke intermetalne faze. Za uklanjanje nastale faze potrebni su dodatni postupci obrade koji povećavaju i cijenu proizvodnje gotovih proizvoda [8].

Na slici 3 prikazan je fazni dijagram dvokomponentnog sustava Cu-Al na kojem se mogu zamijetiti pojedina karakteristična područja poput eutektika koji nastaje pri 32,7 % bakra na temperaturi od $548,2\text{ }^\circ\text{C}$, te karakterističnu β fazu koja je iznimno važna kod legura s prisjetljivosti oblika na bazi bakra [8].



Slika 3. Fazni dijagram dvokomponentnog sustava Cu – Al [8]

2.2.4. Cu-Zr legura

Cirkonij (Zr) je kemijski element s atomskim brojem 40, srebrno-bijeli metal, temperature taljenja $1855\text{ }^\circ\text{C}$, gustoće $6,5\text{ g/cm}^3$. U prirodi se pojavljuje kao cirkon silikat i kao primjesa u drugim mineralima, najčešće s hafnijem. Slika 4 prikazuje cirkonij. Dobiva se obradom ruda s koksom, tetrakloridom ili redukcijom s magnezijem. Primjenjuje se za otplinjavanje, tj. uklanjanje kisika i dušika iz čelika, a u malim količinama dodaje se legurama za povećavanje

njihove otpornosti na trošenje i tvrdoće. Također služi i za gradnju kemijskih aparatura, u medicini, pirotehnici i sl. Zbog slabe apsorpcije sporih neutrona, otpornosti prema koroziji i visokoga tališta, cirkonij se primjenjuje u nuklearnoj fizici za izradbu posuda za reaktorsko nuklearno gorivo. Cirkonij je u spojevima uglavnom četverovalentan. Najvažniji je spoj cirkonijev (IV) oksid (ZrO_2), koji ima vrlo visoko talište ($2700\text{ }^\circ\text{C}$) pa se koristi za izradbu vatrostalnoga materijala, keramike i bijelog emajla [9].



Slika 4. Cirkonij [9]

Binarne Cu–Zr legure poznate su još od ranih 1980-ih godina. One pokazuju dvije zanimljive i jedinstvene karakteristike:

- a) binarne Cu–Zr legure određenog sastava pripadaju kategoriji metalnih stakala;
- b) CuZr intermetalni spoj posjeduje martenzitnu transformaciju iz kubične volumno centrirane rešetke (B2) u monoklinsku B_{19}' fazu, što je vrlo slično dobro poznatoj transformaciji koja se odvija u NiTi sustavu [10].

Hong i suradnici istraživali su magnetsku osjetljivost Zr-Cu binarnih legura za njihovu potencijalnu upotrebu kao biomaterijala s poništavajućim magnetskim svojstvima za dijagnostiku magnetskom rezonancijom [11].

Također, legure cirkonija koriste se kao obloge na spremnicima goriva prvenstveno zbog svoje otpornosti na koroziju. Ujedno, koriste se i kao strukturne komponente za jezgre nuklearnih reaktora. U današnje vrijeme, koriste se u gotovo svim reaktorima s toplinskim neutronima, što predstavlja više od 95% nuklearnih reaktora u svijetu [12].

Važno je spomenuti i ostale legure cirkonija, stoga binarne legure cirkonija u kombinaciji s titanom pripadaju skupini legura za biomedicinsku primjenu [13]. Također, važnu primjenu pronalaze i binarne legure na bazi Al-Zr kao kompoziti s metalnom matricom [14, 15], i dr.

2.3. Termodinamičko modeliranje

Termodinamičko modeliranje i određivanje faznih dijagrama iznimno je važno za dizajn i razvoj metalnih materijala te njihovu proizvodnju i primjenu. Glavni cilj metalurškog inženjerstva je sposobnost kontrole konačnih kemijskih, fizikalnih i mehaničkih svojstava metalnih materijala, što je izvedivo jedino uz potpuno razumijevanje povezanosti između sastava legure, procesnih parametara, mikrostrukture te primjenskih svojstava [16].

Mnoge legure su podvrgnute heterogenim reakcijama ili faznim promjenama tokom izrade materijala ili njegove primjene. Potrebno je poznavanje termodinamičkih parametara i faznih dijagrama koji prikazuju stanje materijala kao funkciju temperature, tlaka i sastava komponenata. Termodinamičkim modeliranjem pomoću CALPHAD metode (CALculation of PHase Diagrams) mogu se napraviti termodinamički modeli idealni za opis metalnih sustava i za praćenje faznih dijagrama [17].

Većina faznih dijagrama binarnih legura je već istražena i utvrđena, ali problem predstavlja određivanje faznih dijagrama ternarnih i višekomponentnih sustava, no to je ponekada teško jer nedostaje stručnih istraživačkih podataka. Ukazujući na to da je određivanje faznih dijagrama istraživačkim mjerenjima dugotrajno i nimalo jeftino, sve se aktivnije primjenjuje termodinamičko praćenje u kojem bi bilo najbolje provesti istraživačka mjerenja za određivanje višekomponentnih legura, te bi se tako dobio maksimalan broj termodinamičkih podataka u što kraćem roku.

CALPHAD je metoda koja se temelji na principu minimizacije slobodne Gibbsove energije te se tako svaka faza opisuje pripadajućim modelom koji sadrži mjerodavno mali broj varijabli. Termodinamički koeficijenti korigiraju se pomoću istraživačkih podataka, tj. temperature faznih transformacija, topljivosti, specifičnog toplinskog kapaciteta, entalpije, kemijskih potencijala itd. Ovakva metoda omogućuje predvidjeti fazne dijagrame sustava višeg reda na osnovi statističke analize termodinamičkih funkcija kojima su opisani sustavi nižeg reda, primjerice statističke analize termodinamičkih funkcija ternarnih sustava provode se na osnovi termodinamičkih funkcija kojima su opisani konstitucijski binarni sustavi [16].

Termodinamičko predviđanje faznih dijagrama i kinetičko modeliranje iznimno je važno za predviđanje stabilnosti i sastava pojedinih faza u određenim uvjetima temperature i tlaka, praćenje mehanizma skrućivanja legura i mikromodeliranje.

Za predviđanje faznog dijagrama višekomponentnog sustava CALPHADovom metodom podrazumjeva se minimizacija slobodne Gibbsove energije za propisanu temperaturu, tlak i ukupni sastav. Da bi procijenili termodinamički opis višekomponentne legure to zahtjeva procjenu svake faze koja sudjeluje u termodinamičkoj funkciji.

U prvom koraku termodinamički se proučavaju istraživački fazni dijagrami i termodinamički podaci za sva tri binarna podsustava da bi se dobile matematičke funkcije slobodnih Gibbsovih energija binarnog sustava. Nadalje se određuje slobodna Gibbsova energija na bazi modela otopine te miješanja ternarnih sustava na bazi podataka binarnih sustava. U konačnici se određuje fazni dijagram ternarne legure na osnovi algoritma minimizacijom slobodne Gibbsove energije.

Temeljem podataka dobivenih CALPHAD metodom nastaju termodinamičke baze podataka, što osigurava brzo i omogućuje vrlo točno utvrđivanje kompleksnih metalnih sustava.

Osnova su svih termodinamičkih programa kao što su Thermo-Calc (TCW), PANDAT, ChemSage, Lukas itd. je projekcija faznih ravnoteža binarnih i ternarnih legura. Programski paket omogućuje brzo i vrlo jednostavno utvrđivanje faznih ravnoteža na osnovi odabira uvjeta proračuna i poznatog sustava legure. Kada opisujemo komercijalne legure u termodinamičkim programima potrebno je ograničiti broj komponenti s kojima ćemo ući u proračun kako bi se modeliranje moglo izvesti u poželjnom vremenskom roku.

Thermo-Calc programom, mehanizam skrućivanja legura, može se motriti kroz dvije projekcije, a to su: pretpostavka termodinamičke ravnoteže na svim temperaturama tijekom skrućivanja pri čemu se podrazumijeva difuzija unutar tekuće i krute faze, tzv. Lever projekcija. Druga projekcija Scheil mjeri neravnotežno skrućivanje legura i podrazumijeva lokalnu ravnotežu na međufazi tekuće/kruto te izostanak difuzije u krutoj fazi [16].

3. EKSPERIMENTALNI DIO

3.1. ThermoCalc analiza binarne 50Cu-50Zr legure

Termodinamički proračun faznog dijagrama 50Cu-50Zr proveden je programom ThermoCalc 5, na principu CALPHAD metode.

U proračun je unesen kemijski sastav od 0 do 100 % Cu, odnosno Zr pri atmosferskom tlaku te je dobiven termodinamički proračun i fazni dijagram stanja binarne Cu-Zr legure.

3.2. Lijevanje binarne 50Cu-50Zr legure

Bakar čistoće 99,99 % i cirkonij čistoće 99,99 %, taljeni su u elektrolučnoj peći ukupne mase 6 g. Ciljani kemijski sastav legure iznosio je 50 % Cu i 50 % Zr. Taljenje je provedeno uz struju 112 A, u zatvorenoj komori koja je naizmjenično tri puta vakumirana te tri puta je upuhivan argon u trajanju od 15 minuta kako bi se taljenje provelo u potpuno inertnoj atmosferi. Na slici 5 prikazana je elektrolučna peć vlastite izrade koja se nalazi na Metalurškom fakultetu Sveučilišta u Zagrebu. Kako bi se postigla homogenost uzorka, uzorak je okretan nakon svakog pretaljivanja, te je na taj način tri puta pretaljen u bakrenom kalupu hlađenom vodom. Dobiveni pretaljeni ingot oblika i veličine gumba stavljen je u bakreni kalup za lijevanje. Pomoću električnog luka provedeno je taljenje i lijevanje 50Cu-50Zr legure (mas. %). Nakon lijevanja, dobiven je cilindrični uzorak promjera 8 mm i duljine 12 mm (slika 6).



Slika 5. Fotografija elektrolučne peći



Slika 6. Fotografija dobivenog uzorka 50Cu-50Zr legure nakon lijevanja u bakrenu kokilu

3.3. Priprema uzoraka za metalografska ispitivanja

Uzorak dimenzija $\varnothing 8 \times 12$ mm uložen je u provodljivu masu Conductomet postupkom vrućeg prešanja na uređaju Buehler Simplimet 1000 prikazanom na slici 7.



Slika 7. Uređaj za vruće prešanje Buehler Simplimet 1000

Uzorak je nakon postupka vrućeg prešanja brušen brusnim papirima različitih granulacija (120 – 1200), u trajanju od 2 minute pri brzini od 150 okretaja po minuti na svakoj od navedenih granulacija, uz neprestano hlađenje i ispiranje vodom na uređaju Buehler Phoenix Beta (slika 8). Po završetku brušenja uzorak je još jednom ispran vodom i alkoholom te je osušen u struji vrućeg zraka.

Postupak poliranja uzorka proveden je na istom uređaju uz upotrebu tkanine i vodene otopine glinice (Al_2O_3) granulacije $0,3\ \mu\text{m}$ u trajanju od 5 minuta. Po završetku poliranja, uzorak je nagrizen s otopinom koja se sastoji od 2,5 g FeCl_3 , 48 ml metanola i 10 ml HCl-a. Uzorak 50Cu-50Zr legure nakon nagrivanja je prikazan na slici 9.



Slika 8. Uređaj za brušenje i poliranje Buheler Phoenix Beta



Slika 9. Uzorak 50Cu-50Zr legure nakon nagrivanja

3.4. Svjetlosna mikroskopija

Svjetlosna mikroskopija (*engl. light microscopy – LM*) provodi se u svrhu određivanja višefaznih makroskopskih i polikristalnih nepravilnosti. Rad svjetlosnog mikroskopa zasniva se na sustavu leća za dobivanje uvećane slike predmeta. Njegovi glavni dijelovi su dva tipa leća: objektiv i okular. U njegovom radu koriste se prozirne staklene leće te svjetlost koja se reflektira omogućuje nam da vidimo predmet uvećano. Svjetlost na koje su naše oči osjetljive ima valne duljine od 390 do 700 nm, što bi značilo da ni mikroskopom ni očima ne možemo vidjeti predmete manje od 390 nm [18].

Mikrostruktura 50Cu-50Zr legure snimljena je svjetlosnim mikroskopom Olympus GX 51 prikazanom na slici 10. Svjetlosni mikroskop opremljen je digitalnom kamerom i sustavom za automatsku obradu slike. Na svjetlosnom mikroskopu provedena su mjerenja na dvije pozicije:

- sredina uzorka te
- rub uzorka pri povećanjima od 50x, 100x, 200x, 500x i 1000x.



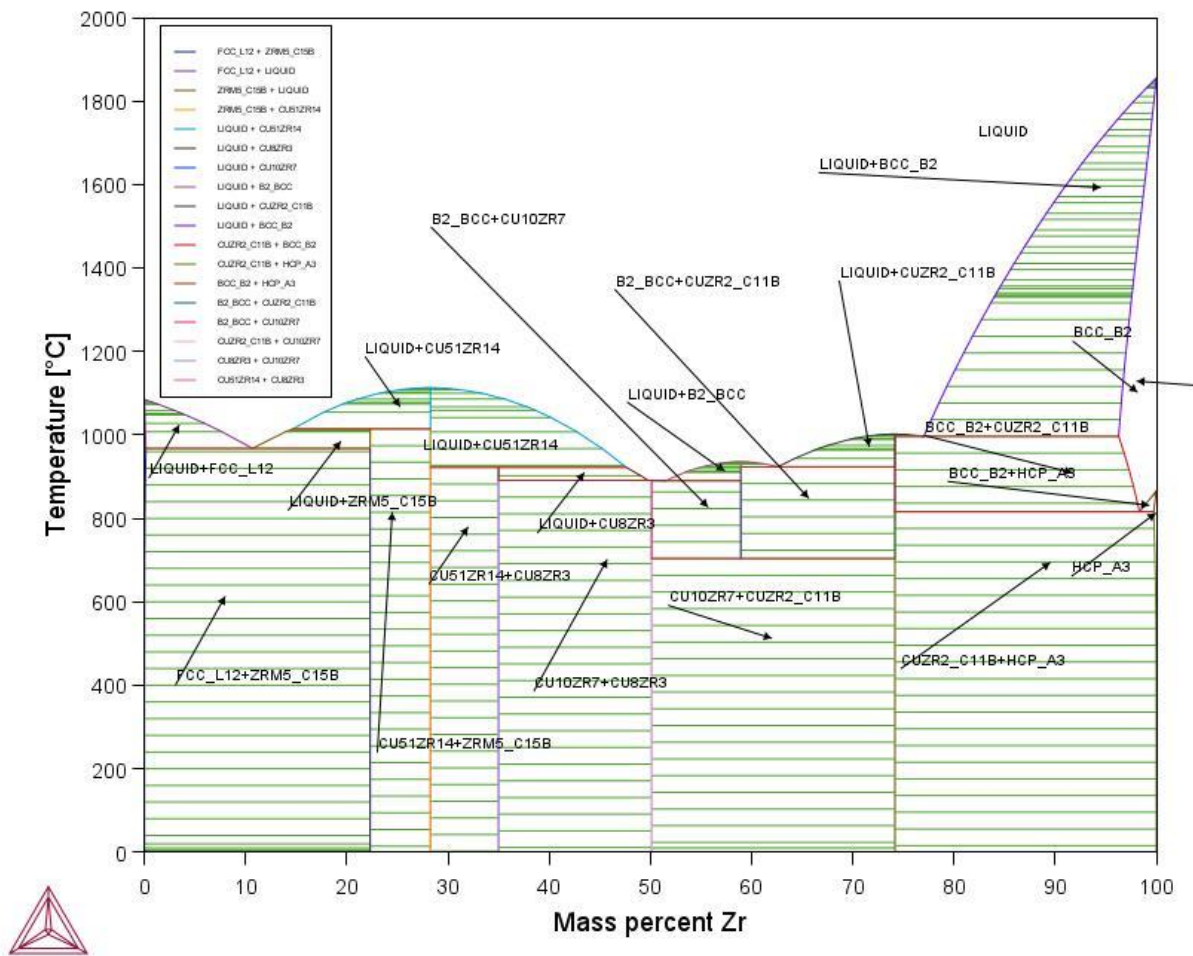
Slika 10. Svjetlosni mikroskop Olympus GX 51

4. REZULTATI I RASPRAVA

4.1. Termodinamičko modeliranje 50Cu-50Zr legure

Promjene koje se događaju u fazama kod metala i legura proučavaju se godinama, a informacije koje se dobiju bilježe se u obliku ravnotežnih faza ili konstitucijskih dijagrama stanja. Iznimno je važno poznavati fazni dijagram sustava legura jer njihova obilježja ukazuju primjerice na stanje mikro strukture, koja je u međusobnoj povezanosti s mehaničkim svojstvima materijala. Fazni dijagram prikazuje informacije o taljenju, lijevanju, skrućivanju i sličnim pojavama. Za određivanje sustava u ravnoteži potrebno je odrediti tri oznake: temperaturu, tlak i sastav. Ako je tlak konstantan (tj. atmosferski) ravnotežni dijagram pokazuje strukturne promjene koje ovise o dvije oznake: temperaturi i sastavu. Dijagram stanja je zapravo grafički prikaz nekog sustava legura. On je valjan samo kod ravnotežnih uvjeta tj. ekstremno polaganog hlađenja i zagrijavanja. Fazna promjena može izostati kod ubrzanih promjena temperatura koja je i inače prisutna kod ravnotežnih uvjeta ili se može pojaviti nova koja inače ne nastaje pri tim uvjetima [19].

Termodinamički proračun ispitivane Cu-Zr legure proveden je programom Thermo-Calc, na osnovi primjene CALPHAD metode i minimizacije slobodne Gibbsove energije. Za proračun korišteni su termodinamički parametri čistih elemenata dostupnih u bazi podataka. Faze koje se razmatraju u izračunima te temperaturno područje i sastav pri kojima nastaju vidljive su na slici 11.



Slika 11. Termodinamički proračun za leguru Cu-Zr, mas. %

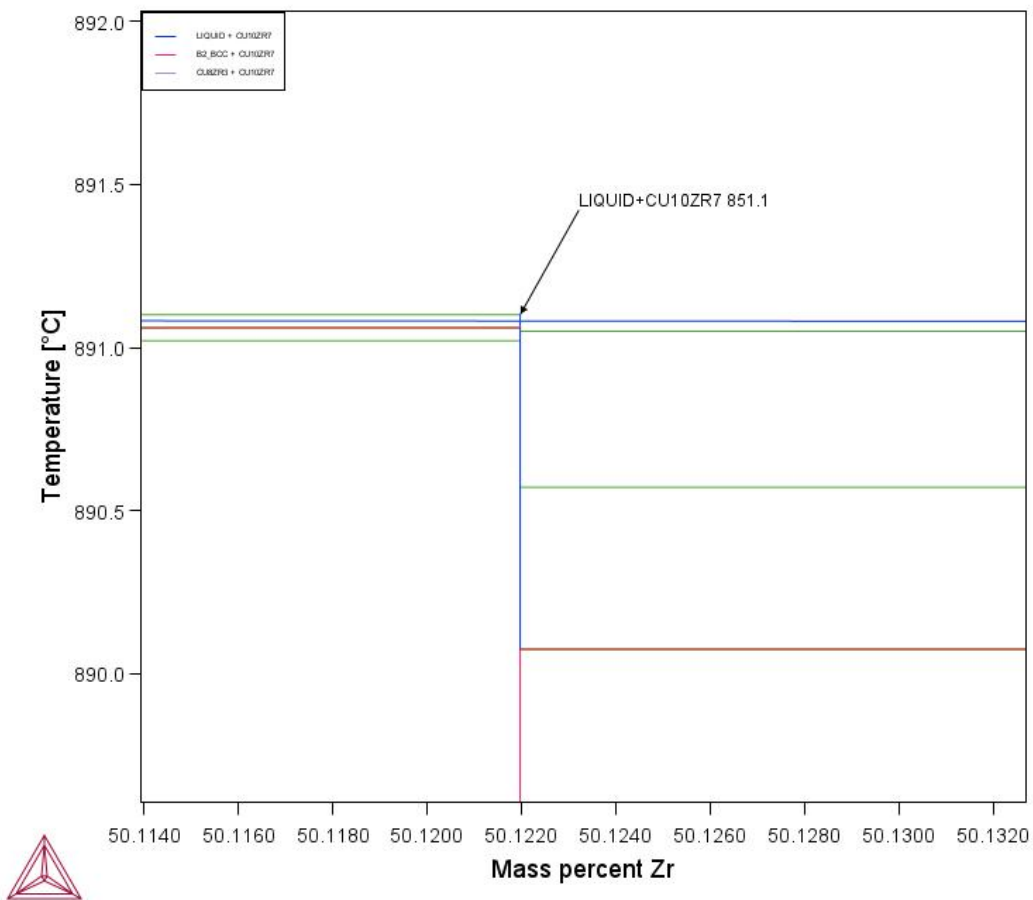
Slika 11 prikazuje dobiveni proračun faznog dijagrama Cu-Zr binarnog sustava te izračun faznih frakcija. Fazne frakcije koje se mogu pojaviti u binarnom faznom dijagramu prikazane su u tablici 1 [20].

Tablica 1. Stabilne i metastabilne (*) faze koje se mogu pojaviti u Cu-Zr binarnom sustavu [20]

| Faza | Prototip | Struktura | Prostorna grupa |
|-----------------------------------|-----------------------------------|------------------|------------------------|
| Cu | Cu | A 1 | Fm3m |
| Cu ₅ Zr | AuBe ₅ | | F43m |
| Cu ₉ Zr ₂ | | | |
| Cu ₅₁ Zr ₁₄ | Ag ₅₁ Gd ₁₄ | | P6/m |
| Cu ₇ Zr ₂ * | | | C2/m |
| Cu ₃ Zr* | | | P6 ₃ /mmc |
| Cu ₈ Zr ₃ | Cu ₈ Hf ₃ | | Pnma |
| Cu ₂ Zr | | | Fd3m |
| Cu ₂₄ Zr ₁₃ | | | |
| Cu ₁₀ Zr ₇ | Ni ₁₀ Zr ₇ | | Aba2 |
| Cu ₁₀ Zr ₇ | | | Cmca |
| Cu ₁₀ Zr ₇ | | | Pbca |
| Cu ₁₁ Zr ₉ | | | I4/m |
| CuZr | CsCl | B2 | Pm3m |
| CuZr* | | B19' | P2 ₁ /m |
| CuZr* | | B33 | Cmcm |
| CuZr* | γ-CuTi | B11 | P4/nmm |
| CuZr* | AuCu-I | L1 ₀ | P4/mmm |
| CuZr* | β-AuCd | B19 | Pmma |
| Cu ₅ Zr ₈ | | | R3m |
| Cu ₅ Zr ₈ | | | I43m |
| Cu ₅ Zr ₈ | | | |
| βCuZr ₂ | | | I4/mmm |
| βZr | | | Im3m |
| αZr* | | | P6 ₃ /mmc |

Budući da je istraživana legura kemijskog sastava 50 % Cu – 50 % Zr, pri tom omjeru prikazan je uvećani dio dobivenog faznog dijagrama (slika 12). Na istaknutom dijelu dijagrama može se uočiti da temperatura solidusa (linija skrućivanja) legure s 50 % bakra i 50 % cirkonija iznosi približno 851 °C. Navedena temperatura je izrazito povoljna za svrhu za koju je ova legura inicijalno i namijenjena, budući da je značajno snižena temperatura taljenja binarne legure u odnosu korištene čiste metale (1083 °C za bakar i 1855 °C za cirkonij). Ujedno, vidljiva su dvofazna područja koja se sastoje od:

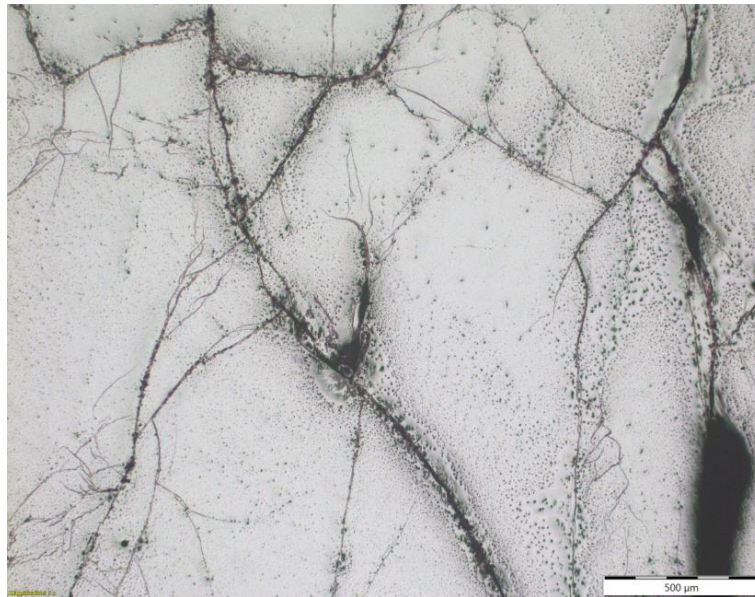
- taline i $\text{Cu}_{10}\text{Zr}_7$ faze (plava linija),
- B2 (CuZr) i $\text{Cu}_{10}\text{Zr}_7$ faze (crvena linija) te
- Cu_8Zr_3 i $\text{Cu}_{10}\text{Zr}_7$ faze (zeleno linija).



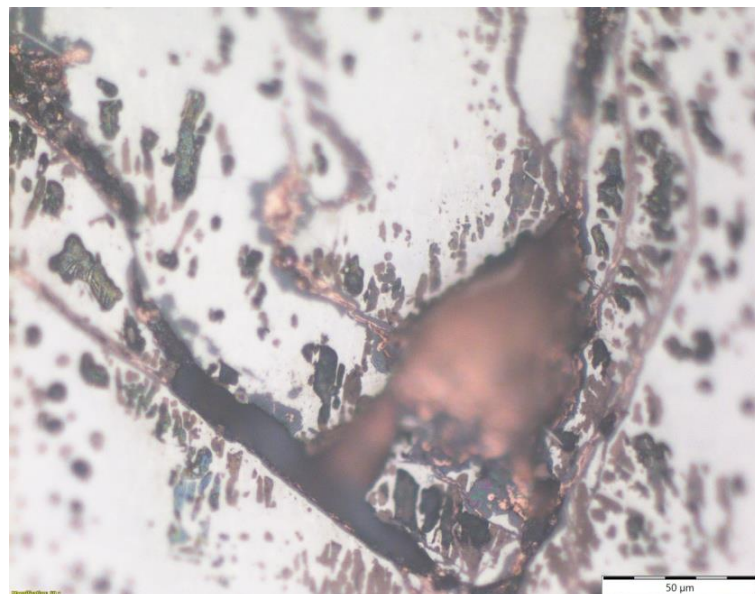
Slika 12. Termodinamički proračun za leguru Cu-Zr, povećana sekcija dijagrama pri približno 50 mas. % Zr

4.2. Mikrostrukturna karakterizacija 50Cu-50Zr legure

Mikrostrukturna analiza 50Cu-50Zr legure provedena je svjetlosnim mikroskopom na nenagriženim uzorcima (slika 13) i nagriženim uzorcima (slika 14). Može se zamijetiti da nastala mikrostrukturna na nenagriženim uzorcima prikazuje dvije faze, pri čemu je vidljivo da je jedna od prisutnih faza nerastaljeni čisti bakar (slika 13b). Iako je uzorak legure tri puta pretaljivan uz okretanje nakon svakog pretaljivanja, može se zaključiti da se uzorak tijekom taljenja i lijevanja nije dovoljno homogenizirao.

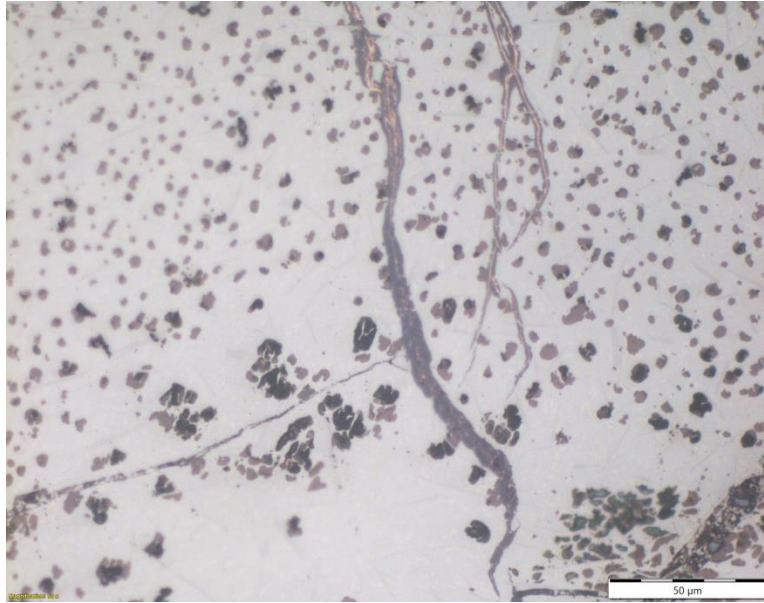


a)



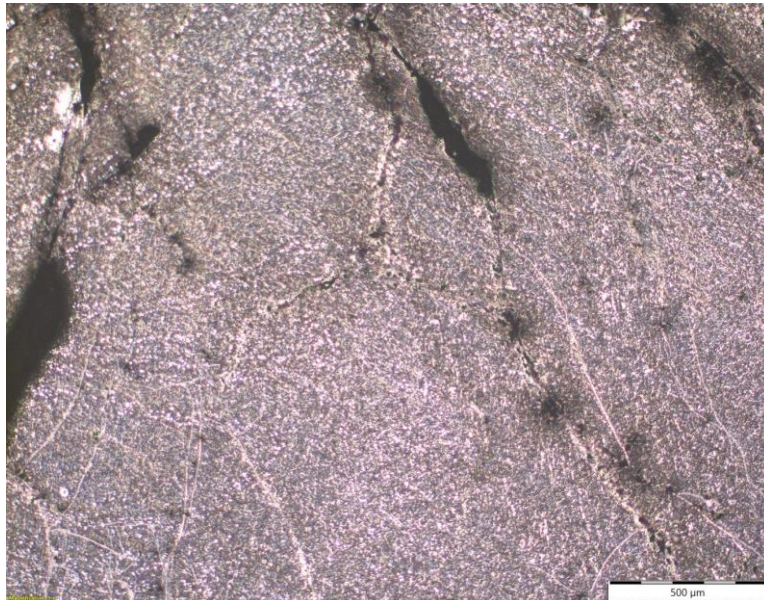
b)

Slika 13. Svjetlosna mikrografija ruba uzorka 50Cu-50Zr legure bez nagrizanja, povećanje 50x (a) i povećanje 500x (b)

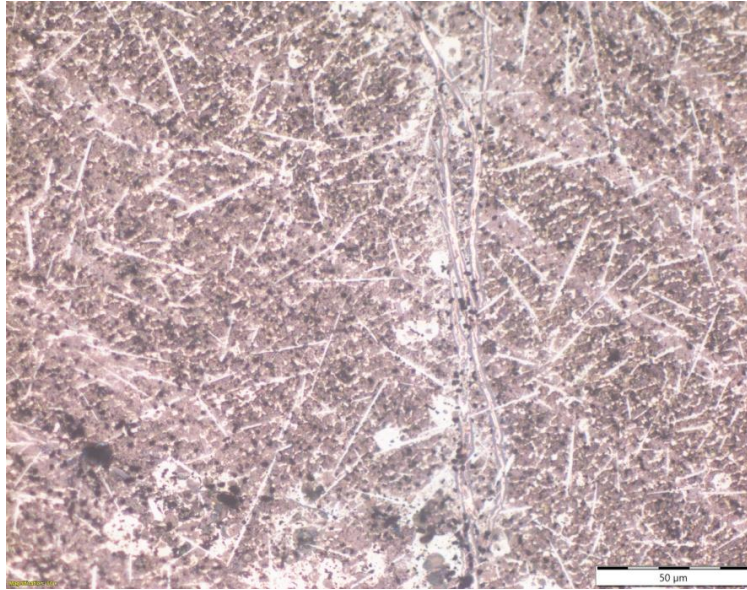


Slika 14. Svjetlosna mikrografija sredine uzorka 50Cu-50Zr legure bez nagrivanja, povećanje 500X

Na svjetlosnim mikrografijama nakon nagrivanja (slika 15 i 16), vidljiva je dvofazna mikrostruktura. Može se pretpostaviti da je jedna od prisutnih faza $\text{Cu}_{10}\text{Zr}_7$ faza što je u korelaciji s termodinamičkim proračunom (slika 12). Prema dobivenom termodinamičkom proračunu, može se pretpostaviti da je preostala faza CuZr ili Cu_8Zr_3 faza.

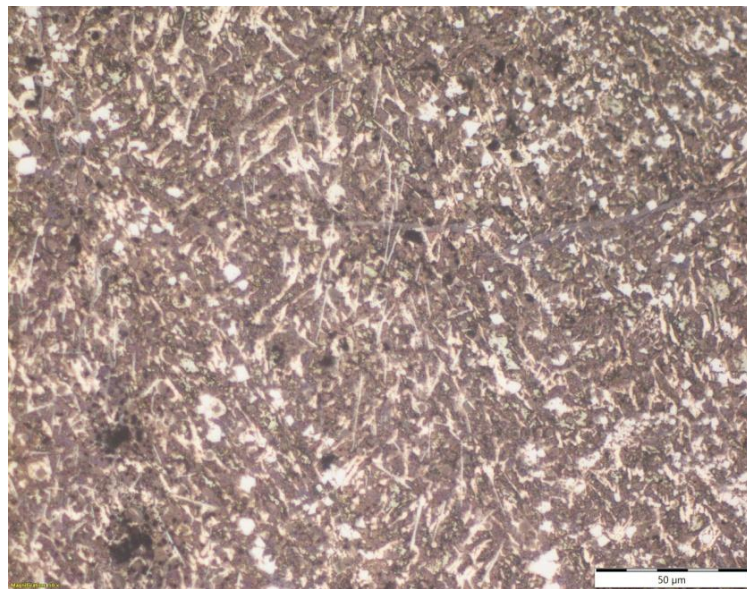


a)



b)

Slika 15. Svjetlosna mikrografija rub uzorka 50Cu-50Zr legure nakon nagrivanja, povećanje 50x (a) i povećanje 500x (b)



Slika 16. Svjetlosna mikrografija centra uzorka 50Cu-50Zr legure nakon nagrivanja, povećanje 500x

5. ZAKLJUČAK

Termodinamičkim modeliranjem uzorka Cu-Zr legure definirana su područja stabilnosti i sastav pojedinih faza pri određenom tlaku i temperaturi. Zatim je u elektrolučnoj peći proizvedena legura kemijskog sastava 50Cu-50Zr (mas. %).

Termodinamičkim proračunom dobivena je temperatura solidusa koja je iznosila 851 °C pri kemijskom sastavu 50 % Cu i 50 % Zr. Dobivena temperatura je iznimno povoljna budući je legura namijenjena za daljnje pretaljivanje. Pri skrućivanju kod navedenog sastava prisutne su tri faze i to $\text{Cu}_{10}\text{Zr}_7$, CuZr i Cu_8Zr_3 .

Svjetlosnom mikroskopijom na nenagriženim uzorcima vidljive su dvije faze. Po granici zrna zamijećen je zaostali nerastaljeni bakar. Na uzorcima nakon nagrivanja vidljiva je dvofazna struktura te se u korelaciji s dobivenim termodinamičkim proračunom može pretpostaviti da je jedna od faza $\text{Cu}_{10}\text{Zr}_7$ faza, a preostala faza može biti CuZr ili Cu_8Zr_3 . Svakako je potrebno provesti detaljniju analizu pretražnom elektronskom mikroskopijom opremljenom s energetske disperzijskom spektroskopijom te rendgensku faznu analizu kako bi se točno utvrdile pojedine faze koje su nastale u mikrostrukturi ispitivane 50Cu-50Zr legure.

6. LITERATURA

- [1] <https://www.enciklopedija.hr/natuknica.aspx?ID=5344> (16.5.2022.)
- [2] C.A. Biffi, M. Coduri, A. Tuissi, CuZr based shape memory alloys: effect of Co on the martensitic transformation and the microstructure, *Materials Today Proceedings* 2 (2015) 797-800.
- [3] https://cdn.intechopen.com/pdfs/30472/InTech-Copper_and_copper_alloys_casting_classification_and_characteristic_microstructures.pdf (16.9.2022.)
- [4] http://users.fs.cvut.cz/libor.benes/vyuka/matscienceii/lectures2017/04_Copper%20and%20copper%20alloys.pdf (16.5.2022.)
- [5] V. Smrkulj, *Korzijska otpornost mjedi u atmosferskim uvjetima*, diplomski rad Sveučilište u Zagrebu, Fakultet strojarstva i brodogradnje, Zagreb, 2019.
- [6] <https://omnimerkur.hr/prodajni-program/obojena-metalurgija/bronca/> (16.5.2022.)
- [7] <https://www.enciklopedija.hr/natuknica.aspx?ID=2044> (16.5.2022.)
- [8] https://www.tf.uni-kiel.de/matwis/amat/iss/kap_8/illustr/i8_2_1.html (16.5.2022.)
- [9] <https://www.enciklopedija.hr/Natuknica.aspx?ID=11935> (16.5.2022.)
- [10] S. Pauly, J. Das, J. Bednarcik, N. Mattern, K.B. Kim, D.H. Kim, J. Eckert, Deformation-induced martensitic transformation in Cu–Zr–(Al,Ti) bulk metallic glass composites, *Scripta Materialia* 60 (2009) 431-434.
- [11] S-P. Hong, Y-M. Ko, C.S. Kim, Magnetic Susceptibility of Zr-Cu Binary Alloys, *Materials Transaction* 55 (2014), 10, 1634-1636.
- [12] <https://www.sciencedirect.com/topics/physics-and-astronomy/zirconium-alloys>
- [13] J. Jianga, C. Zhou, Y. Zhao, F. Heb, X. Wang, Development and properties of dental Ti–Zr binary alloys, *Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials* 112, 2020, 104048.
- [14] X. Zhang, B. Zhang, S. G. Liu, C. Xia, X. Y. Zhang, M. Z. Ma, R. P. Liu, Microstructures and mechanical properties of Zr–Al binary alloys processed by hot-rolling, *Materials Science and Engineering A* 773 (2019), 1, 138723.
- [15] E. Kubiňáková, V. Danielik, J. Hivěš, Al–Zr alloys synthesis: characterization of suitable multicomponent low-temperature melts, *Journal of Materials Research and Technology* 9 (2020) 1, 594-600.
- [16] M. Knežević, *Termodinamičko modeliranje Cu-Al-Mn legura*, diplomski rad, Sveučilište u Zagrebu Metalurški fakultet, Sisak, 2017.
- [17] T. Holjevac Grgurić, *Eksperimentalne tehnike u termodinamici materijala*, Sveučilište u Zagrebu Metalurški fakultet, Sisak, 2014.
- [18] <https://edutorij.e-skole.hr/share/proxy/alfresco-noauth/edutorij/api/proxy-guest/4874fe79-8302-4ea2-b516-4657ea249026/kemija-7/m03/j01/istrazi/index.html> (16.5.2022.)
- [19] I. Gabrić, S. Šitić, *Materijali I*, skripta, Sveučilište u Splitu, Sveučilišni odjel za stručne studije, Split, 2012.
- [20] I. Kalay, M.J. Kramer, R.E. Napolitano, High-Accuracy X-Ray Diffraction Analysis of Phase Evolution Sequence During Devitrification of Cu₅₀Zr₅₀ Metallic Glass, *Metallurgical and Materials Transactions A* 42 (2010), 1122.

ŽIVOTOPIS

Osobni podatci

- Ime i prezime: Mihovil Bilanović
- Datum i mjesto rođenja: 19.prosinca 1997.,Požega
- Adresa: Antuna Gustava Matoša 20
- Grad: Požega
- Država: Republika Hrvatska

Obrazovanje

- Osnova škola: Osnovna škola „Ivan Goran Kovačić“, Velika
- Srednja škola: Tehnička škola Požega
- Fakultet: Sveučilište u Zagrebu Metalurški fakultet, stručni studij Ljevarstvo

Vještine

- Strani jezik: Engleski jezik
- Rad na računalu