

**RAZVOJ LEGURA S PRISJETLJIVOSTI
OBLIKA NA BAZI
Cu i Ni I MOGUĆNOSTI NJIHOVE PRIMJENE**

**M. Gojić¹, K. Begović², D. Čubela³, I. Ivanić¹,
O. Beganović², A. Burić²**

¹Sveučilište u Zagrebu, Metalurški fakultet Sisak

²Univerzitet u Zenici, Metalurški institut Kemal Kapetanović

³Univerzitet u Zenici, Fakultet za metalurgiju i materijale

Zenica, 19. prosinac 2012.





**A. G. Matoš u lijevanoj
izvedbi u Sisku**



**“BUBA” u kovanoj
izvedbi**

DANAŠNJI USTROJ METALURŠKOG FAKULTETA

1. ZAVOD ZA PROCESNU METALURGIJU

- a) Laboratorij za željezo, čelik i ljevarstvo**
- b) Laboratorij za separaciju i hidrometalurgiju**
- c) Laboratorij za kemiju (opća, anorganska, fizikalna)**

2. ZAVOD ZA MEHANIČKU METALURGIJU

- a) Laboratorij za obradu kovina deformiranjem**
- b) Laboratorij za toplotehniku i strojarstvo**

3. ZAVOD ZA FIZIČKU METALURGIJU

- a) Laboratorij za fiziku i strukturalna ispitivanja**
 - b) Laboratorij za razvoj i primjenu materijala**
- Katedra za matematiku i informatiku**

Znanstveni program:

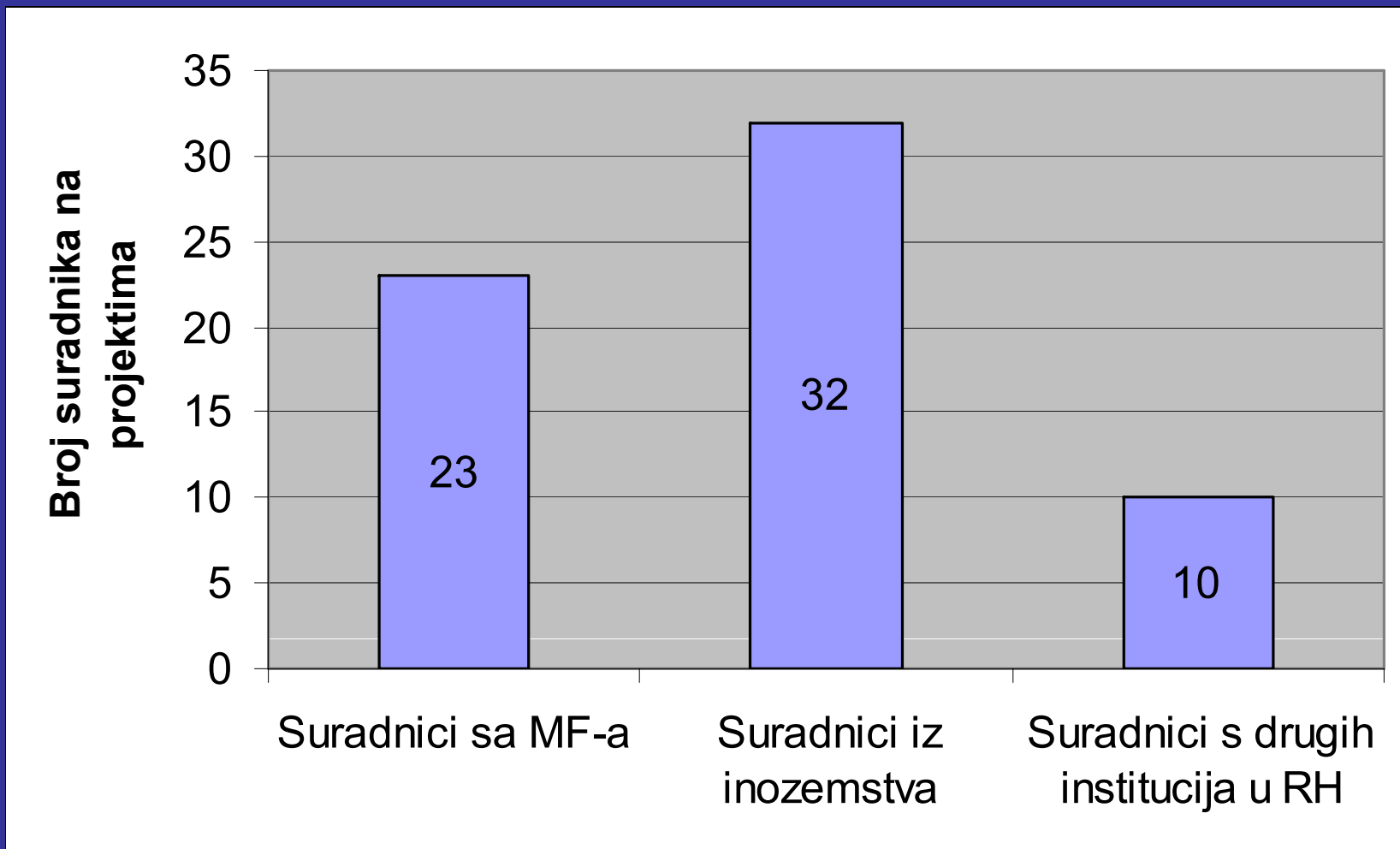
Metalni materijali – svojstva, obrada i utrošak energije

Znanstveni projekti:

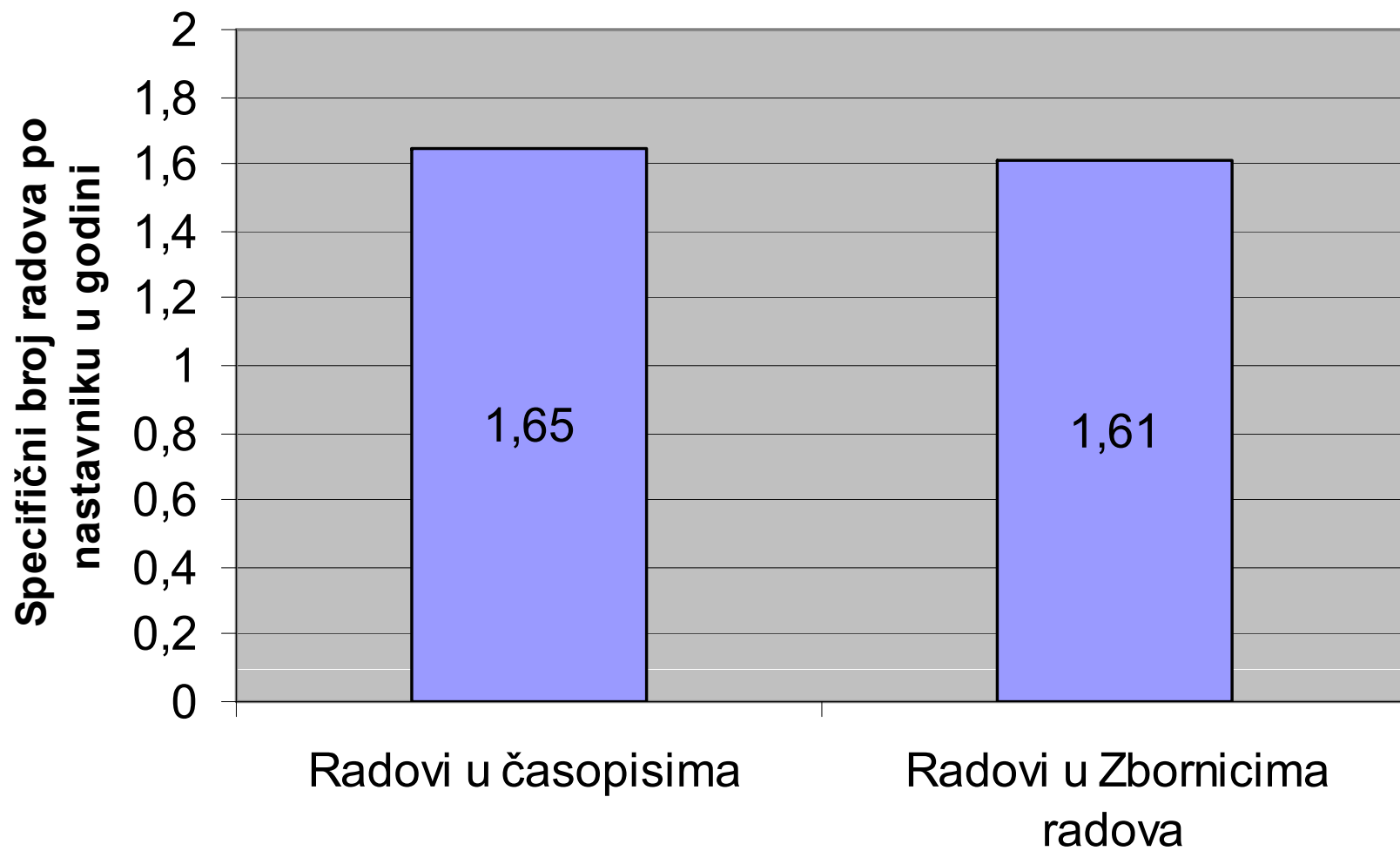
- 1- Energetska učinkovitost i kvaliteta proizvoda u plastičnoj deformaciji metala**
- 2. Okolišem potpomognuta degradacija metala i adsorpcija na otpadnim C–materijalima**
- 3. Utjecaj visokotemperaturnih procesa na svojstva visokolegiranih čelika**
- 4. Svojstva, struktura i separacija metalnih materijala**
- 5. Skrućivanje metalnih odljevaka**

MEĐUNARODNI ZNANSTVENI PROJEKTI

- 1. Karakterizacija otpada hrvatskih i slovenskih čeličana i ljevaonica**
- 2. Razvoj novih metalnih materijala s prisjetljivosti oblika**
- 3. Rapidly Solidified Shape Memory Alloys**



Struktura suradnika na znanstvenim projektima financiranim od MZOŠ

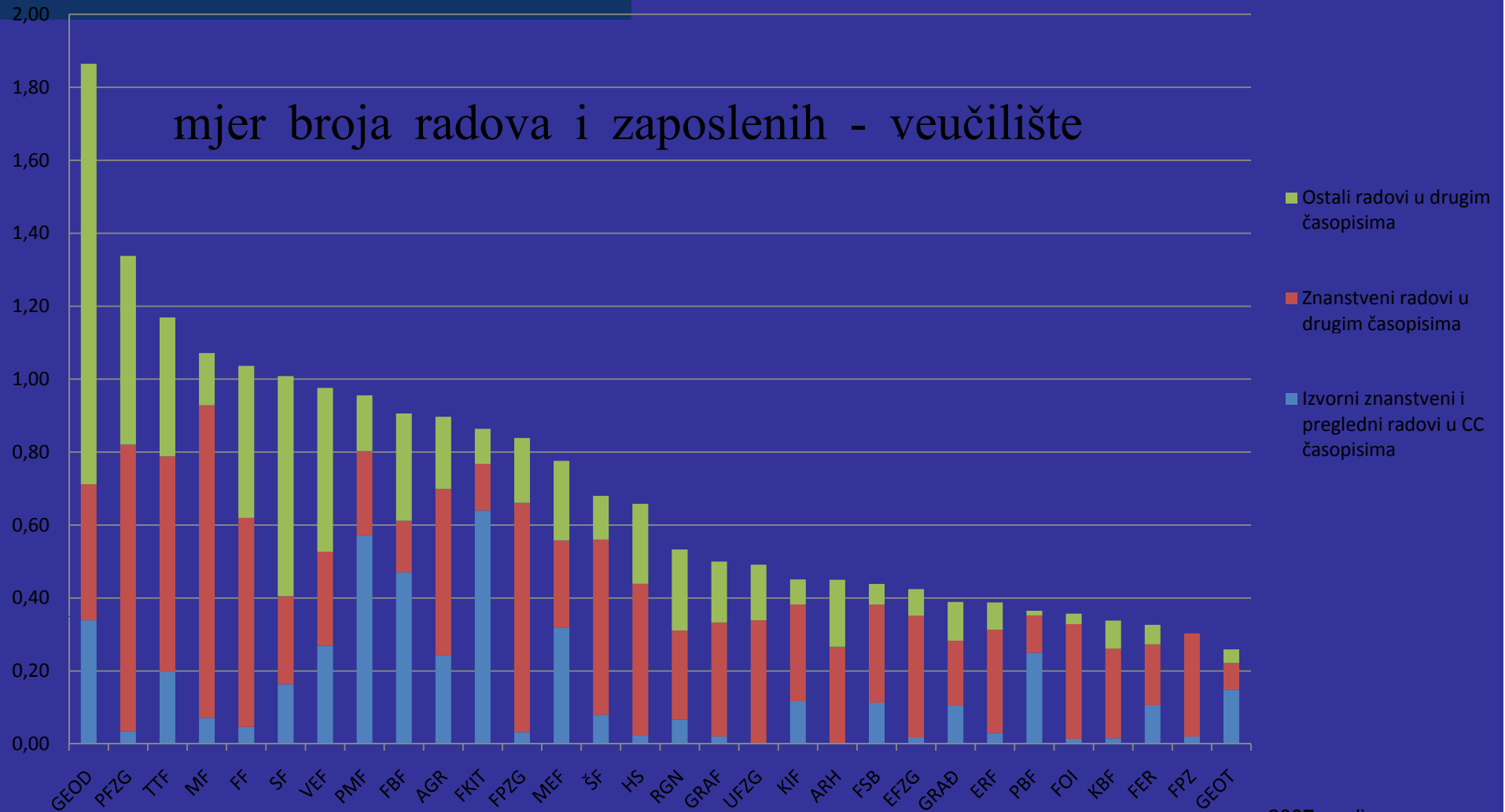


Specifični broj radova po nastavniku u godini u zadnjih 5 godina

mjer broja radova i zaposlenih – veučilište



ehničko područje

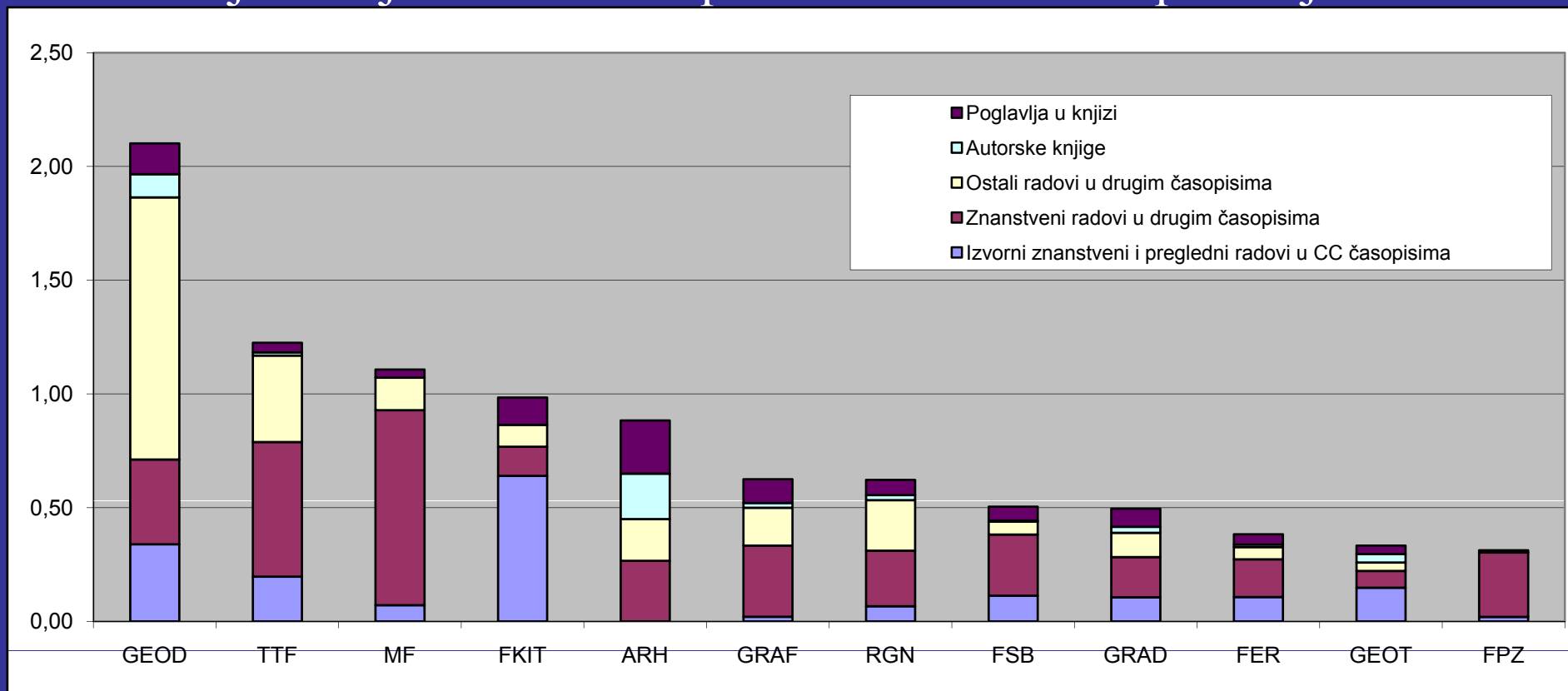


2007. godina
Izvor: <http://bit8rb.hr/>,
lipanj 2009.



ehničko područje

mjer broja radova i zaposlenih - tehničko područje



2007. godina
Izvor: <http://bitg.hr/>,
lipanj 2009.

Međunarodna znanstveno-stručna konferencija iz područja lijevanja metalnih materijala, Opatija

- Svake godine, svibanj ili lipanj, oko 250 sudionika iz 15-ak zemalja



SMA – Shape Memory Alloys

Au-47.5 at. % Cd slitina (Arne Olander, 1951.)

In-(18-23 at.%)Ti slitina (1953.), Ti-(49-51at.%)Ni slitina (1963.)

Cu-slitine (1964.)

Nitinol= Ni-Ti Naval Ordinance Laboratories

Prisjetljive slitine: Ag-Cd, Au-Cd, Cu-Al-Ni, Cu-Sn, Cu-Zn, Cu-Zn-X, gdje X=Si, Sn, Al etc., In-Ti, Ni-Al, Ni-Ti, Fe-Pt, Mn-Cu, Fe-Mn-Si itd.

Najznačajnije su:

Ni-Ti (nitinol),

Cu-slitine (Cu38.5-41.5at.%Zn-nekoliko %Al, Cu13-15Al-3-4.5Ni)

Fe-slitine (Fe-25at.%Pt, Fe-Mn-Si itd.)

Ozbiljna primjena: krajem 80-ih god. 20. stoljeća

Rapidly Solidified Shape Memory Alloys (E! 3704 RSSMA)

Metalurški fakultet Sisak Sveučilišta u Zagrebu

**Naravoslovnotehniška fakulteta Univerze v Ljubljani
Oddelek za materiale in metalurgijo**

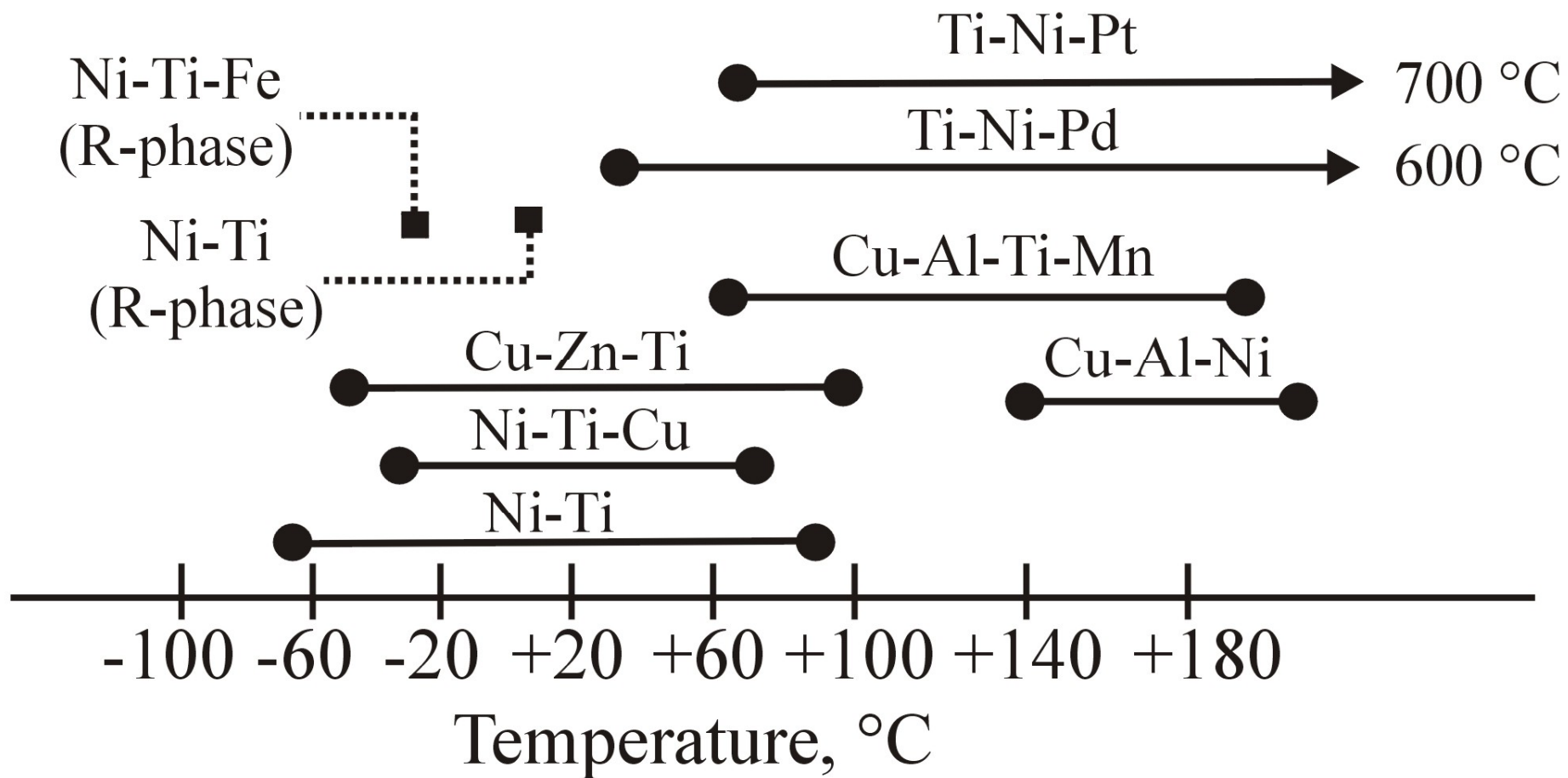
Fakulteta za strojništvo, Univerze v Mariboru

Metalurški institut “Kemal Kapetanović”, Univerzitet u Zenici

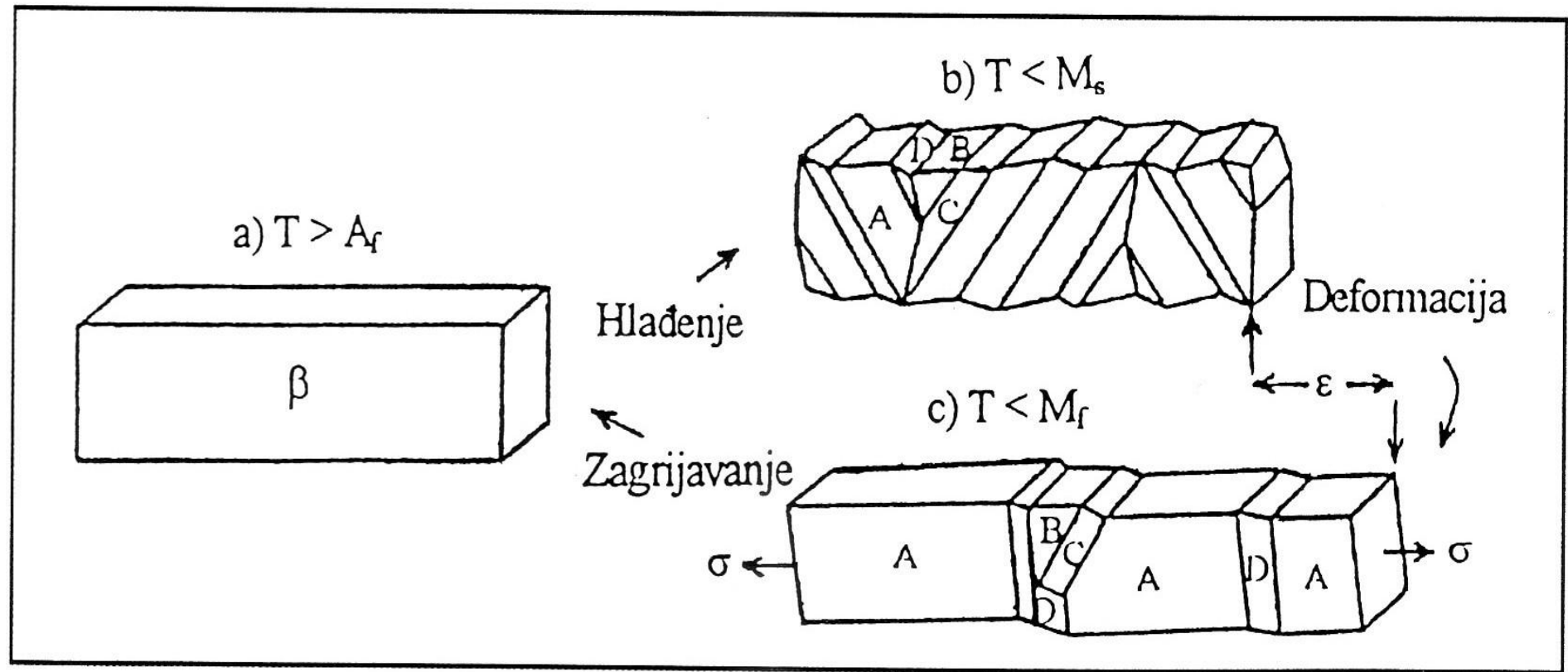
Fakultet za materijale i metalurgiju, Univerzitet u Zenici

University of Leoben

Department of Physical Metallurgy and Materials Testing



Temperaturno područje primjene prisjetljivih slitina



Shematski prikaz martenzitne transformacije

a) kristal β -faze

b) hlađenjem nastala martenzitna struktura

c) dominacija područja A pri djelovanju naprezanja

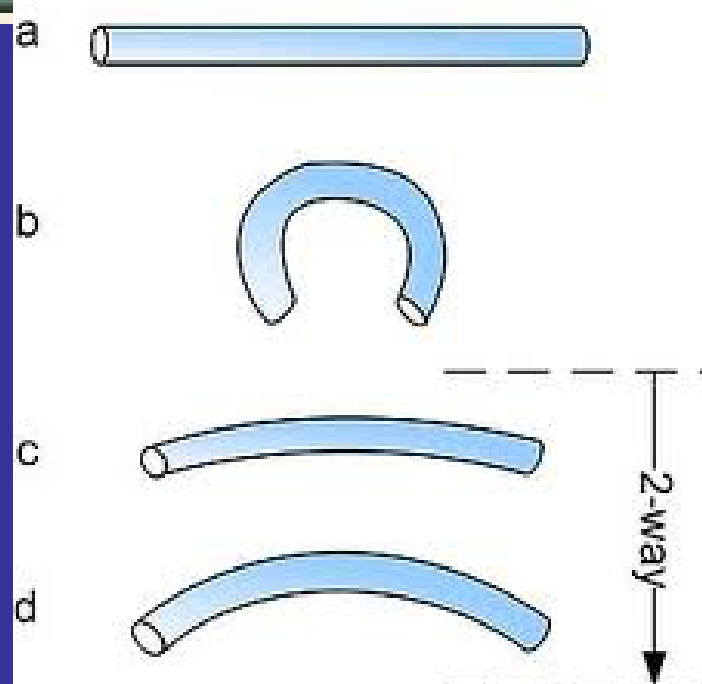
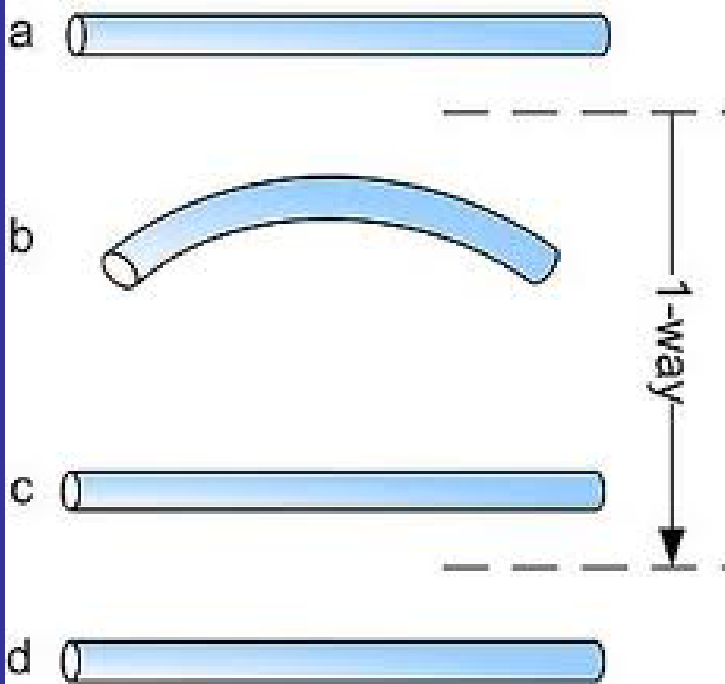
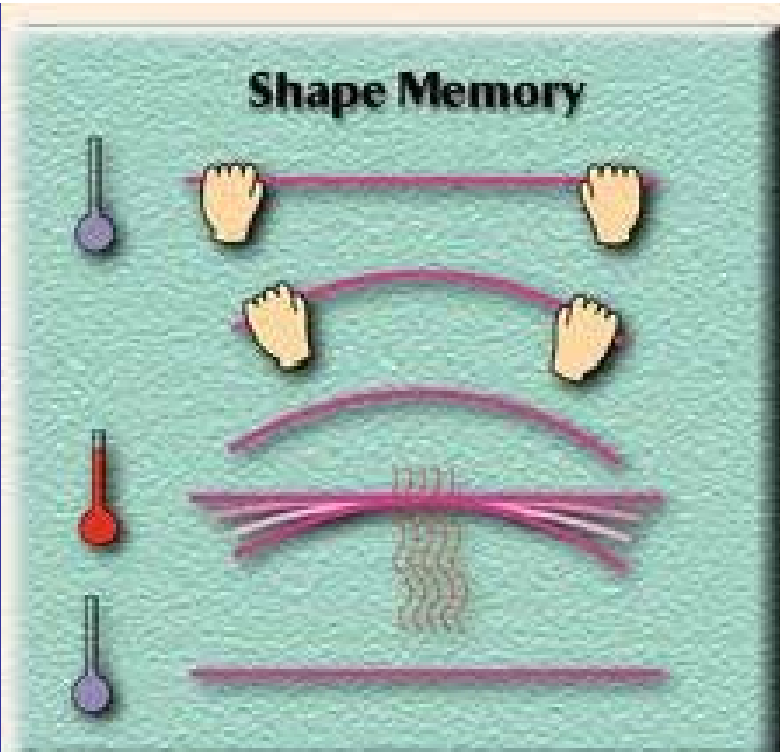


Table 1. Comparison main properties of Cu-Al-Ni alloy in relation to Ni-Ti and Cu-Zn-Al shape memory alloys

Properties of alloys	Cu-Al-Ni alloy	Ni-Ti alloy	Cu-Zn-Al alloy
Melting point, °C	1000-1050	1250	1020
Yield strength, MPa	400	580	80-200
Tensile strength, MPa	500-800	800-1000	500-600
Ductility, %	5-7	54	15
Fatigue strength (10 ⁶), MPa	350	350	270
Specific heat, J/kg °C	373-574	450-620	390-400
Thermal conductivity at 20°C, W/m K	30-75	8.6-18	84-120
Transformation enthalpy, kJ/kg	9	28	7
Density, kg/m ³	7100-7200	6400-6500	7540-8000
Latent heat, J/kg	7000-9000	19000-32000	7000-9000
Electrical resistivity, 10 ⁶ /Ω m	0.1-0.14	0.5-1.1	0.07-0.12
Thermal expansion coefficient, 10 ⁻⁶ /K	17	6.6-11	17
Maximum recovery stress, MPa	300-600	500-900	400-700
Normal working stress, MPa	70	100-130	40
Max. transf. strain, % at N = 1	5-6	6-8	4-6
N < 10 ²	4	6-8	4
N < 10 ⁵		2-4(3)	
N < 10 ⁷		0.5	
Normal number of thermal cycles	> 5x10 ³	> 10 ⁵	> 10 ⁴
Young's modulus, GPa	80-100	28-83	70-100
Shape mempry transf. temperature, °C	-200 to 200	-200 to 110	-200 to 150
Hysteresis, °C	20-40	2-50	5-20
Max. one way memory, %	6	7	4
Normal two way memory, %	1	3.2	0.8
Maximum overheating temperature, °C	300	400	150
Damping capacity, SDC %	10-20	15-20	30-85
Grain size, μm	25-100	1-100	50-150
Melting, casting and composition control	Fair	Difficult	Fair
Forming (rolling, extrusion)	Difficult	Difficult	Easy
Cold working	Very difficult	Fair	Restricted
Machinability	Good	Difficult	Very good
Corrosion resistance	Good	Excellent	Fair
Biological compatibility	Bad	Excellent	Bad
Cost ratio	1.5-20	10-100	1-10

Lijevanje talina:

- 1. Lijevanje valjčica i izrada predlegura u elektrolučnoj i indukcijskoj peći (ϕ 8 i ϕ 16 mm)**
- 2. Lijevanje tankih traka s brzim skrućivanjem na rotirajućem valjku (melt-spinning metoda) (širine oko 5 mm i debljine oko 50 μ m)**
- 3. Kontinuirano vertikalno lijevanje šipki ϕ 16 i ϕ 8 mm.**
- 4. Lijevanje ingota u vakumskoj indukcijskoj peći**

Karakterizacija slitina (OM, SEM, EDS, XRD, DSC itd.)

Funkcionalna svojstva (tvrdoća, korozijska otpornost itd.)



Laboratorijska peč za pretaljivanje



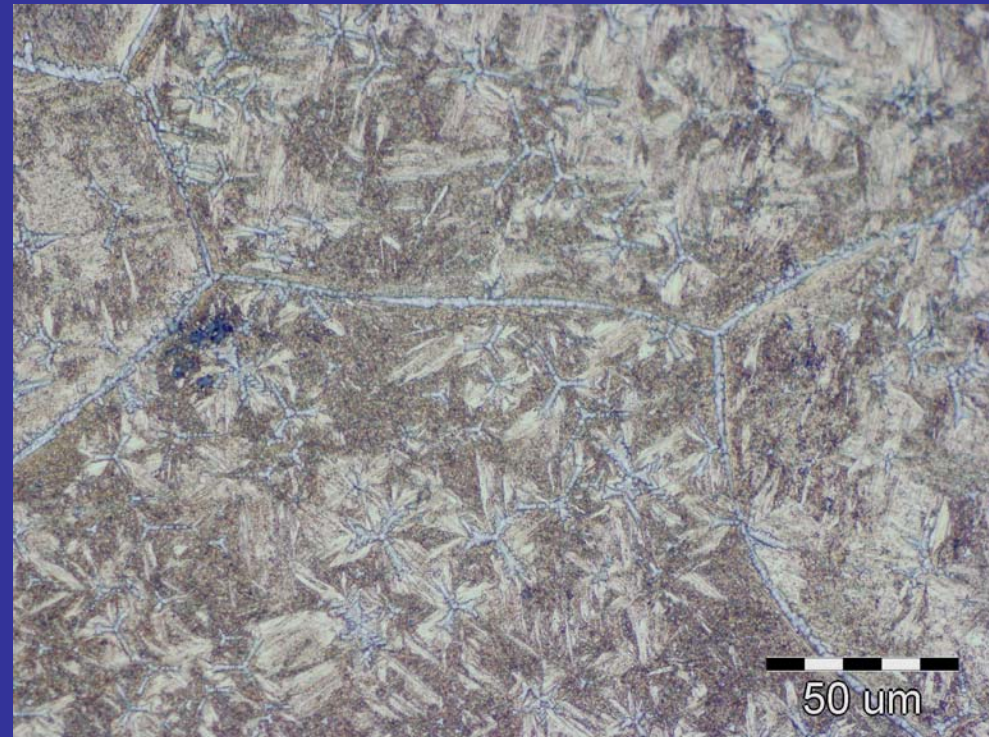
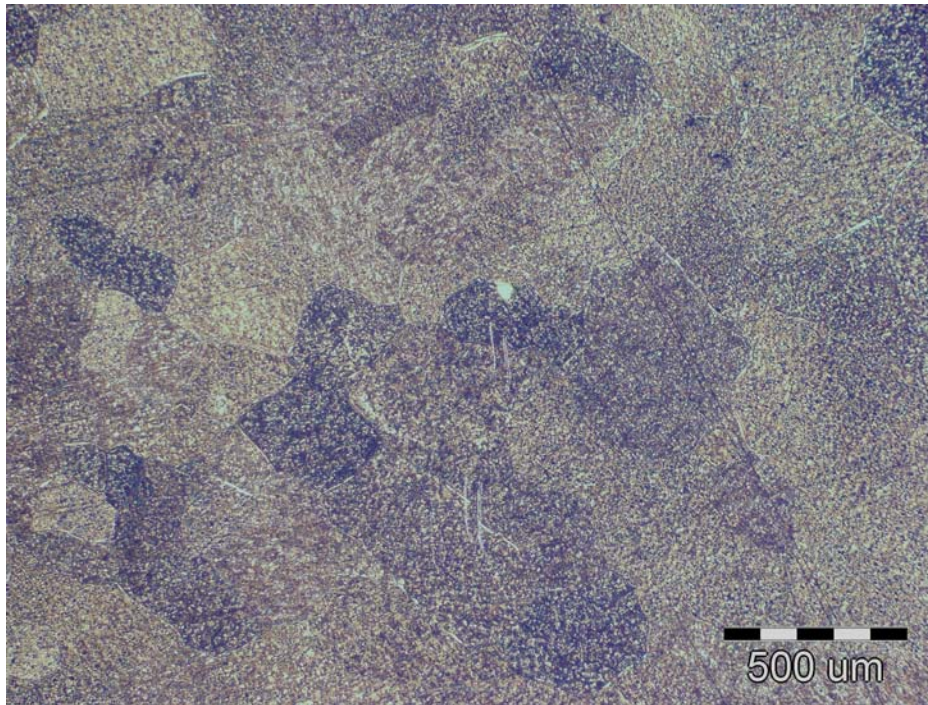
Priprema komponenti za taljenje u lučnoj peći



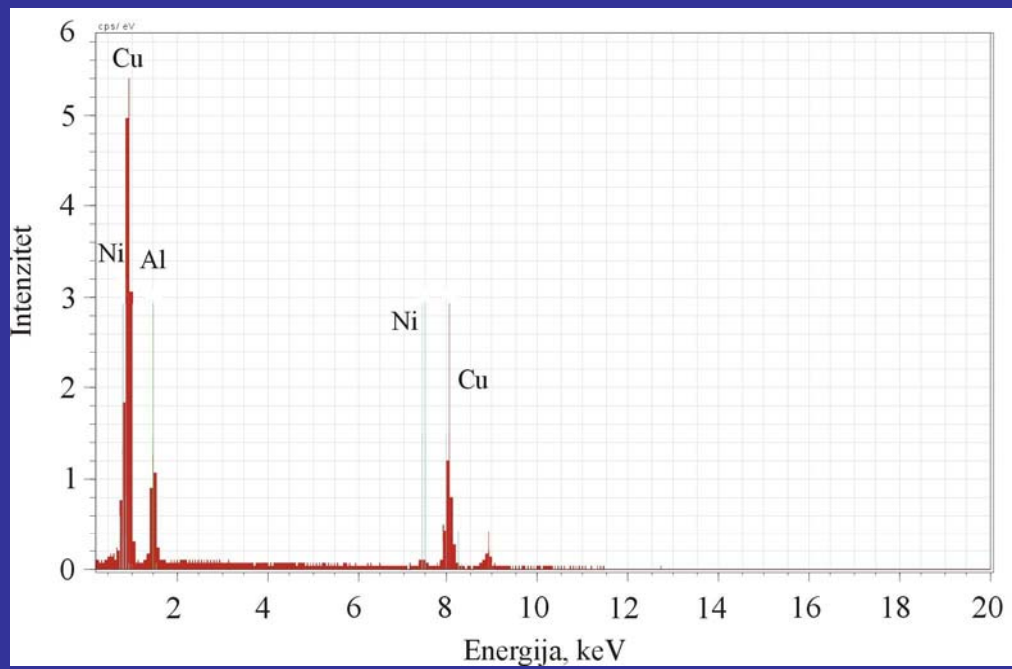
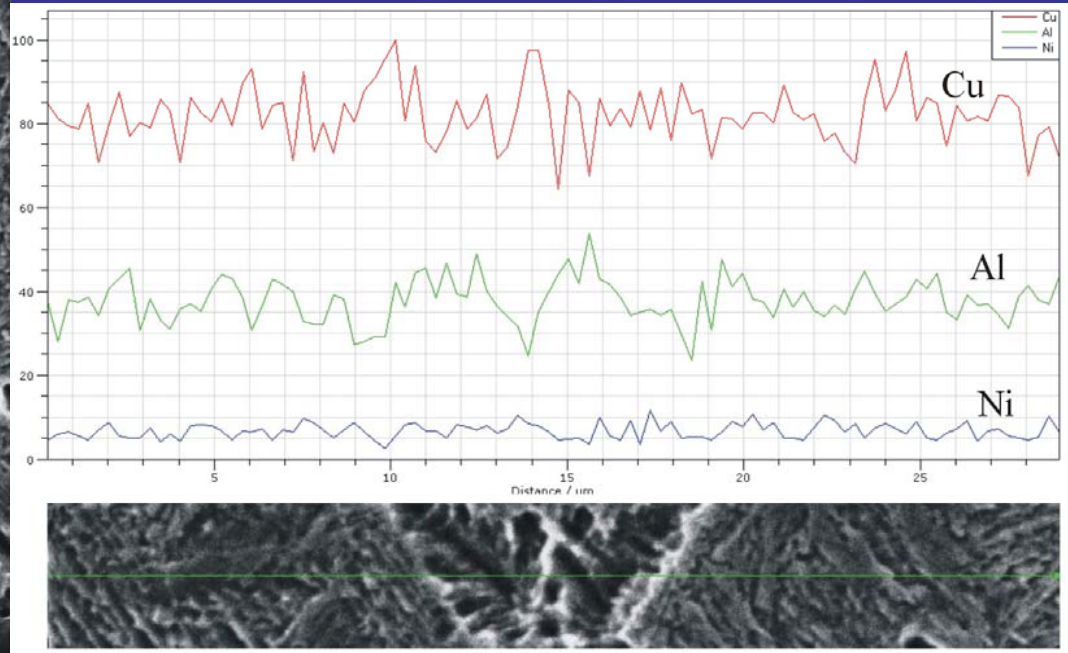
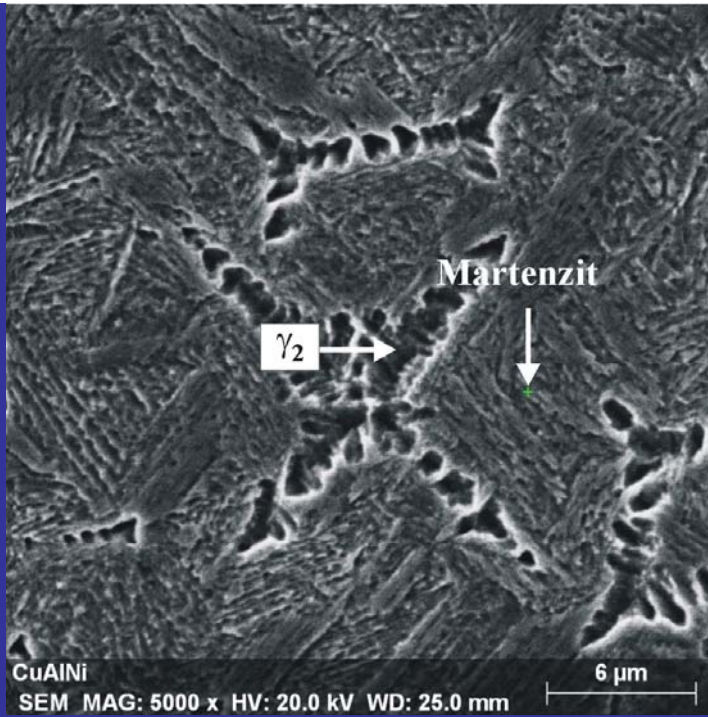
Pretaljivanje predlegure u visokofrekventnoj indukcijskoj peći



**Fotografski snimci tijekom skrućivanja odljevka predlegure
Cu13Al3.25Ni s efektom prisjetljivosti oblika**



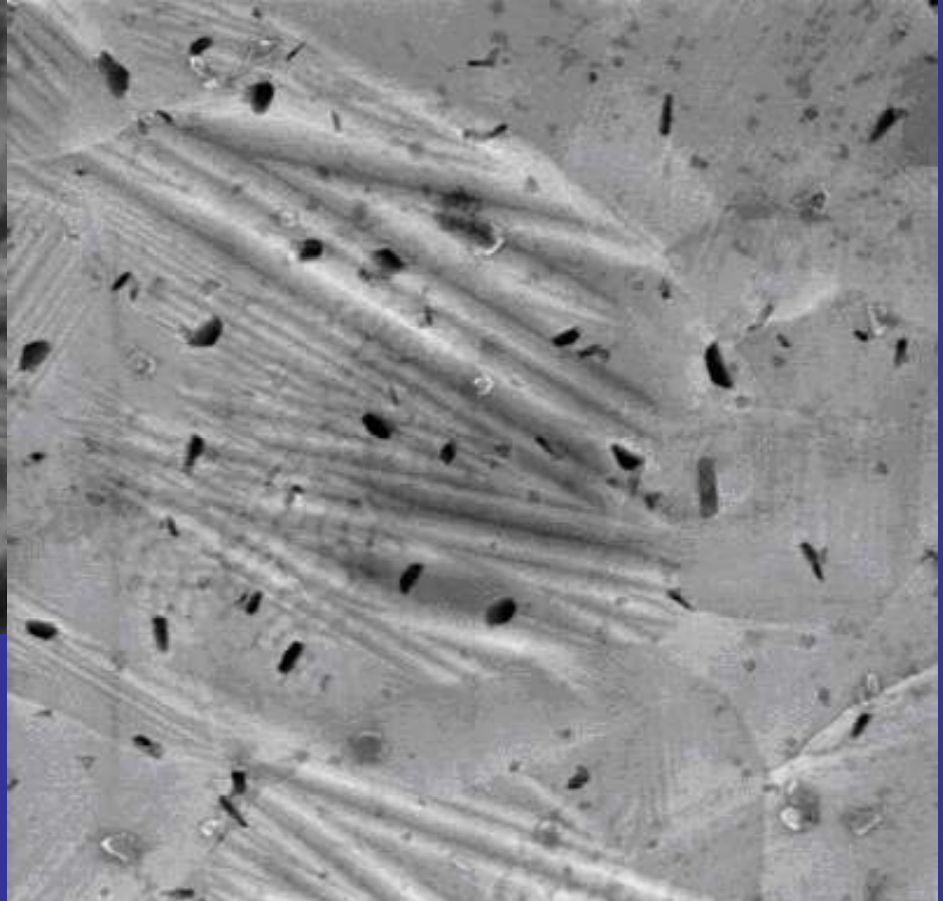
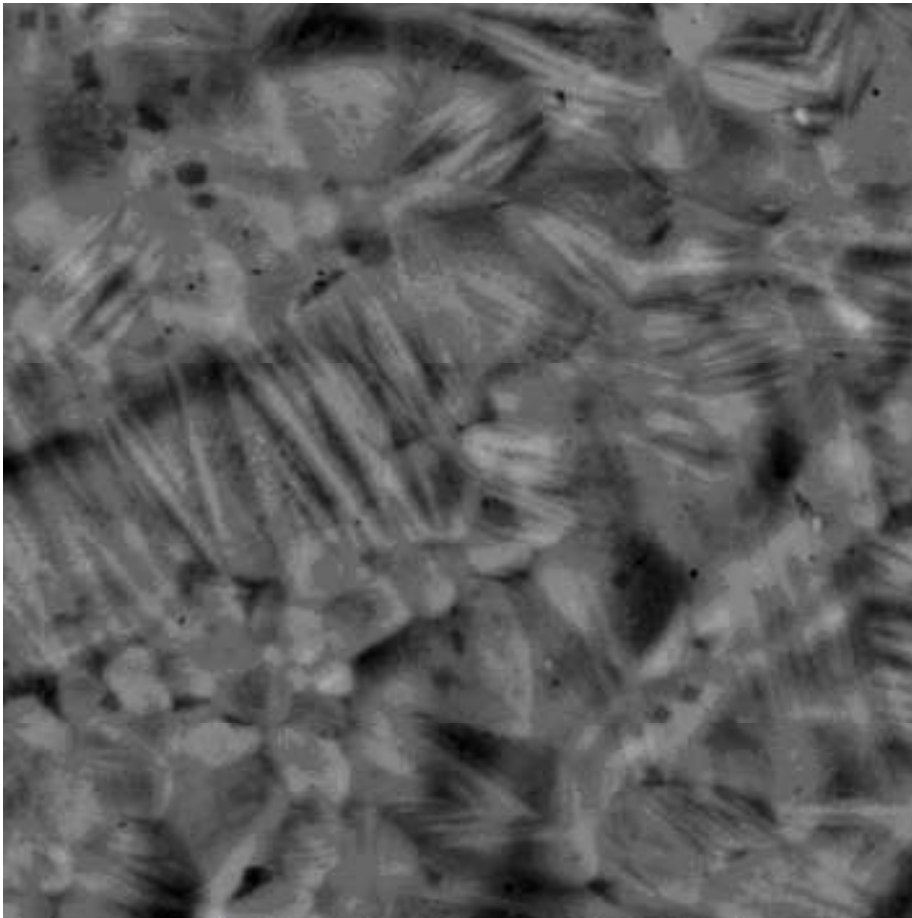
**Optičke mikrografije Cu13Al3.25Ni legure nakon nagrivanja,
a) 50x, b) 500x**



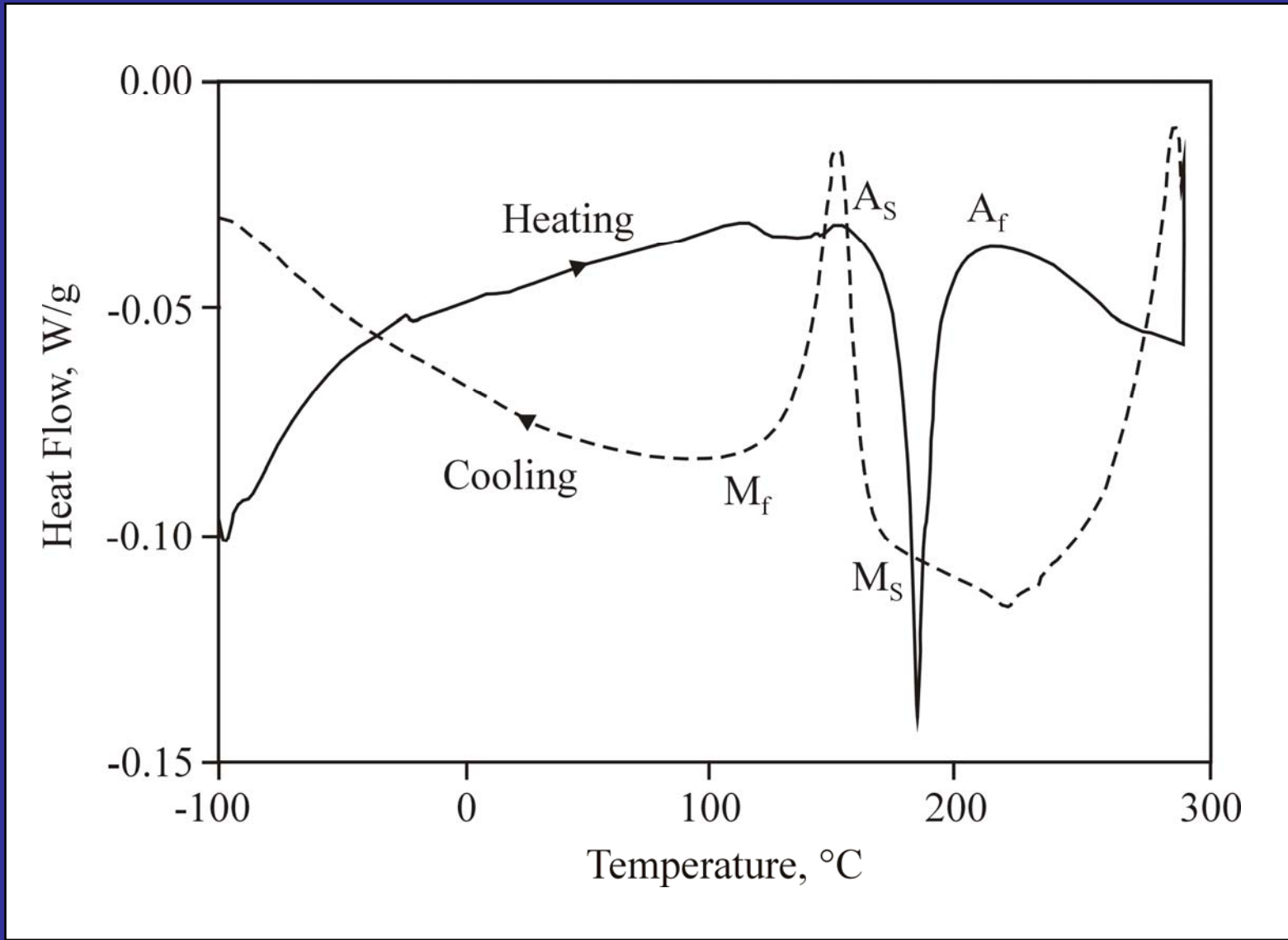
**SEM mikrografija (a) i EDS
linijska analiza
i spektar γ_2 precipitata**



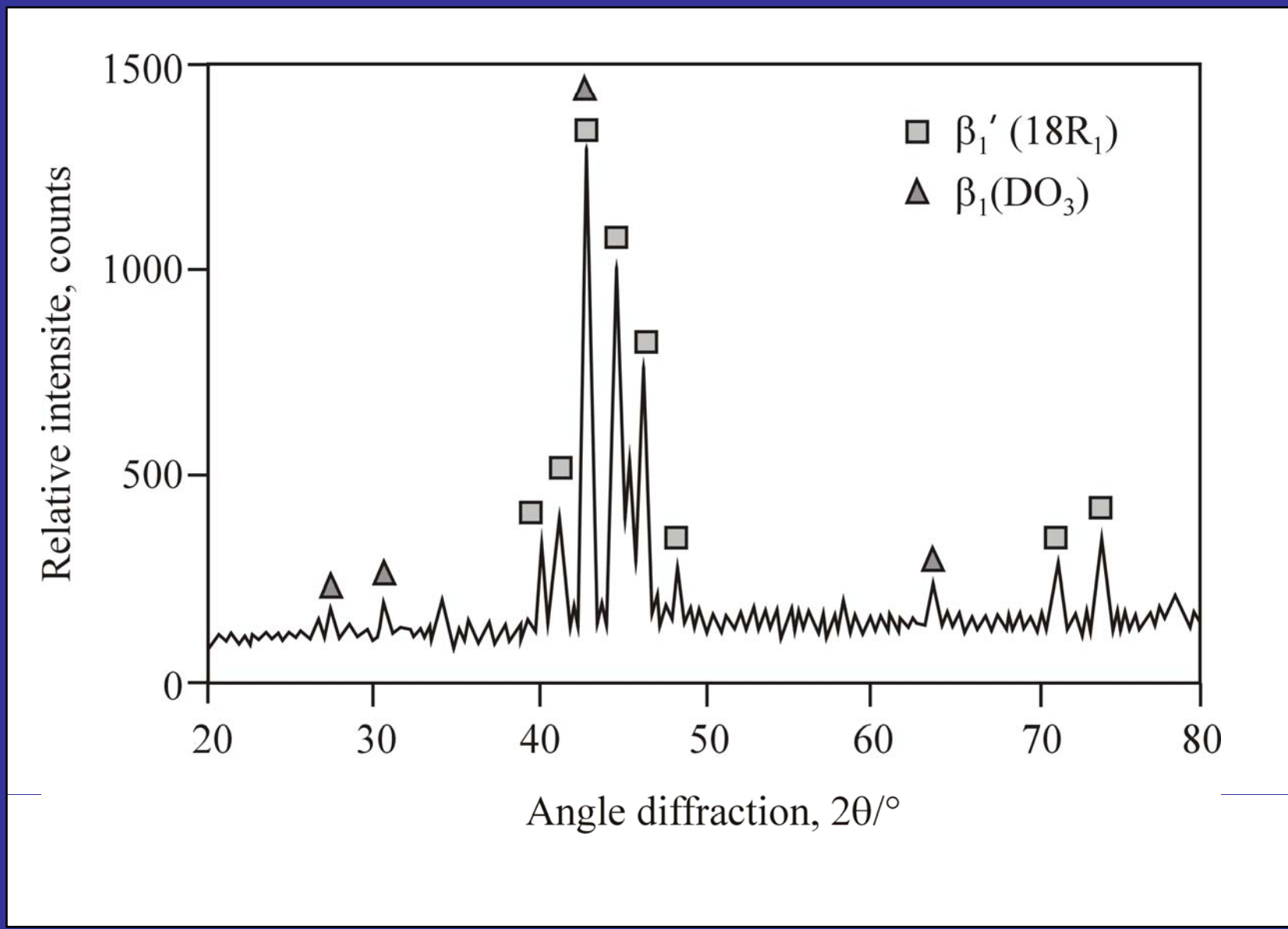
Livenja prisjetljivih slitina metodom melt spinner



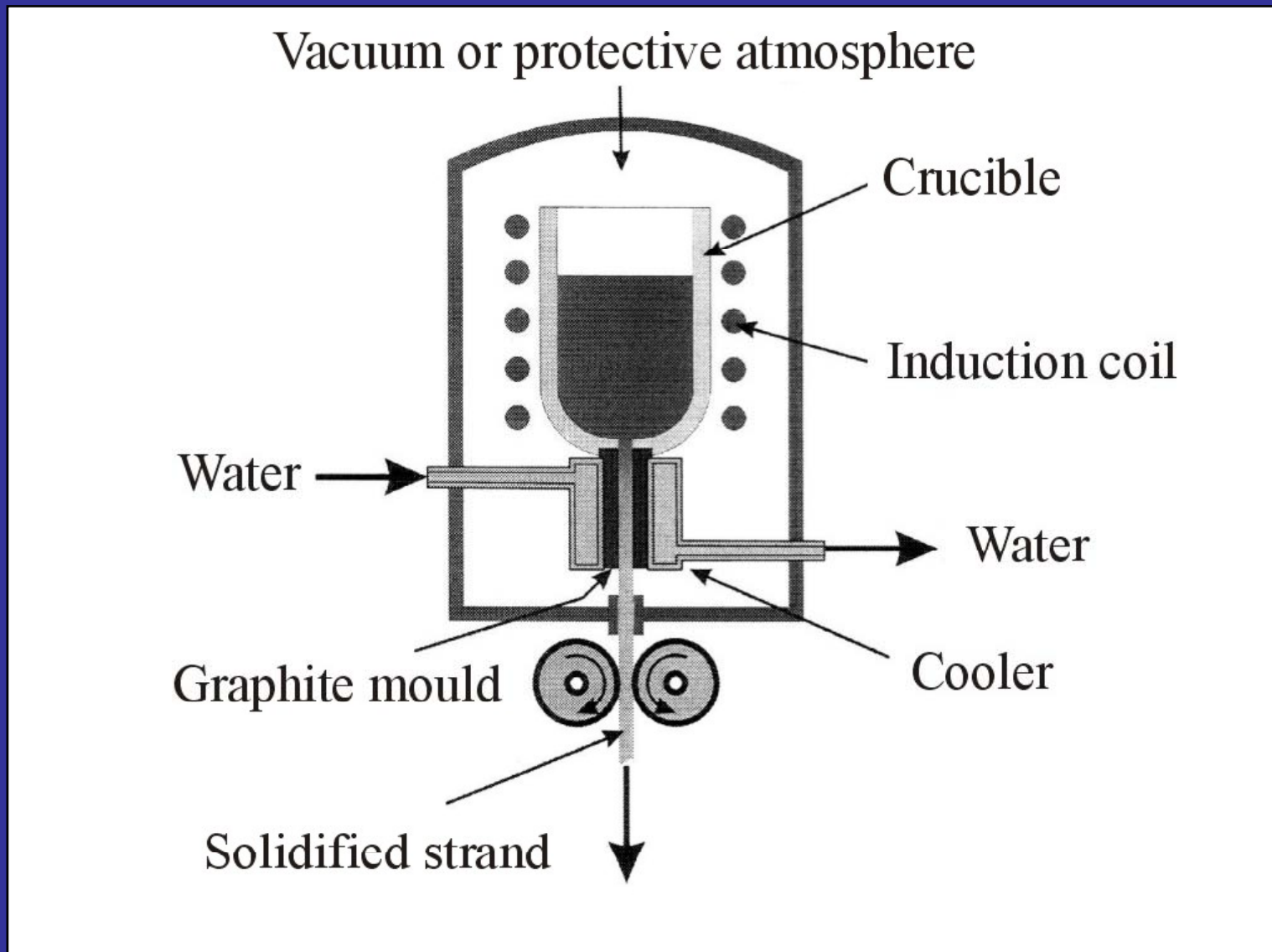
**SEM mikrografije Cu-Al-Ni-B traka nakon
lijevanja i nakon kaljenja**



DSC krivulje Cu-Al-Ni-B trake



Difraktogram Cu-Al-Ni-B trake nakon kaljenja



Shematski prikaz postrojenja za kontinuirano vertikalno lijevanje

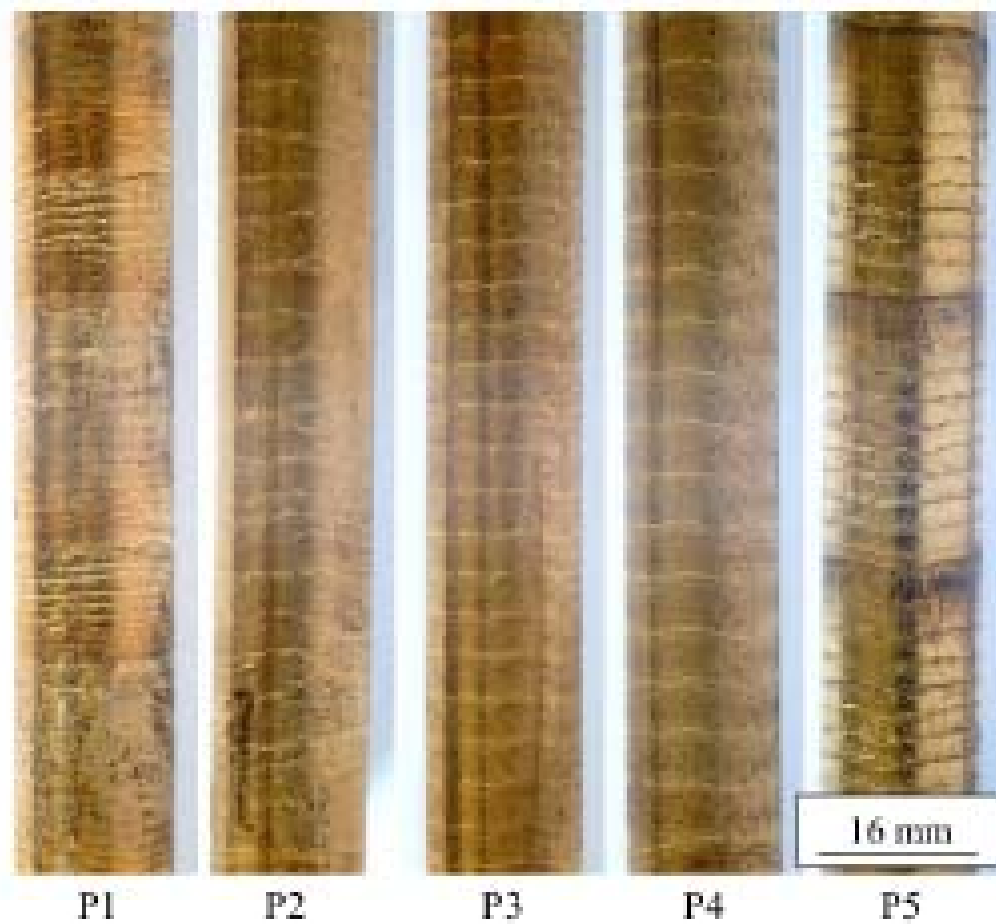


Kontinuirano vertikalno lijevanje štapova CuAlNi slitina

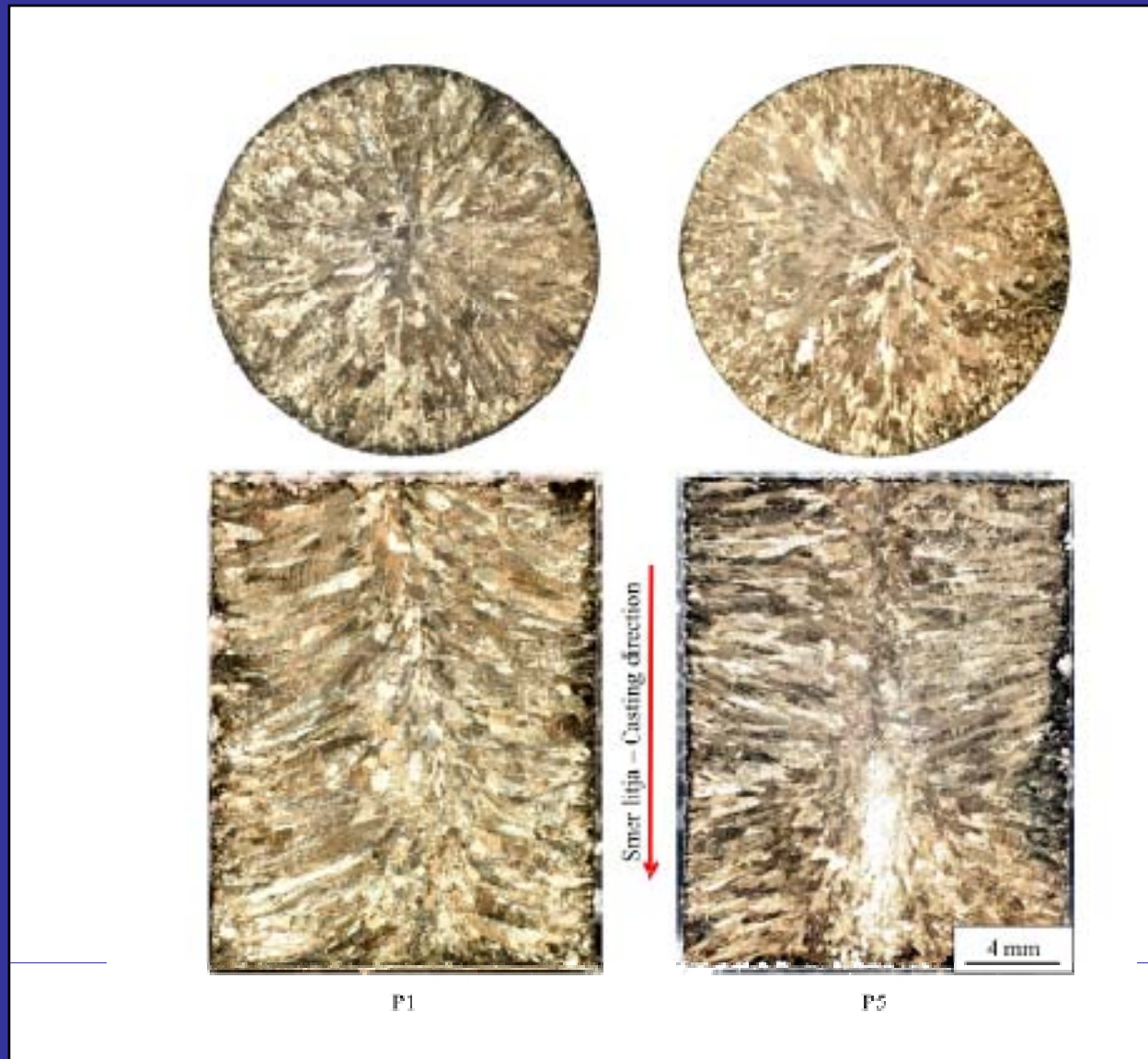


Fotografski
snimak lijevanja
štapa ϕ 8 mm





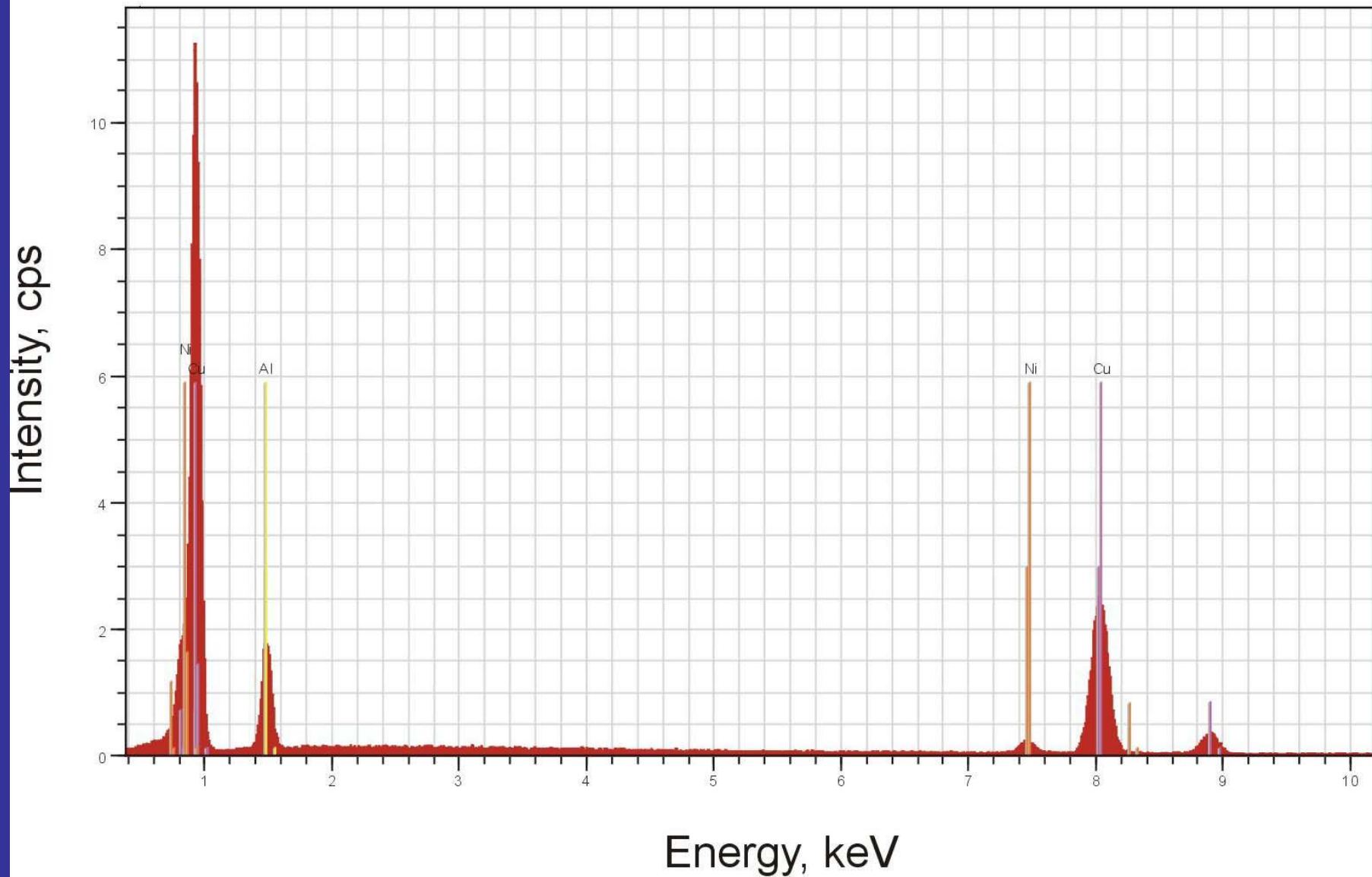
Površina kontinuirano lijevanih štapova



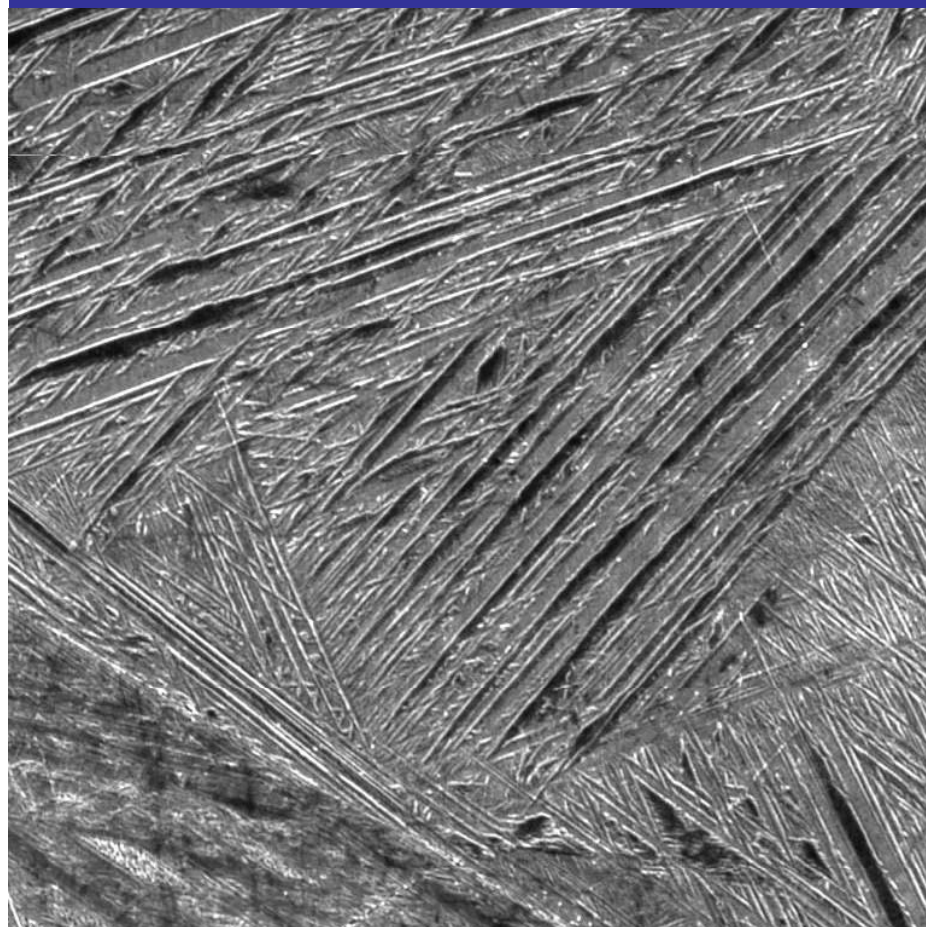
Makrostruktura poprečnog i uzdužnog presjeka kontinuirano odlivenih štapova



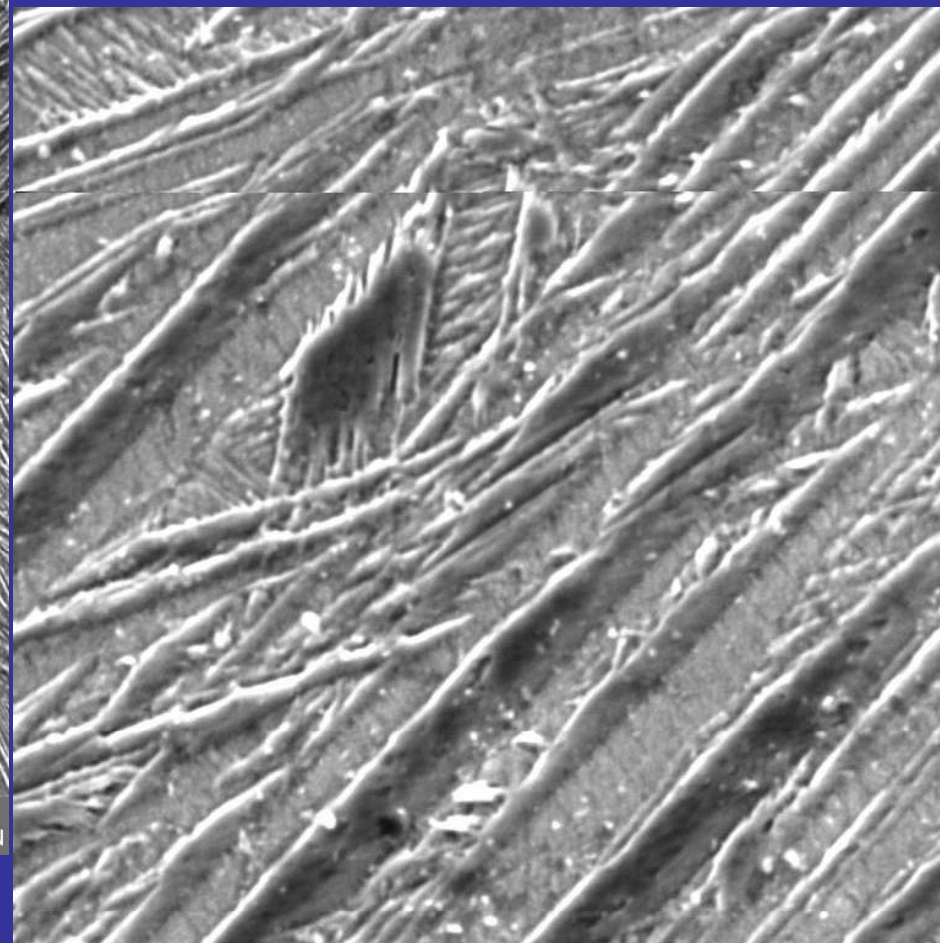
Martenzitna mikrostruktura u sredini štapa, 500X



EDS spektar CuAlNi slitine nakon kontinuiranog lijevanja

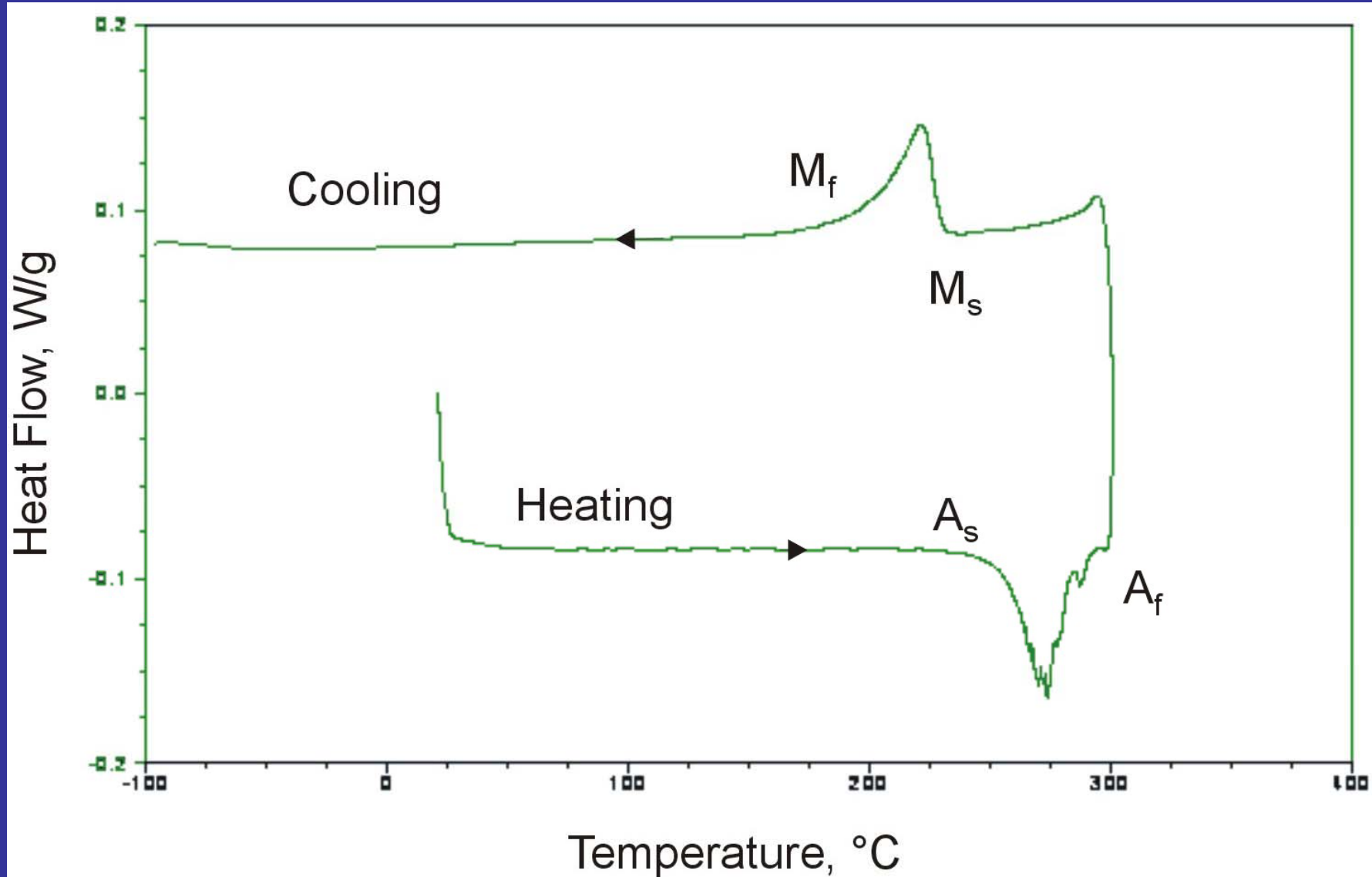


SEM HV: 20.00 kV Date(m/d/y): 05/27/09
SEM MAG: 1.00 kx Det: SE 100 μ m VEGA\\ TESCAN



SEM HV: 20.00 kV Date(m/d/y): 05/27/09
SEM MAG: 5.00 kx Det: SE 20 μ m VEGA\\ TESCAN

**SEM mikrografije CuAlNi slitine
kod 1000x i 5000x**



**DSC termogram CuAlNi slitine kod
brzine lijevanja od 255 mm/min**



Fotografski
snimak taljenja
CuAlNi slitine u
VIP

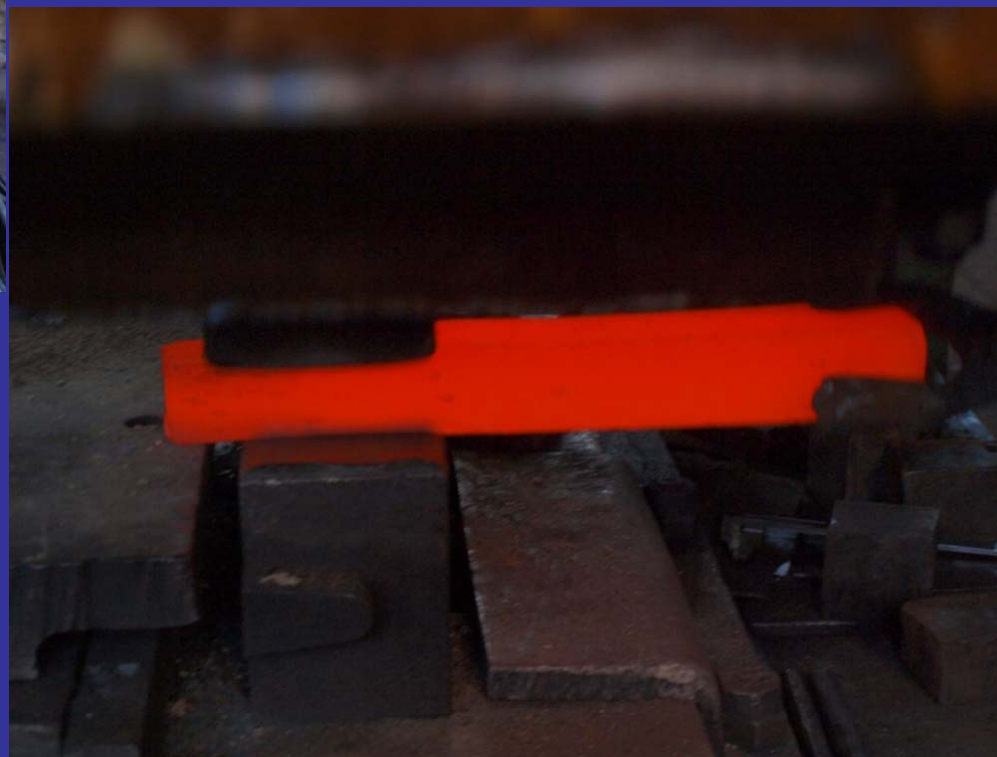




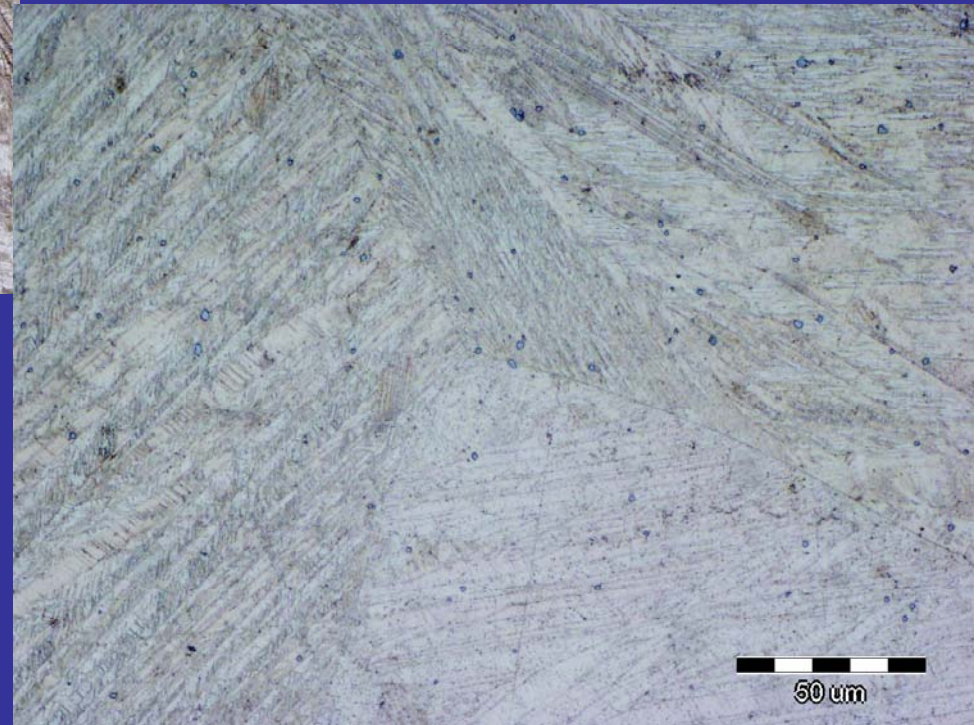
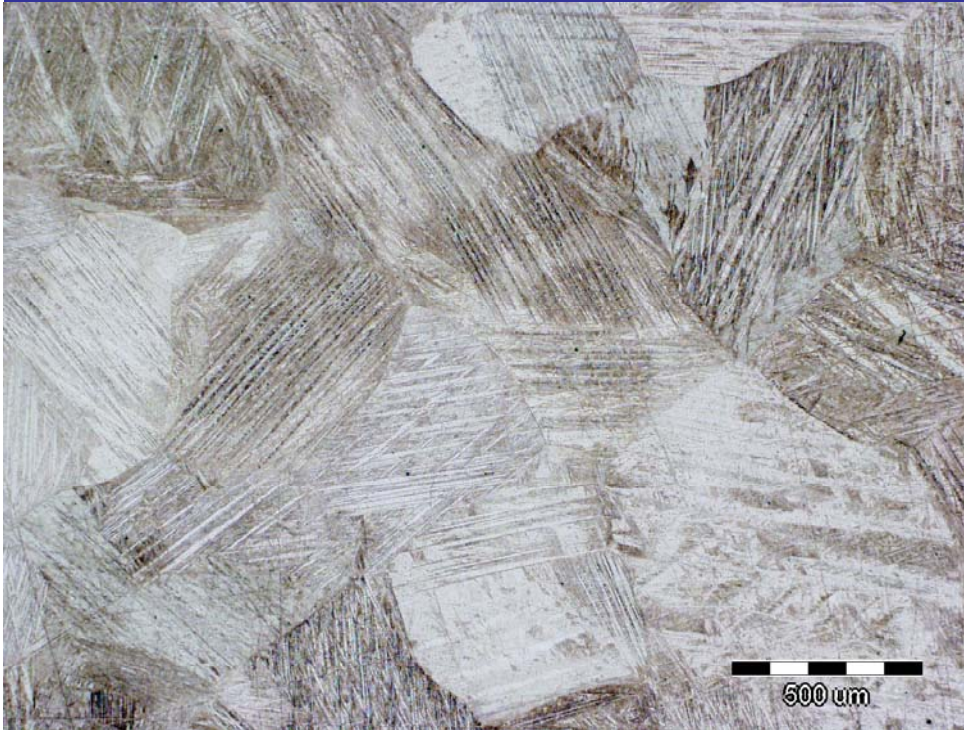
Fotografski snimak ingota CuAlNi slitine

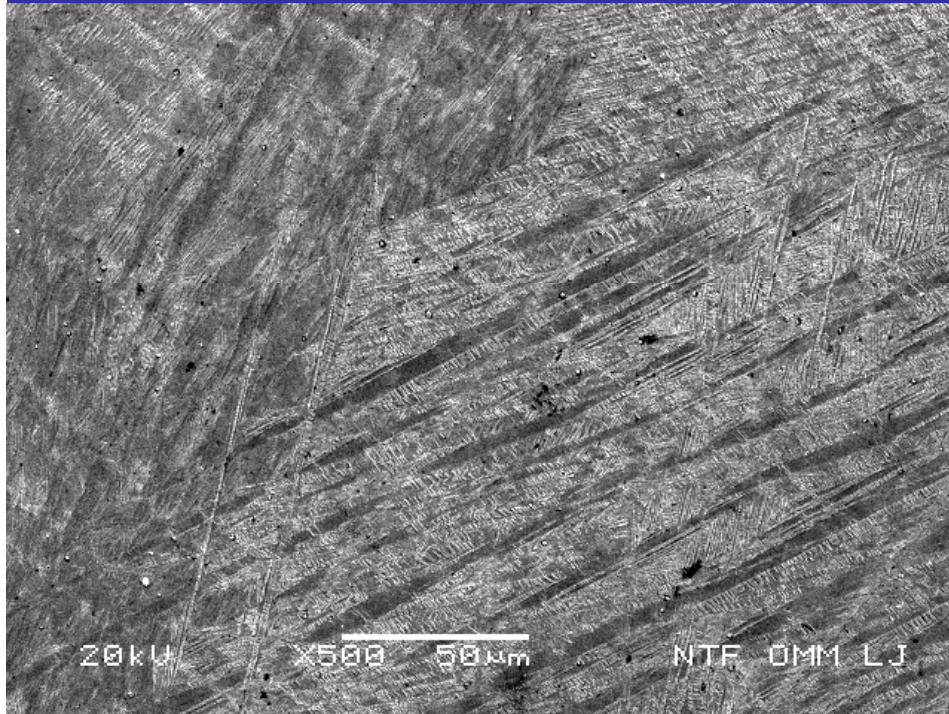


Fotografski
snimak kovanja
CuAlNi slitine

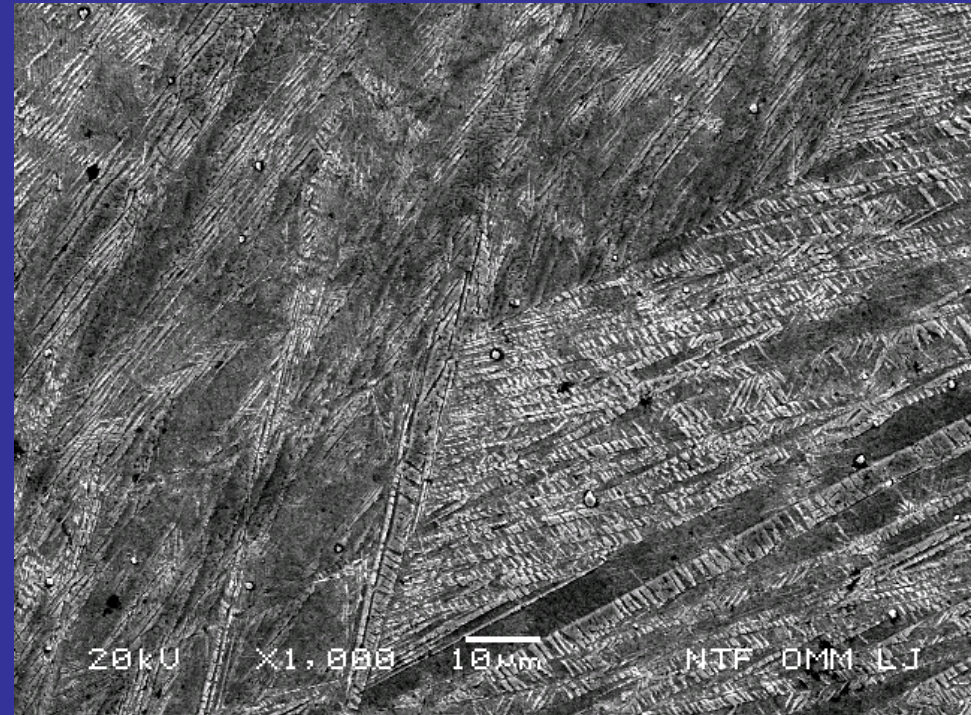


Mikrostruktura kovane CuAlNi slitine nakon toplinske obrade K: 900°C/60 min/voda, 50 i 500 X





SEM mikrografija kovane
CuAlNi slitine nakon TO na
900°C/60'/voda, uzorak B.1,
mag. 500X



...

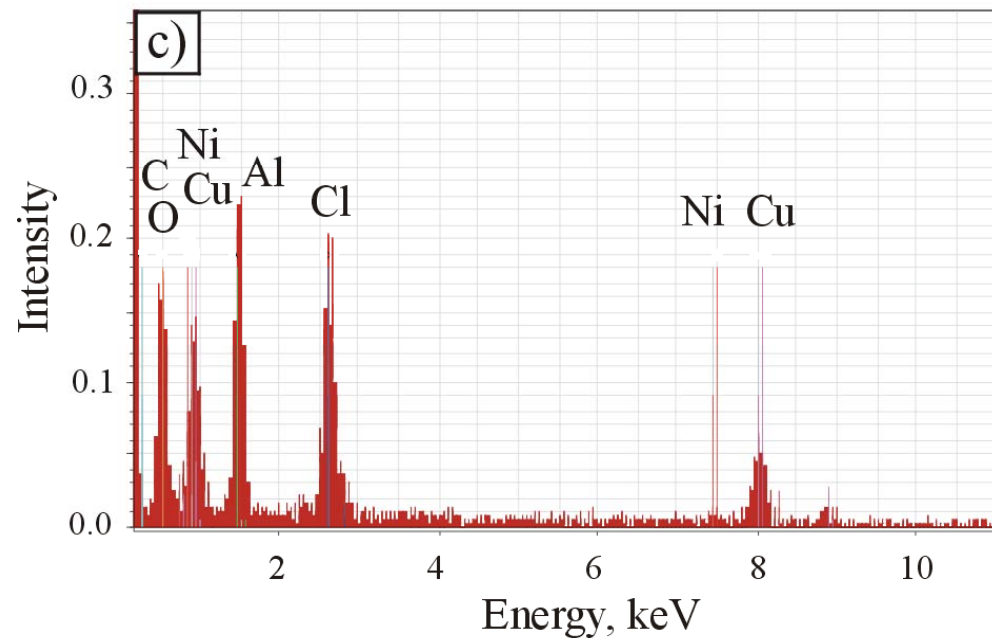
- Lijevanje talina s dodatkom legirajućih elemenata – usitnjenje zrna CuAlNi slitine – poboljšanje mehaničkih svojstava taline
- Cu-(11-13%)Al-(3-4,5%)Ni (osnovna talina)
- Cu-(11-13%)Al-(3-4,5%)Ni-(2-3%)Mn
- Cu-(11-13%)Al-(3-4,5%)Ni-(2-3%)Mn-(0,6-0,8%)Ti
- Cu-(11-13%)Al-(3-4,5%)Ni-(2-3%)Mn-(0,6-0,8%)Ti-(0,02-0,04%)B
- slitina s prisjetljivosti oblika na bazi bakra (legiranih s aluminijem, niklom i manganom, te mikrolegirane s titanom i borom radi usitnjavanja zrna). Izrada prisjetljivih slitina će se odvijati kombinacijom lijevanja i plastične deformacije (toplo valjanje i hladno vučenje) u cilju dobivanja žice.
- Ujedno je cilj i provođenje karakterizacije dobivenih slitina s mikrostrukturnog i mehaničkog stajališta, te dobiti poluproizvod (žicu) u približno konačnom obliku za višestruku namjenu.

Najvažnija svojstva za biomedicinsku primjenu su:

- superelastičnost**
- efekt prisjetljivosti oblika i**
- korozijska otpornost**

Poteškoće:

- osobađanje metalnih iona u fiziološkim otopinama**
- elektrokemijske reakcije između oslobođenih iona i sastojcima u tijelu: voda, otoljeni kisik, proteini, različiti drugi ioni (kloridi, hidroksidi), enzimi itd.**
- narušavanje dimenzionalnih stabilnosti ugrađenih implantata zbog korozije**

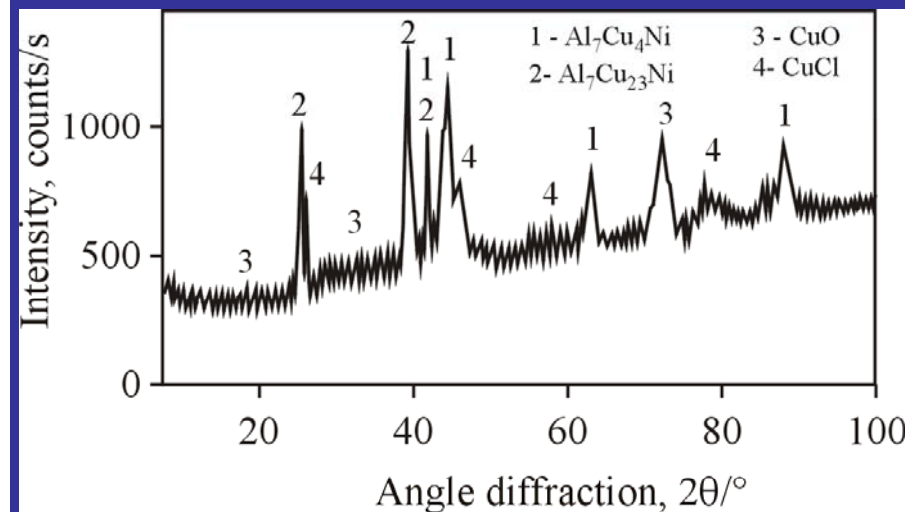


Spectrum: Poz9

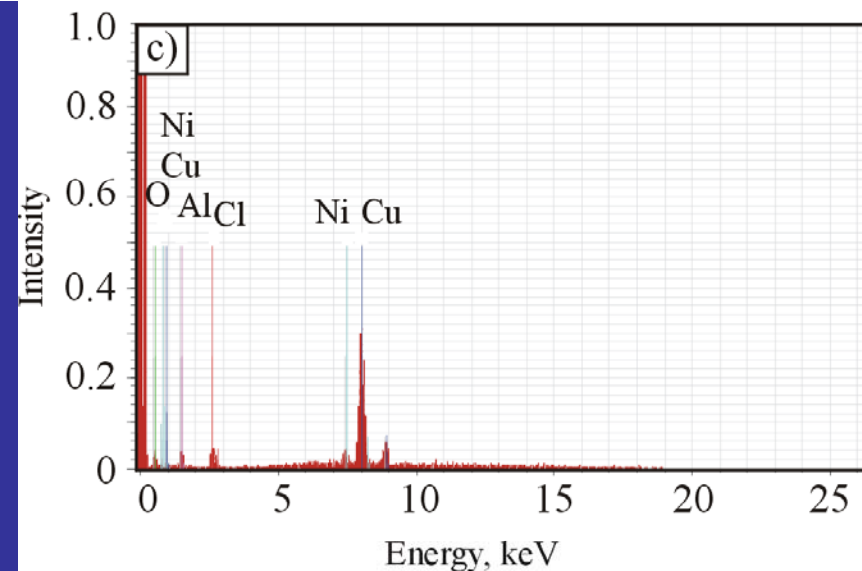
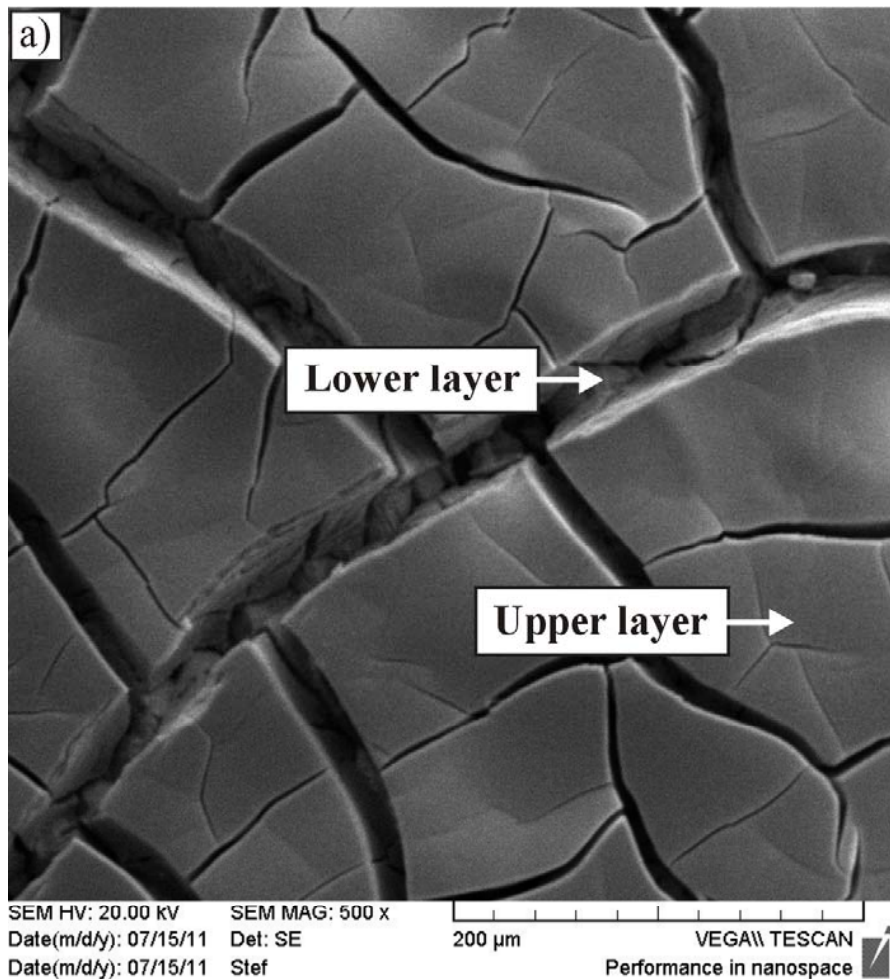
El	AN	Series	unn. C [wt.%]	norm. C [wt.%]	Atom. C [at.%]	Error [%]
----	----	--------	---------------	----------------	----------------	-----------

O	8	K-series	33.23	30.79	51.58	6.4
Al	13	K-series	19.43	18.01	17.88	1.1
Cu	29	K-series	32.90	30.50	12.86	1.4
Cl	17	K-series	16.75	15.53	11.74	0.7
C	6	K-series	2.17	2.01	4.49	3.8
Ni	28	K-series	3.41	3.16	1.44	0.3

Total: 107.89 100.00 100.00



**EDX spektar i difraktogram
površine CuAlNi slitine nakon
korozijskih ispitivanja**



Spectrum: SMA-poz10

El	AN	Series	unn. C [wt.%]	norm. C [wt.%]	Atom. C [at.%]	Error [%]
Cu	29	K-series	54.83	60.57	42.35	1.7
Al	13	K-series	14.14	15.63	25.73	1.2
Cl	17	K-series	15.44	17.06	21.38	1.0
O	8	K-series	2.44	2.69	7.47	0.8
Ni	28	K-series	3.67	4.05	3.07	0.2
Total:			90.52	100.00	100.00	

**SEM snimak i EDX spektar korozijskih produkata
 CuAlNi slitine nakon korozijskih ispitivanja**

PRIMJENA:

Thermostats, Pipe couplings, Connectors, Switches, Sensors

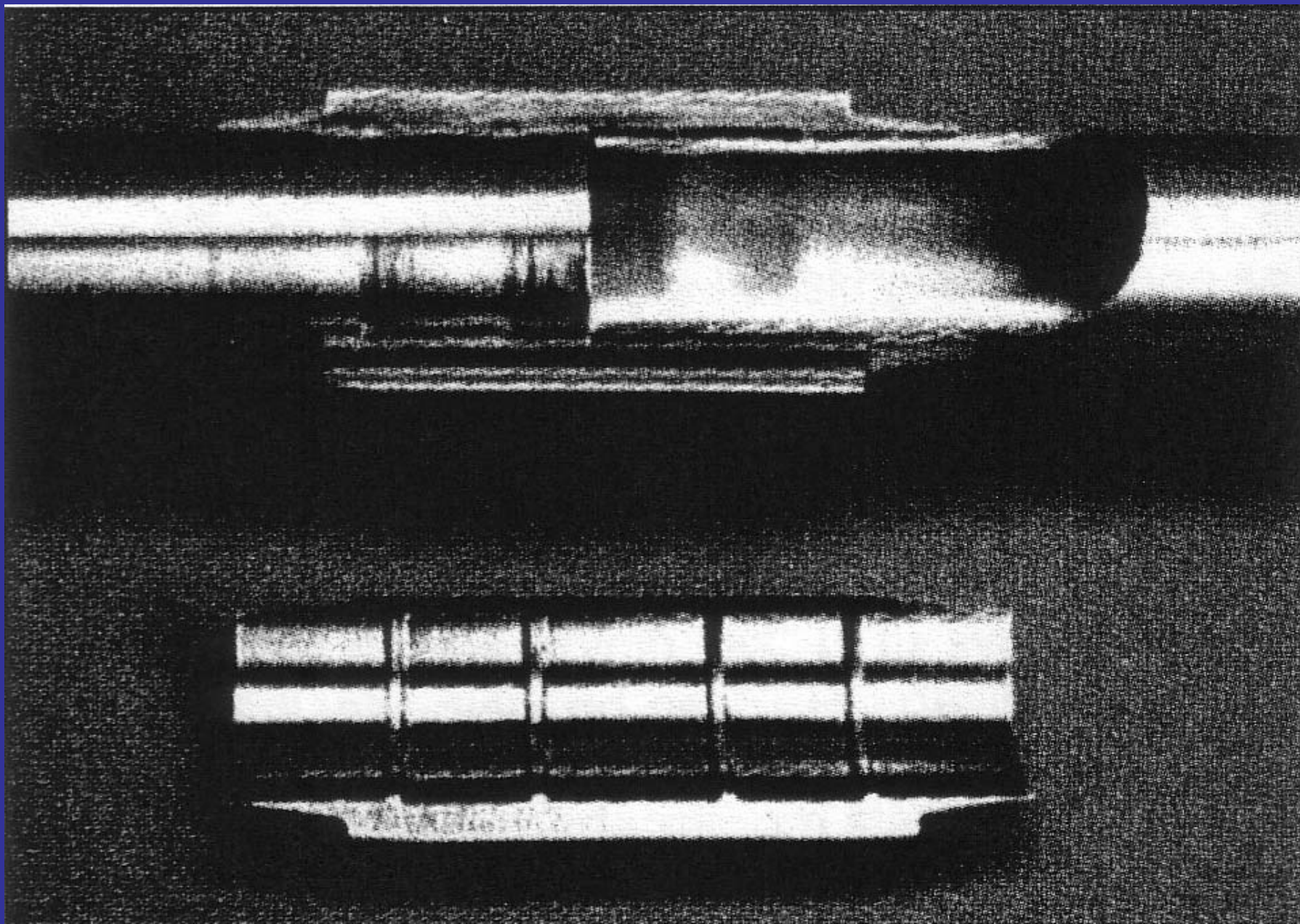
Actuators (micro-actuators, robot etc.), Steam valves

Antenns (mobile, satelite)

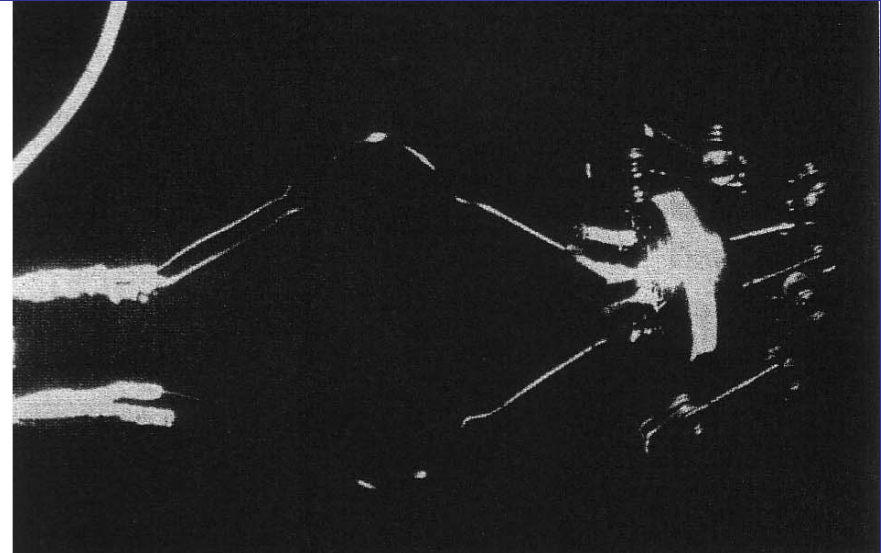
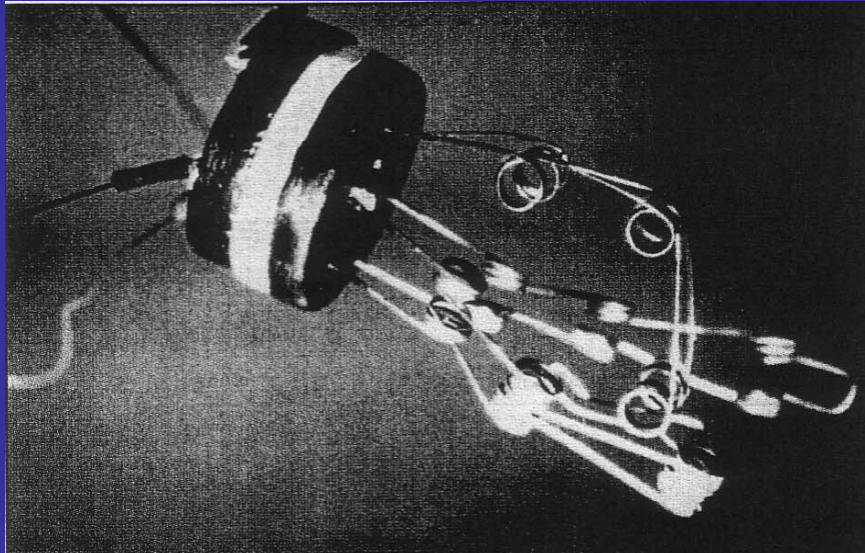
Stents, Medical implants, Orthodonic archwires



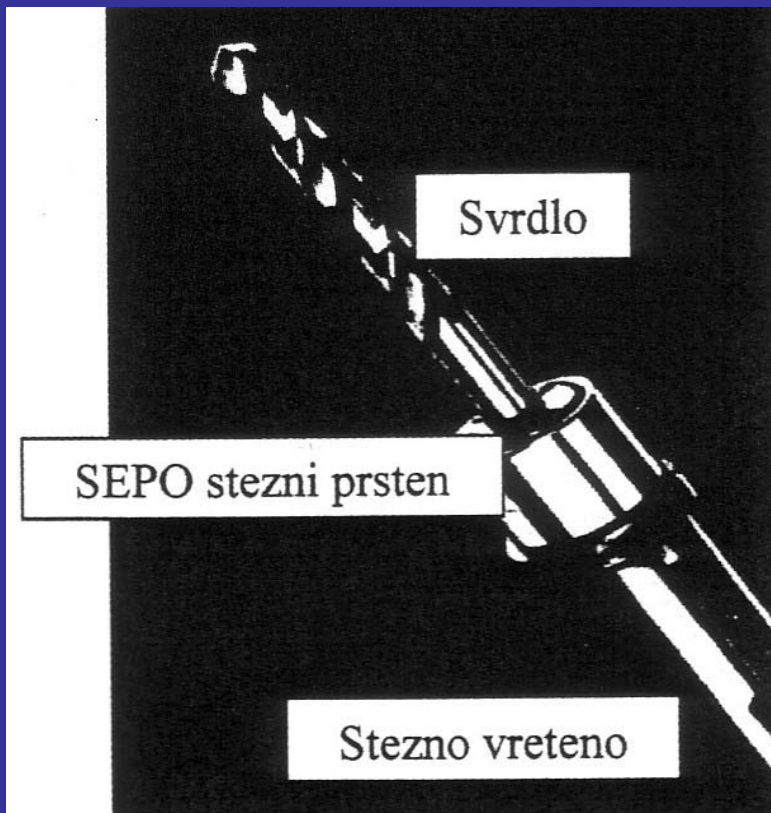
Različiti oblici SMAs



Spajanje cijevi korištenjem jednosmjernog učinka



Hvataljke robota dvostruke prisjetljivosti



Rastavljivi stezni spoj
dvosmjerne prisjetljivosti



Aktuatori u aut. ind.



Dovod diesel i biodisel goriva



Aktuatori



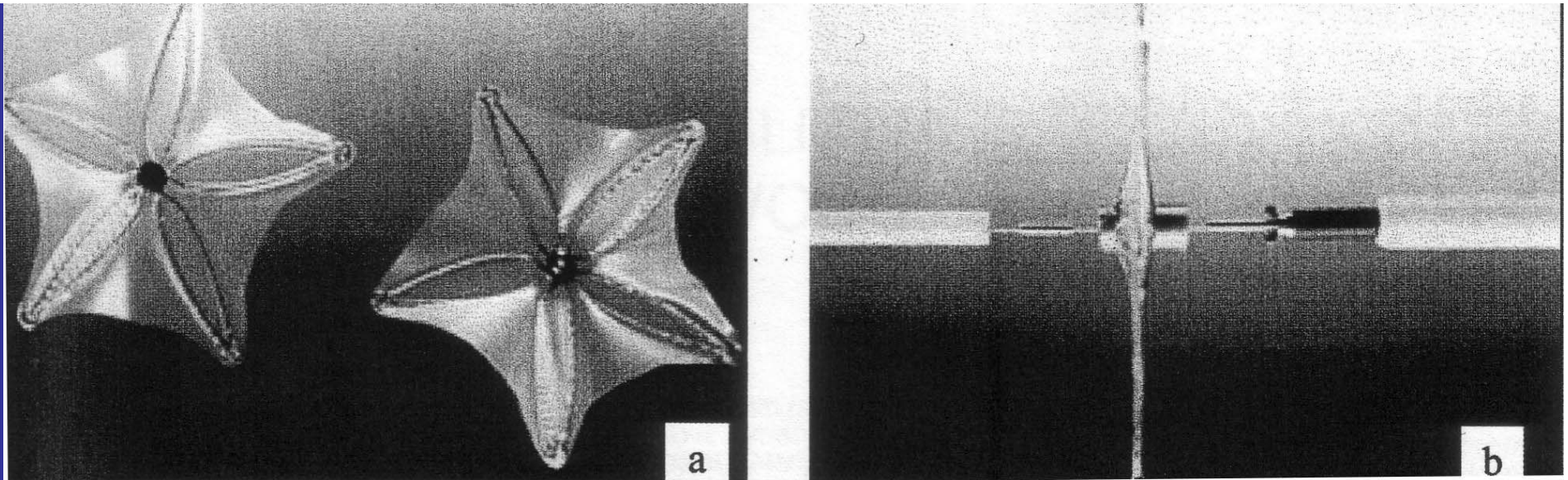
Telefonske antene



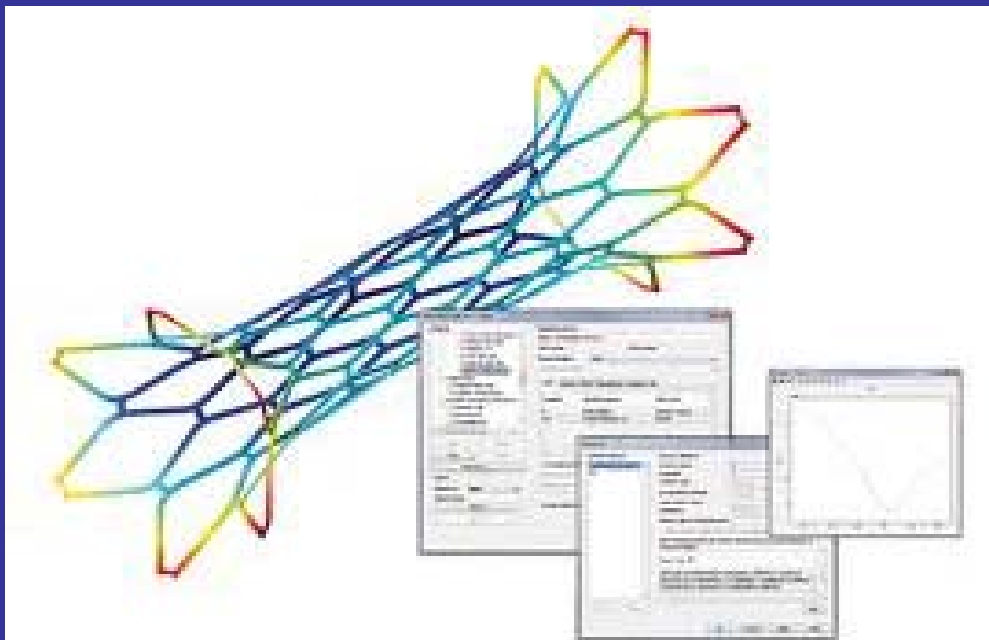
Prsteni za električni kontakt



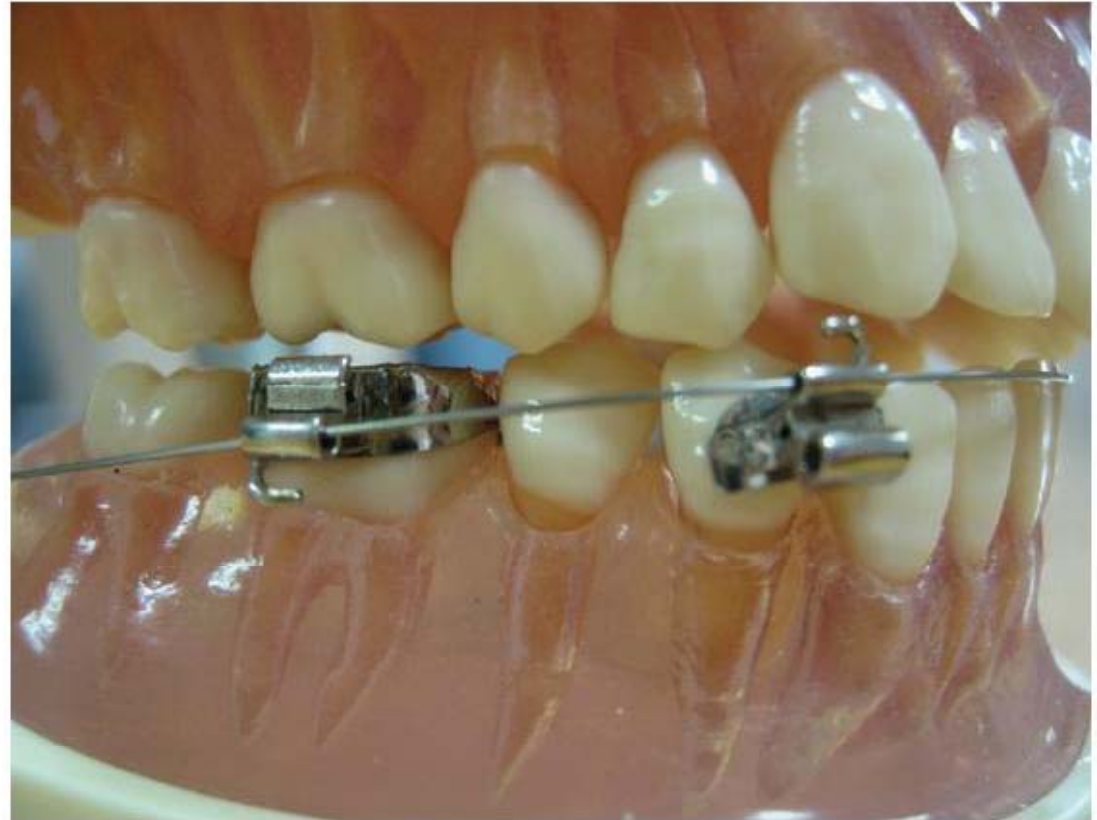
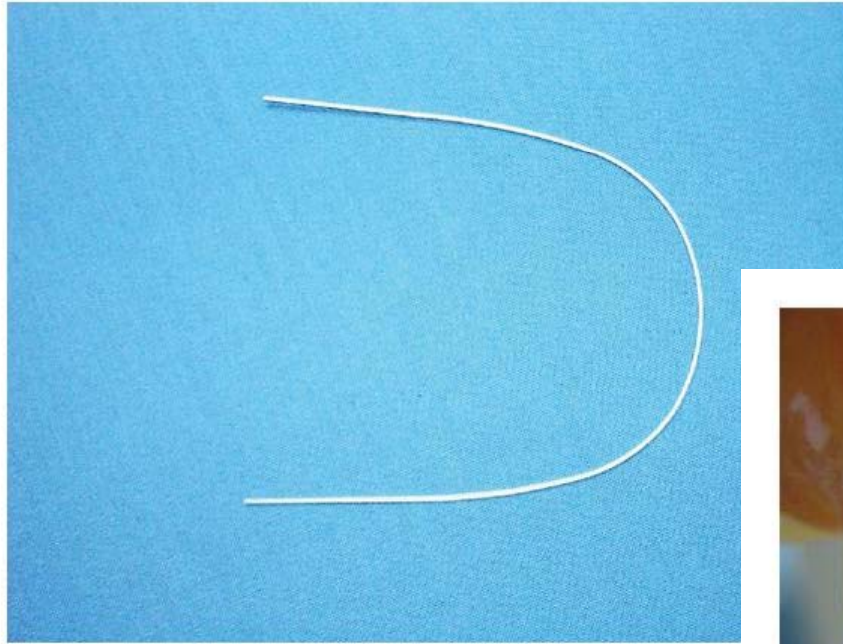
Sigurnosni ventil



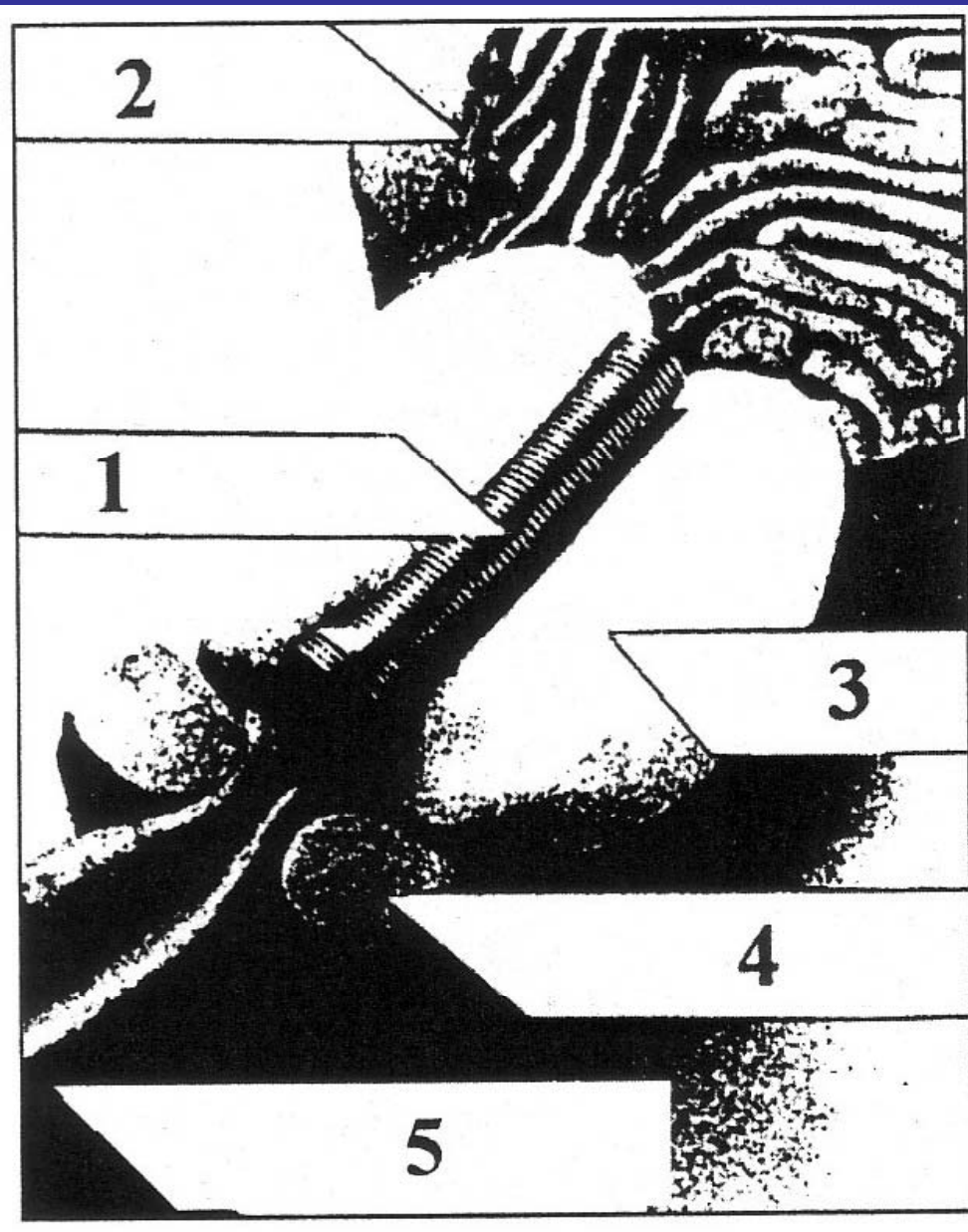
Nitinol kišobrani s dvosmjernim efektom prisjetljivosti oblika za proširenje krvnih ila i za zatvaranje oštećenih dijelova tkiva



Stent žice



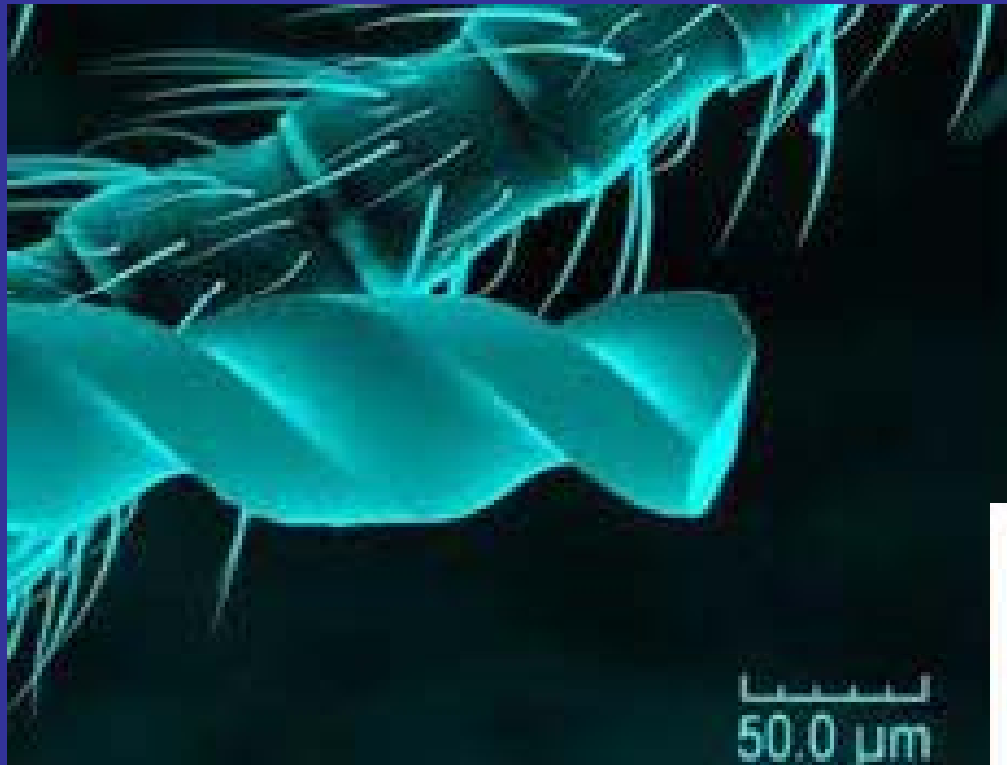
**Ortodonske SMAs žice
i zubne spojnice**



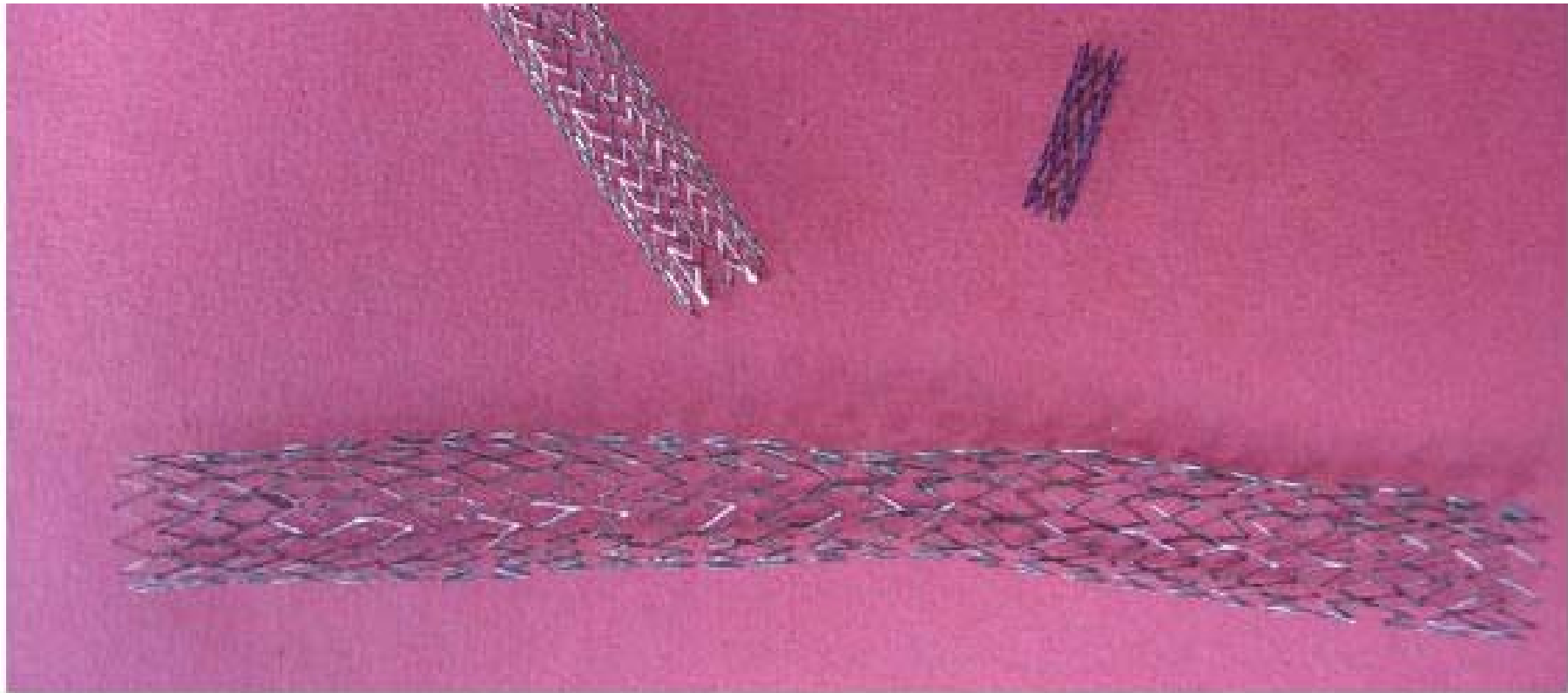
Stent za prostatu s dvostrukim efektom prisjetljivosti

1. NiTi stent
2. Mokraćni mjehur
3. Prostata
4. Mišić
5. Mokraćna cijev





Foot staple used for clamping bone fractures produced from NiTi shape memory alloy (Courtesy Forschungszentrum Jülich, Germany)

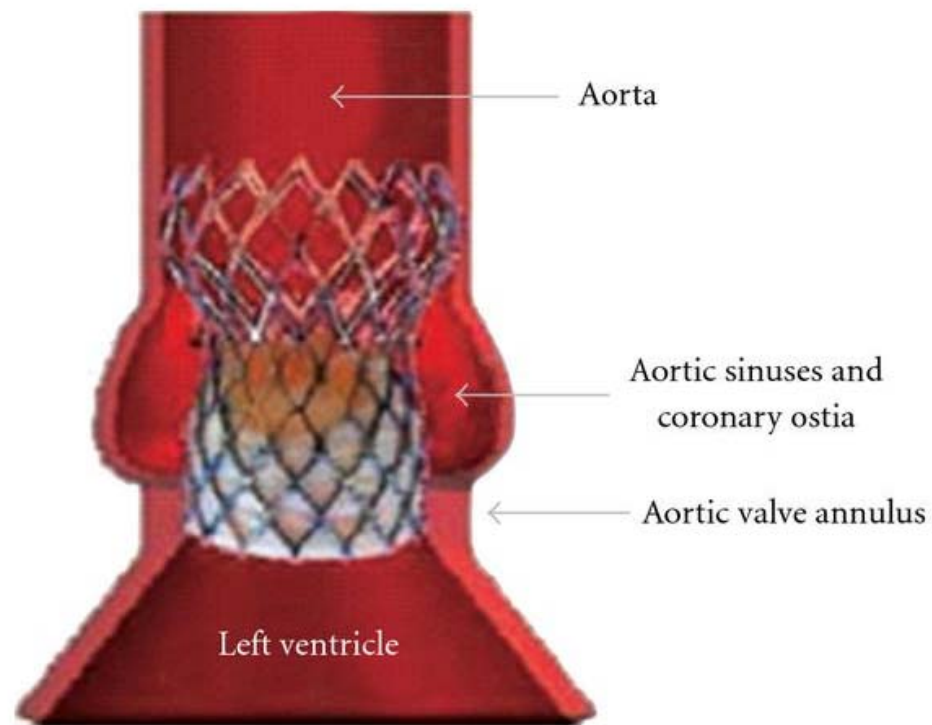


Primjeri SMA stentova:

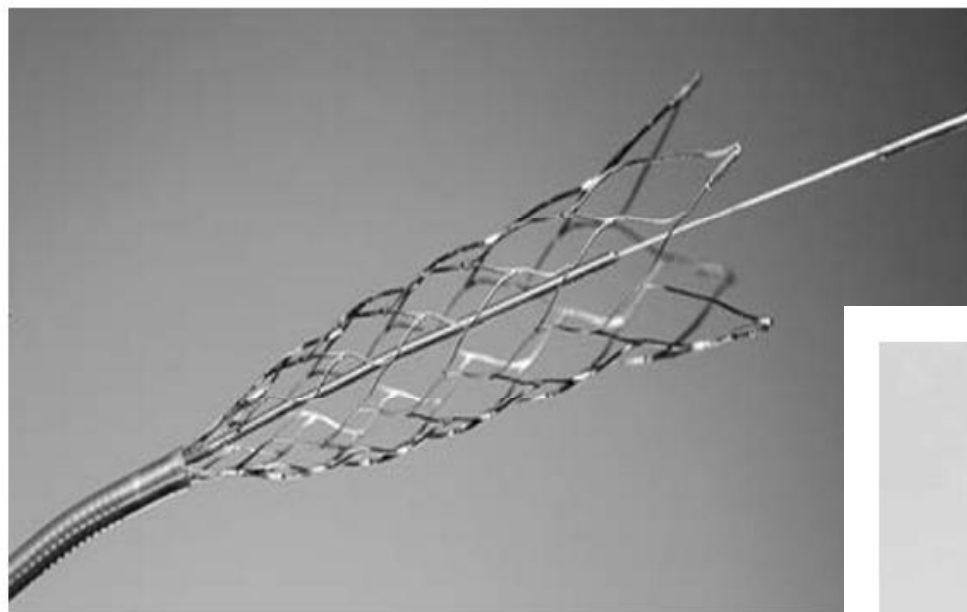
Gore desno: koronarni stent,

Gore lijevo: karotid stent (vratna žila kucavica),

Dolje: bedreni stent



Oprema za aortu



**NiTi samoproširujući
neurokirurški stentovi**



Razvoj SMA:

Ternarne NiTiX (X=Au, Pd, Pt, Ta, Zr, Hf, Nb, Cu, Gd, Ce, Y, B)

Slitine bez nikla: Ti-Nb, Ti-Mo, Ti-Zr, Ti-Ta

Cu- slitine: Cu-Al-Ni-Mn-Ti

REFERENCE:

M. Gojić, L. Vrsalović, S. Kožuh, A. Kneissl, I. Anžel, S. Gudić, B. Kosec, M. Kliškić: Electrochemical and microstructural study of Cu-Al-Ni shape memory alloy, Journal of Alloys and Compounds 509 (2011) 9782-9790.

G. Lojen, A. C. Kneissl, M. Gojić, R. Rebeka, M. Čolić, I. Anžel: Continuous Casting of Cu-Al-Ni Shape Memory Alloys, Livarski vestnik 57 (2010) 4, 172-193.

M. Gojić, S. Kožuh, L. Vrsalović, S. Gudić, M. Kliškić: Surface morphology of Cu-Al-Ni shape memory alloy after corrosion testing in 0.5 M NaCl solution, Proc. YUCORR Int. Conf., Beograd, 2011.

M. Gojić, S. Kožuh, P. Matković: Casting and characterization of CuAlNi shape memory alloy, Proc. Book 11th Foundrymen Conf., Opatija, 2011.

M. Gojić, S. Kožuh, T. Holjevac Grgurić, A. C. Kneissl, I. Anžel, G. Lojen, M. Bizjak, B. Kosec: DSC and SEM analysis of the Cu-Al-Ni shape memory alloys, Proc. 42rd Int. Oct. Conf., Kladovo, 2010.

M. Gojić, P. Matković, T. Matković, A. C. Kneissl, I. Anžel, G. Lojen, M. Bizjak, B. Kosec: The properties of shape memory alloys CuAlNi after continuous casting, Proc. Book of 9th Int. Foundryman Conf., Opatija, 2009.

M. Gojić, P. Matković, T. Matković, I. Anžel, A. C. Kneissl, M. Bizjak, B. Kosec: Characterization of Cu-Al-Ni shape memory alloys, Proc. VII. Int. Conf. Zenica, 2008.

M. Gojić, L. Vrsalović, S. Kožuh, D. Čubela, S. Gudić: Microstructural Analysis of Ti-Ni SMA after Corrosion Testing in 0.9 % NaCl Solution, rad je u tisku

HVALA

NA

PAŽNJI