

# MIKROSTRUKTURE KONTINUIRNO LITIH PALIC IZ ZLITINE Z OBLIKOVNIM SPOMINOM Cu-Al-Ni

Gorazd Lojen, Ivan Anžel

ZNANSTVENI ČLANEK

Univerza v Mariboru, Fakulteta za strojništvo, Smetanova 17, 2000 Maribor

## POVZETEK

Nekateri materiali niso pomembni toliko zaradi svojih lastnosti v določenih razmerah, temveč predvsem zaradi svojega nenavadnega odziva na spremembe dejavnikov iz okolja. Takšne materiale imenujemo funkcionalne in mednje prištevamo tudi zlitine z oblikovnim spominom (SMA – *shape memory alloys*). Kljub nekaterim slabostim imajo SMA iz sistema Cu-Al-Ni več pomembnih prednosti pred sedaj najbolj razširjenimi zlitinami Ni-Ti. Taljenje, litje, zagotavljanje predpisane kemične sestave in mehanska obdelava so manj zahtevni, imajo večji modul elastičnosti, dobro odpornost proti degradaciji funkcionalnih lastnosti in ugodnejše razmerje koristi/stroški. Predelava ingotov v vročem povzroča rast kristalnih zrn in zato poslabša lastnosti, predelava v hladnem pa ni mogoča zaradi prevelike krhkosti. S proizvodnjo polizdelkov manjših prerezov direktno iz taline bi se lahko tem težavam izognili.

Poizkusi so bili izvedeni z laboratorijsko napravo z vakuumsko indukcijsko pečjo, ki omogoča vertikalno kontinuirno litje neposredno iz talilnega lonca. Palice iz zlitine Cu-Al-Ni z masnim deležem 13 % Al in 4 % Ni, premera 16 mm, so bile ulite z različnimi kombinacijami parametrov s povprečnimi hitrostmi litja med 250 mm/min in 625 mm/min. Rezultati kažejo, da je zlitina livna z izbranim postopkom litja.

V prispevku so predstavljene kakovosti površin, makrostrukture in mikrostrukture ulitih palic, obravnavana pa je tudi njihova odvisnost od parametrov litja. Martenzitna mikrostruktura, dosežena pri vseh hitrostih litja, dokazuje sposobnost oblikovnega spomina že v litem stanju.

**Ključne besede:** zlitine z oblikovnim spominom, Cu-Al-Ni, vertikalno kontinuirno litje, mikrostruktura

## Microstructures of continuously cast Cu-Al-Ni shape memory alloy rods

### ABSTRACT

Some materials, the so-called functional materials, are known for their unusual reactions to changes of environmental effects. Into this group belong also the shape memory alloys (SMA). Although the Cu-Al-Ni SMAs, especially the polycrystalline one, have some disadvantages, they outclass the Ni-Ti alloys in many properties: melting, casting, composition control and machining of Cu-Al-Ni alloys are less demanding, they have a higher Young's modulus, higher resistance to degradation of functional properties and better cost/benefit ratio. Unfortunately, hot processing of slabs and ingots downgrades the functional properties due to grain coarsening, while cold processing is impossible due to the brittleness. Manufacturing of half-finished products of smaller cross-sections directly from the melt could help to overcome these problems.

In our experiments, a laboratory device for vertical continuous casting directly from the vacuum induction melting furnace was used. Round Cu – 13 % Al – 4 % Ni bars, 16 mm in diameter were cast using different sets of casting parameters which enabled average casting speeds in the range from 250 mm/min to 625 mm/min. Castability of the alloy appeared to be good.

In the paper the surface quality, macrostructures and microstructures of the cast rods are presented and relations to the casting parameters are discussed. Martensitic structure, obtained even at the lowest casting speed, indicates the ability of shape memory effect in the as-cast condition.

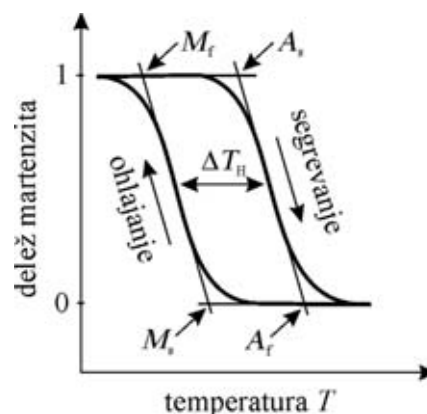
**Keywords:** shape memory alloys, Cu-Al-Ni, vertical continuous casting, microstructure

## 1 UVOD

### 1.1 Oblikovni spomin

Tehniški pomen konstrukcijskih materialov temelji na neki lastnosti ali kombinaciji lastnosti, za katere v večini primerov želimo, da bi bile čim bolj neodvisne od vpliva zunanjih dejavnikov. Razen teh, konvencionalnih materialov pa poznamo tudi take, ki niso pomembni toliko zaradi svojih lastnosti v določenih razmerah, temveč predvsem zaradi svojih nenavadnih odzivov na spremembe določenih dejavnikov iz okolja. Takšne materiale imenujemo funkcionalni materiali. Mednje prištevamo tudi materiale z oblikovnim spominom. Tudi te, kakor vse druge materiale, delimo v tri osnovne skupine: polimerne, keramične in kovinske zlitine z oblikovnim spominom (v nadaljevanju SMA – *shape memory alloys*). SMA se med vsemi spominskimi materiali odlikujejo po največji mehanski moči oz. napetosti, s katero lahko opravljajo mehansko delo, če spremembo oblike med spominskim efektom ovira zunanja sila.

Za SMA je značilna termoelastična (tj. kristallografsko reverzibilna) martenzitna fazna transformacija, ki omogoča edinstveno, nekonvencionalno povezanost mehanskih napetosti, deformacije in temperature. Kakor pri kaljenju jekel, tudi pri SMA imenujemo nizkotemperaturno fazo martenzit, visokotemperaturno pa avstenit. Analogno sta temperaturi začetka in konca transformacije pri segrevanju  $A_s$  (*austenite start*) in  $A_f$  (*austenite finish*), pri ohlajanju pa  $M_s$  (*martensite start*) in  $M_f$  (*martensite finish*), **slika 1**. V



**Slika 1:** Karakteristične temperature martenzitne transformacije;  $A_s$  = *austenite start*,  $A_f$  = *austenite finish*,  $M_s$  = *martensite start*,  $M_f$  = *martensite finish*,  $\Delta T_H$  = širina temperaturne histeze; narisano po [15]

nasprotju z jekli je lahko trdota martenzita pri SMA manjša od trdote počasi ohlajenega materiala.

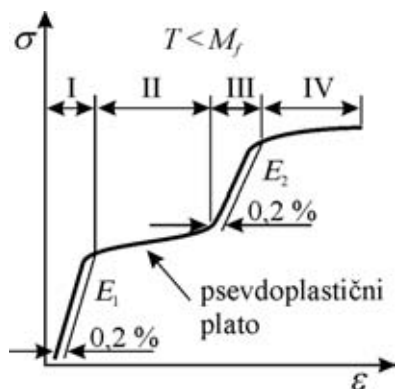
Pri temperaturah nad določeno mejo, ki jo imenujemo  $M_d$  ( $M_d > A_f$ ), se SMA vedejo kakor večina drugih kovinskih zlitin – to pomeni, da je deformacija bodisi elastična ali pa plastična, ki temelji na drsenju dislokacij. Pri temperaturah pod  $M_d$  lahko opazujemo nenavadno povezavo temperature, termoelastične martenzitne transformacije, napetosti in deformacij. Značilne pojave imenujemo psevdoplastičnost (PP), enosmerni oblikovni spomin (SME – *shape memory effect*), dvosmerni oblikovni spomin (TWSME – *two way shape memory effect*) in superelastičnost (SE).

### 1.1.1 Psevdoplastičnost

Pri temperaturah pod  $M_f$  se zlitine z oblikovnim spominom vedejo pri majhnih obremenitvah elastično kakor drugi materiali. Nad mejo elastičnosti se drugi kovinski materiali začno plastično deformirati, pri čemer je najpomembnejši mehanizem deformacije drsenje dislokacij. Tudi zlitine z oblikovnim spominom se začno plastično deformirati, le da praktično brez drsenja dislokacij (psevdoplastični plato, **slika 2**, področje II).

Deformacija temelji na koalescenci martenzitnih variant (rast glede na zunanjo obremenitev najugodnejše orientiranih variant na račun drugih). Meje med posameznimi variantami imajo karakter dvojčičnih ravnin, ki so gibljive že pri majhnih napetostih [1, str. 85], zato med psevdoplastičnim deformiranjem napetost le počasi narašča. Če so v preostali martenzitni varianti dvojčične ravnine, tudi premikanje le-teh prispeva k deformaciji elementa. Deformacija po razbremenitvi ne izgine sama od sebe, je pa reverzibilna. Zato ta pojav imenujemo psevdoplastičnost.

Napetost začne ponovno hitro naraščati šele, ko nadaljnja deformacija ni več mogoča z zgoraj opisanimi mehanizmi – začne se elastična deformacija poravnane martenzita (**slika 2**, področje III) in nato

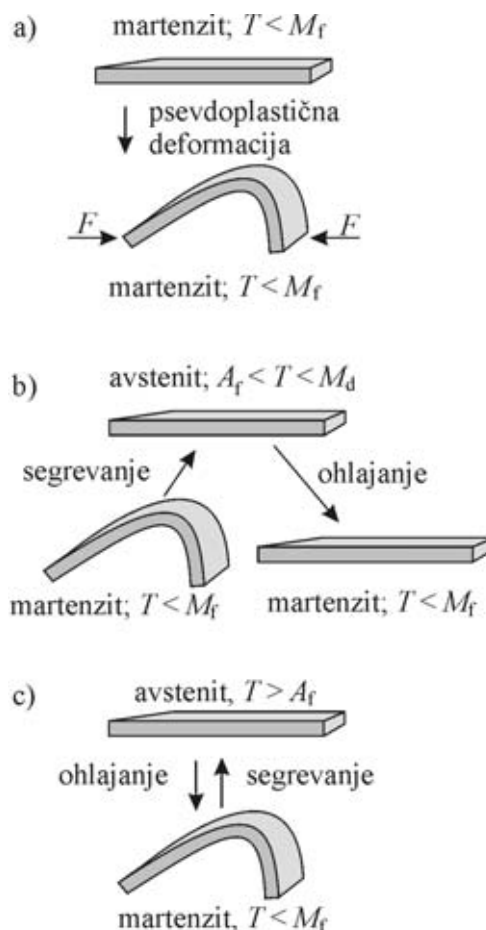


**Slika 2:** Diagram napetost – deformacija pri natezni obremenitvi SMA v martenzitnem stanju; območje I: elastična deformacija, območje II: psevdoplastična deformacija, območje III: elastična deformacija, območje IV: prava (nereverzibilna) plastična deformacija; narisano po [15]

prava plastična deformacija, ki tudi pri SMA temelji predvsem na drsenju dislokacij (**slika 2**, področje IV).

### 1.1.2 Enosmerni oblikovni spomin – SME

Če SMA v martenzitnem stanju psevdoplastično deformiramo (**slika 2**, področje II in **slika 3a**), nato pa segrejemo do temperature višje od  $A_f$ , se martenzit transformira v tako oblikovana in orientirana avstenitna zrna, iz kakršnih je nastal (kristalografsko reverzibilna martenzitna transformacija). Zato se materialu povrne zunanja oblika, kakršno je imel pred PP-deformacijo. Pri ponovnem ohlajanju v martenzitno stanje ostane zunanja oblika nespremenjena, **slika 3b**. Ta pojav imenujemo enosmerni oblikovni spomin (SME). Če med segrevanjem vračanje v prvotno obliko ovira zunanja mehanska obremenitev, napetost lahko naraste tudi do 1000 MPa [2, str. 185],



**Slika 3:** Enosmerni oblikovni spomin (SME) in dvosmerni oblikovni spomin (TWSME): a) psevdoplastična (PP) deformacija v martenzitnem stanju; b) SME – segrevanje nad  $A_f$  povzroči transformacijo martenzita v avstenit in psevdoplastično deformiran element dobi prvotno zunanjo obliko. Pri ponovnem ohlajanju spet poteče martenzitna transformacija, vendar se zunanja oblika ne spremeni; c) TWSME – psevdoplastično deformiran element spremeni zunanjo obliko vsakič, ko zaradi segrevanja ali ohlajanja skozi temperaturni interval med  $M_f$  in  $A_f$  poteče martenzitna transformacija v eno ali drugo smer [19].

konstrukcijski element pa je pri tem sposoben opraviti mehansko delo.

V tehniški praksi SME izkoriščamo pri konstrukcijskih elementih, pri katerih zadošča enkratna sprememba oblike. Aplikacije te vrste so npr. cevaste spojke (obroči) iz Ni-Ti za spajanje cevi brez varjenja ali vijakov pri gradnji cevovodov, v medicini vstavki za širjenje žil, v vesoljski tehniki elementi sistemov za razpiranje nosilcev sončnih celic, anten satelitov ... Če želimo izkoriščati SME pri aplikacijah, ki zahtevajo večkratno spremembo oblike, moramo v konstrukcijo vgraditi tudi elemente (npr. jeklene vzmeti), ki po vsaki ohladitvi poskrbijo za ponovno PP-deformacijo martenzita.

### 1.1.3 Dvosmerni oblikovni spomin – TWSME

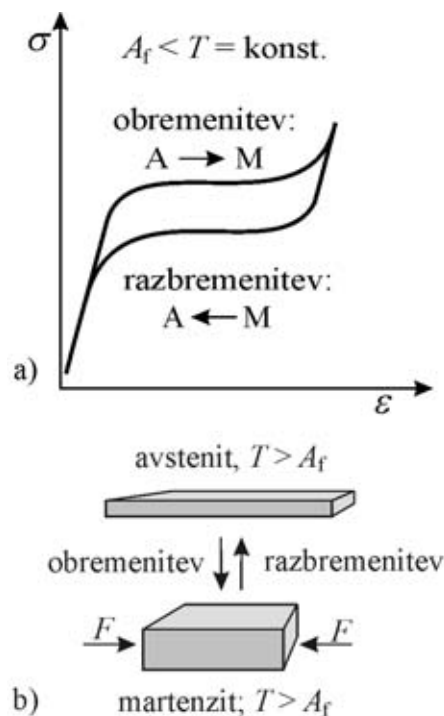
Naravna lastnost SMA je, da si »zapomni« svojo obliko pred PP-deformacijo. Če pa hočemo, da si zapomni tudi obliko, ki so jo dobili s PP-deformacijo, jih moramo tega »naučiti« s treningom. Trening imenujemo ciklične termomehanske obdelave, s katerimi dosežemo, da se pri ohlajanju avstenit transformira v tiste martenzite variante in s tem tudi v tisto zunanjo obliko, ki smo jo ustvarili s PP-deformacijo. TWSME torej pomeni, da ima material v martenzitem stanju eno obliko, v avstenitem stanju pa drugo, pri čemer spremeni obliko iz ene v drugo vsakič, ko zaradi spremembe temperature poteče reverzibilna martenzita transformacija v eno ali v drugo smer, **slika 3c**. Dvosmerna reverzibilna deformacija je manjša kot enosmerna.

V tehniki TWSME odpira pot za hkratno miniaturizacijo in povečanje zanesljivosti oz. neobčutljivosti naprav, kot so aktuatorji (mehanizem za izvajanje mehanskega dela), manipulatorji, zlasti mikromanipulatorji, in sistemi senzor-aktuator. Uporaba SMA omogoča izdelavo konstrukcij, ki za izvajanje gibov in mehanskega dela ne potrebujejo motorčkov in gonil, zglobov, gredi, osi in ležajev ter zato ne potrebujejo mazanja, so neobčutljivi za elektromagnetne motnje, prah, vodo, goriva, večino kemikalij, vakuum ... Za sprožitev giba je potrebna le sprememba temperature, ki jo lahko zagotovimo s preprostimi in zanesljivimi grelniki, pogosto pa za segrevanje zadošča že lastna električna upornost elementa iz SMA.

Če je veličina, na katero reagira senzor, sprememba temperature, lahko element iz SMA sočasno opravlja funkcijo senzorja in aktuatorja, pri čemer ob vseh že naštetih prednostih ni potrebno niti napajanje z energijo, kar omogoča povsem avtonomno delovanje.

### 1.1.4 Superelastičnost (SE)

Pojem superelastičnost označuje reverzibilno martenzito transformacijo, ki ni posledica spremembe temperature, ampak spremembe napetostnega stanja.



**Slika 4:** Superelastična (SE) deformacija: a) pri temperaturah nad  $A_f$  zadostna zunanja mehanska obremenitev povzroči martenzito transformacijo. Transformacijo spremlja velika reverzibilna deformacija. Razbremenitev omogoči ponovno transformacijo martenzita v avstenit, pri čemer se elementu povrne prvotna zunanja oblika; narisano po [15]; b) shematičen prikaz spreminjanja oblike pri SE-deformaciji.

Pri temperaturah v območju  $A_f < T < M_d$  dovolj velika obremenitev (mehanska napetost) najprej povzroči transformacijo avstenita v martenzita, nato pa, če napetost še naprej narašča, še spremembo strukture martenzita. Pri ponovnem zmanjšanju napetosti potečeta transformaciji v nasprotni smeri in v nasprotnem vrstnem redu, pri čemer se elementu povrne prvotna oblika, **slika 4**.

Ker je za napetostno inducirane transformacije potrebno veliko mehanskega dela, superelastičnost SMA izkoriščamo za izdelavo dušilnih elementov za dušenje mehanskih nihanj. Ker ne vsebujejo gibljivih delov in fluidov, zanesljivo delujejo tudi pri ekstremnih mehanskih obremenitvah. So neobčutljivi na večino vplivov iz okolja, razen za prevelike spremembe temperature – ta mora biti, če želimo izkoriščati največjo možno SE deformacijo, v območju med  $A_f$  in  $M_d$ .

Pri strojnih konstrukcijah superelastični elementi lahko ščitijo konstrukcijo pred nihanjem iz okolice ali nasprotno, za potrebe gradbeništva pa iz SMA izdelujemo elemente za blaženje potresnih sunkov za mostove in visoke gradnje. Ena od prvih aplikacij superelastičnosti v medicini so bile ortodontske žice – superelastičnost omogoča izdelavo ortodontskih

aparator, pri katerih pritiska na zobe pacienta ni treba periodično uravnavati z vijaki.

### 1.1.5 Stabilnost funkcionalnih lastnosti

Z opisanimi pojavi so povezane lastnosti zlitin, ki jih imenujemo funkcionalne lastnosti: velikost reverzibilnih deformacij, temperatura martenzitne transformacije in širina temperaturne histereze. O degradaciji funkcionalnih lastnosti govorimo, če se z naraščajočim številom ciklov zmanjšuje velikost reverzibilnih deformacij, se spreminjajo karakteristične temperature martenzitne transformacije in širina temperaturne histerezne zanke. Zato je odpornost SMA proti degradaciji funkcionalnih lastnosti pogosto pomembnejša od maksimalne velikosti reverzibilnih deformacij.

### 1.2 Zlitine z oblikovnim spominom

Sedaj so najbolj razširjene SMA-zlitine iz sistema Ni-Ti, zlitine na osnovi železa ter zlitine na osnovi bakra. Zlitine na osnovi železa Fe-Pt in Fe-Pd imajo nizke temperature martenzitne transformacije,  $A_f < 0$  °C, in so zaradi velikih vsebnosti platine oz. paladija izjemno drage. Cenejše so zlitine Fe-Mn-Si, Fe-Cr-Ni-Mn-Si in Fe-Mn-Si-C, pri katerih z ustrežno kemično sestavo lahko dosežemo temperaturo  $A_f$  do približno 300 °C, ne moremo pa dvigniti  $M_s$ , ki ostane okrog sobne temperature ali pod njo [3, str. 120], tako da je temperaturna histereza  $\Delta T_H$  (slika 1) zelo velika.

Zlitine na osnovi Ni-Ti so po splošnem prepričanju superiorne (biokompatibilnost, velike reverzibilne deformacije), so pa drage, ker vsebujejo molški delež Ti okoli 50 % in ker zaradi velike reaktivnosti titana smejo vsebovati le zelo majhne količine nečistot, kot so kisik, ogljik in dušik [1, str. 92].

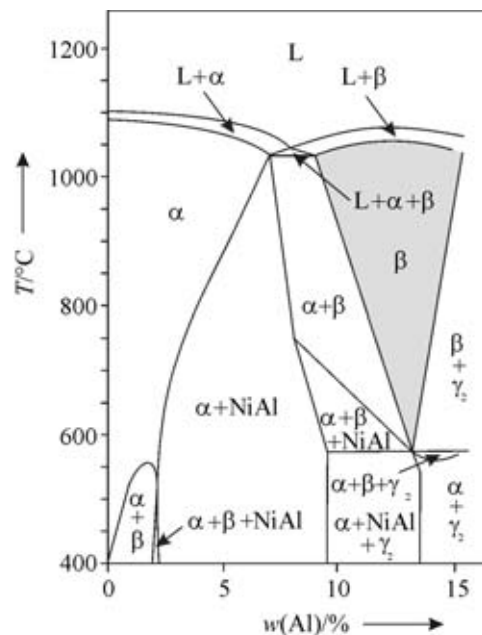
Med bakrovimi zlitinami so najpomembnejše tiste na osnovi Cu-Zn in Cu-Al-Ni. Prve so cenejše, nekoliko enostavnejše za predelavo in imajo zelo majhno histerezo  $\Delta T_H$ , do 10 °C [4, str. 42], zlitine Cu-Al-Ni pa so bolj odporne proti koroziji in med vsemi bakrovimi SMA najbolj odporne proti degradaciji funkcionalnih lastnosti. Temperaturna histereza zlitin Cu-Al-Ni je podobna kot pri Ni-Ti, okoli 35 K [4, str. 42], v primerjavi z Ni-Ti pa imajo tudi nekaj pomembnih prednosti: taljenje, litje, nadzor kemične sestave in mehanska obdelava so preprostejši, imajo večji Youngov modul in ugodnejše razmerje učink/stroški [5]. Po nekaterih podatkih so tudi bolj odporne proti degradaciji spominskih lastnosti [6], najnovejše raziskave pa z ugodnimi rezultati preizkusov citotoksičnosti nakazujejo celo možnost uporabe v medicini [7]. Razen tega so zlitine Cu-Al-Ni sedaj edine »prave visokotemperaturne« SMA, saj imajo lahko temperaturo  $M_f$  visoko nad 100 °C.

### 1.3 Zlitine Cu-Al-Ni

Zlitine Cu-Al-Ni imajo spominske lastnosti pri kemičnih sestavah v enofaznem območju visokotemperaturne faze  $\beta$ , slika 5. Spominske lastnosti zlitin Cu-Al-Ni temeljijo na lastnostih faze  $\beta$  iz binarnega faznega diagrama Cu-Al. V binarnem sistemu pri višjih vsebnostih aluminija niti s hitrim ohlajanjem (gašenjem) ne moremo preprečiti izločanja stabilne nizekotemperaturne faze  $\gamma_2$ , zato termoelastična martenzitna transformacija izostane [1, str. 123].

Pri počasnejšem ohlajanju tudi v ternarnem sistemu Cu-Al-Ni potekajo v osnovi enake transformacije kot v binarnem: visokotemperaturna faza  $\beta$  (avstenit) s telesno centrirano kubično strukturo evtektoidno razpade na stabilni nizekotemperaturni fazi  $\alpha$  in  $\gamma_2$ . Faza  $\alpha$  je trdna raztopina, bogata z bakrom, in ima ploskovno centrirano kubično strukturo [8, str. 123], medtem ko je  $\gamma_2$  spojina  $\text{Cu}_9\text{Al}_4$  s kompleksno kubično strukturo s kar 52 atomi v osnovni celici [9, str. 156]. V ternarnih zlitinah vsebuje  $\gamma_2$  tudi atome niklja, ki v kristalni strukturi zasedajo mesta bakrovih atomov [8, str. 107].

V ternarnih zlitinah z masnim deležem aluminija manjšim od približno 13,5 % se pojavlja tudi intermetalna spojina NiAl, ki ima urejeno telesno centrirano kubično strukturo tipa CsCl [9, str. 156] s supermrežo tipa B2 [8, str. 99]. V podevtektoidnih zlitinah se začne izločati že pred evtektoidno reakcijo, v nadevtektoidnih pa šele po njej. Nikelj učinkovito zavira difuzijo aluminija in bakra. Zato je faza  $\beta$  stabilnejša in je z dovolj hitrim ohlajanjem mogoče preprečiti evtektoidni razpad ter doseči martenzitno transfor-



Slika 5: Fazni diagram Cu-Al-Ni, vertikalni prerez pri masnem deležu Ni 3 %; narisan po [20]

macijo. Pri vsebnostih aluminija nad 11 % faza  $\beta$  med ohlajanjem pred martenzitno transformacijo dobi urejeno strukturo – se transformira v urejeno metastabilno fazo  $\beta_1$  s supermrežo tipa  $DO_3$ . V tem primeru ima urejeno strukturo tudi martenzit, ki iz nje nastane. Pri koncentracijah Al med 11 % in 13 % nastaja pretežno martenzit  $\beta_1'$ , ki ima monoklinsko strukturo  $18R_1$ . Pri koncentracijah aluminija višjih od 13 % prevladuje martenzit  $\gamma_1'$  z ortorombično strukturo tipa 2H. Če je element med transformacijo obremenjen z mehansko napetostjo, pa lahko nastajajo tudi druge vrste martenzita [10].

Z izbiro kemične sestave, zlasti vsebnosti aluminija, lahko vplivamo na temperature martenzitne transformacije, ki se z naraščajočim masnim deležem aluminija hitro linearno znižujejo. Tako ima npr. zlitina s 4 % Ni in 13,6 % Al temperaturi  $A_f \cong 60$  °C in  $M_f \cong 20$  °C, pri 14 % Al pa  $A_f \cong 10$  °C in  $M_f \cong -30$  °C [1, str. 129]. Razen tega se z naraščajočo vsebnostjo aluminija povečujeta nagnjenost k izločanju nizko-temperaturne faze  $\gamma_2$  in krhkost zlitine. Z naraščajočo vsebnostjo niklja narašča krhkost zlitine, obenem pa se eutektoidna točka pomika k višjim temperaturam in večjim koncentracijam aluminija. Zato je za doseganje maksimalnih reverzibilnih deformacij optimalna kemična sestava spominskih zlitin Cu-Al-Ni pri masnem deležu od 3 % do 4,5 % Ni in približno 14 % Al [8, str. 98].

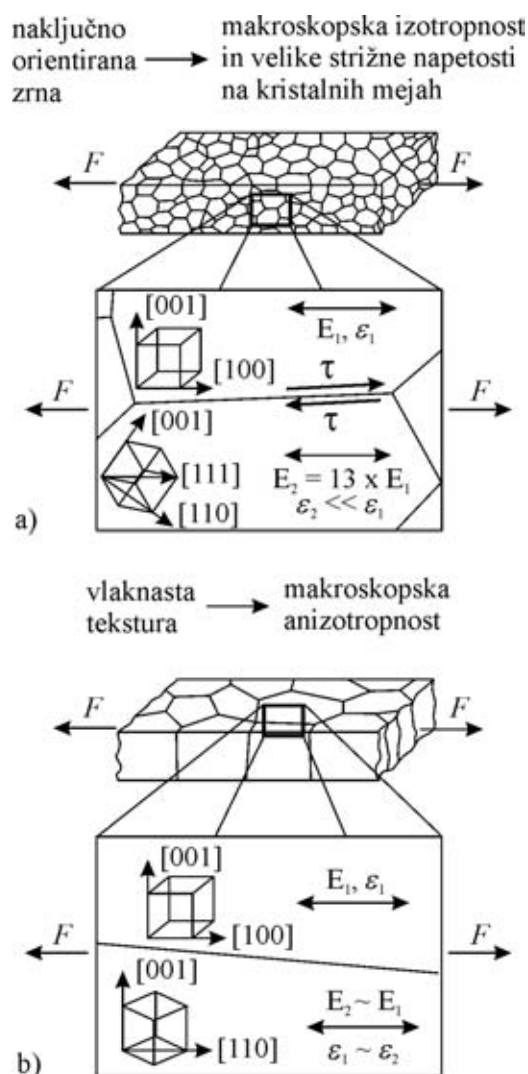
Prvi pogoj za zagotavljanje spominskih lastnosti je martenzitna transformacija. Čeprav nikelj zavira difuzijo, je potrebno podhladitev avstenita v večini primerov mogoče doseči šele s toplotno obdelavo, sestavljeno iz žarjenja v temperaturnem območju stabilnosti faze  $\beta_1$  (navadno pri temperaturah okrog 800 °C) in gašenja v vodi. To toplotno obdelavo navadno imenujemo betatizacija in beta-gašenje.

Monokristali Cu-Al-Ni imajo veliko boljše funkcionalne lastnosti od polikristalnih zlitin. Tako je npr. pri monokristalih mogoča izjemno velika superelastična (SE) deformacija: najprej napetostno inducirana transformacija avstenita  $\beta_1$  v martenzit  $\beta_1'$  omogoči deformacijo do okoli 8 % pri skoraj konstantni napetosti manjši od 400 MPa, s povečanjem napetosti, ki povzroči spremembo strukture martenzita iz  $\beta_1'$  v  $\alpha_1'$ , pa je mogoče SE-deformacijo povečati do približno 18 % [4, str. 34 in 35]. Po drugi strani pa je pri polikristalnih zlitinah reverzibilna deformacija pri SME le do okoli 4 %, pri TWSME pa še manj, kar je tudi ena od najpomembnejših slabosti polikristalnih zlitin. Tako majhne reverzibilne deformacije pri spominskem efektu so posledica interkristalnega loma že pri nizkih povprečnih napetostih.

Vzroki so predvsem velika elastična anizotropnost (modul  $E$  je v smereh  $\langle 111 \rangle$  kar 13-krat večji kot v smereh  $\langle 001 \rangle$  [11, str. 64]) in posledično velika

odvisnost transformacijske deformacije od orientacije kristalov, velika kristalna zrna in segregacije na mejah zrn. Prvi trije vzroki povzročajo velike koncentracije napetosti na kristalnih mejah, četrti pa oslabi meje same [1, str. 134].

Navadni postopek izdelave polizdelkov manjšega prereza iz zlitin Cu-Al-Ni je ulivanje v kokile in vroče iztiskovanje. Tako ni mogoče preprečiti niti naključne orientacije kristalnih zrn niti grobe zrnatosti. Hladno preoblikovanje in rekristalizacija nista mogoči, saj nastane interkristalni lom že v območju psevdoplastične deformacije, še preden se začne prava plastična deformacija.



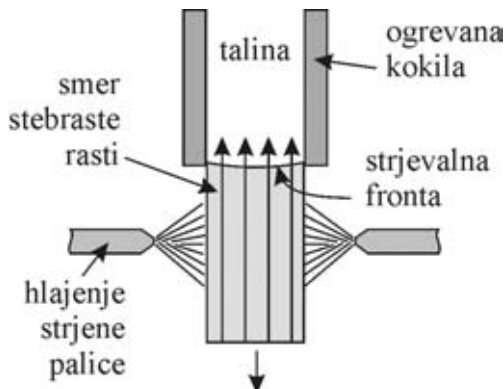
**Slika 6:** Mikrostrukture hitro strjenih trakov: a) večplastna mikrostruktura z naključno orientiranimi kristalnimi zrni. Sosednja zrna lahko imajo v smeri delovanja sile močno različne mehanske lastnosti, kar povzroči velike strižne napetosti na mejah in interkristalni lom že pri majhnih obremenitvah in deformacijah. b) Enoplastni trakovi z usmerjenimi stebastimi kristalnimi zrni imajo trakasto teksturo. Mehanske lastnosti sosednjih zrn v smeri delovanja sile so zelo podobne, zato so strižne napetosti na mejah manjše in trakovi prenesejo večje obremenitve in deformacije; narisano po [15].

Trdnost kristalnih mej se poveča, če na mejah preprečimo segregacijo plinov, predvsem kisika in drugih elementov. Segregacijo plinov najlaže preprečimo z litjem v vakuumu in s toplotnimi obdelavami v vakuumu ali zaščitni atmosferi, segregacijo drugih nečistoč pa omejimo z uporabo čistih komponent.

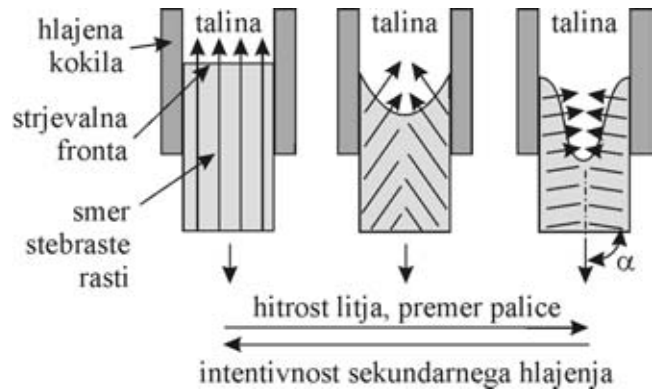
Napetosti na kristalnih mejah, ki jih povzroči deformacija, zmanjšamo, če zagotovimo, da bodo imela sosednja kristalna zrna v smeri deformacije približno enake module elastičnosti. Ker je modul elastičnosti pri zlitinah Cu-Al-Ni izjemno močno odvisen od smeri v kristalni mreži, je to mogoče doseči le z usmerjenim strjevanjem, ki zagotovi vlaknasto teksturo.

S postopki hitrega strjevanja, kakršen je npr. litje na vrteče kolo (*melt spinning*), lahko, če so uliti trakovi dovolj tanki, dosežemo enoplastno stebrasto mikrostrukturo z vlaknasto teksturo [12, str. 250], ki jo [13] imenujemo Eucken-Hirscheva tekstura. Kristalna zrna imajo v smeri vzdolžne osi trakov kristalografske smeri [100] ali [110] [13, 12, str. 256], **slika 6**. Čeprav se tudi trakovi z enoplastno stebrasto strukturo in Eucken-Hirschevo teksturo pri nateznem preizkusu trgajo že v območju psevdoplastične deformacije martenzita [12], je velikost reverzibilne deformacije trakov Cu-14Al-4Ni pri SME do 6,5 % [14]. O hitrem strjevanju govorimo, kadar je hitrost ohlajanja med strjevanjem najmanj  $10^3$  K/s. Že zaradi tega je debelina trakov močno omejena. Zahteva po enoplastni stebrasti strukturi še dodatno omeji dosegljivo debelino na največ nekaj deset mikrometrov [15].

Usmerjeno rast kristalnih zrn v vzdolžni smeri palice so pri zlitini Cu-Al-Ni dosegli le z Ohnovim postopkom kontinuirnega litja žice premera 2 mm [16]. Ohnov postopek dopušča le majhne hitrosti litja, saj poteka strjevanje na izstopu iz ogrevane kokile, ki ima temperaturo višjo od tališča zlitine (**slika 7**). Kadar želimo doseči vzporedno rast kristalnih zrn, je poleg hitrosti litja močno omejen tudi premer palice. Če je prevelik, je namreč nemogoče doseči po celem prerezu dovolj enakomerno odvajanje toplote v



**Slika 7:** Ohnov postopek kontinuirnega litja



**Slika 8:** Vpliv hitrosti kontinuirnega litja, intenzivnosti sekundarnega hlajenja in premera palice na obliko strjevalne fronte in na smer rasti stebrastih kristalnih zrn

vzdolžni smeri palice ne glede na hitrost litja in ne glede na intenzivnost sekundarnega hlajenja. Enako velja tudi za druge postopke kontinuirnega litja, kjer poteka strjevanje v hlajeni kokili. Tako naraščajoča hitrost litja kakor tudi premer palice povečujeta delež toplote, ki se s področja strjevanja odvaja v radialni smeri, zato dobi strjevalna fronta lijakasto obliko, stebrasta kristalna zrna pa so vse bolj radialno usmerjena, **slika 8**.

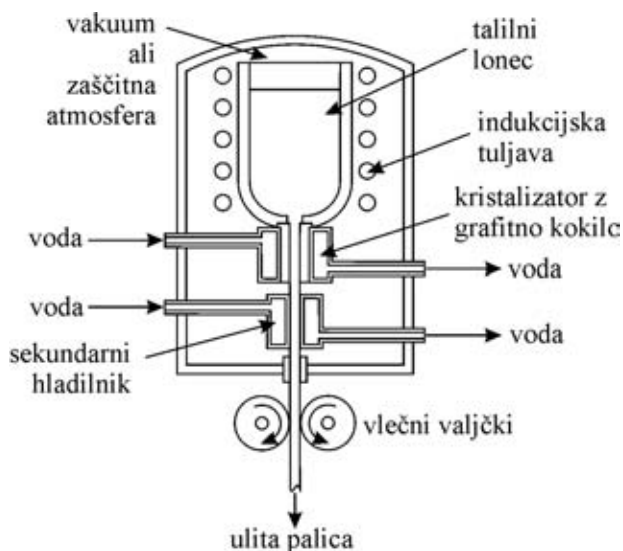
Če med ohlajanjem nastane izločanje stabilnih nizekotemperaturnih faz, postanejo zlitine Cu-Al-Ni izjemno krhke. Relativno majhna toplotna prevodnost, med  $30 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$  in  $75 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$  [17], ki ne dosega niti polovice toplotne prevodnosti bakra, pa otežuje preprečevanje izločanja stabilnih nizekotemperaturnih faz ter doseganje aksialno usmerjene rasti zrn. Morda je prav to razlog, da v literaturi nismo našli poročil o kontinuirnem litju spominskih zlitin Cu-Al-Ni. Izjema so le prispevki o litju tankih trakov s postopki, temelječimi na hitrem strjevanju, in en sam prispevek o litju po Ohnovem postopku [16]. To pa je, kljub pričakovanim težavam, presenetljivo, saj bi kontinuirno litje lahko precej poenostavilo proizvodnjo paličastih polizdelkov in ob ustrezni mikrostrukturi omogočilo tudi izboljšanje njihovih funkcionalnih lastnosti.

## 2 POIZKUSI

### 2.1 Naprava za kontinuirno litje

Eksperimentalno litje spominske zlitine Cu-Al-Ni je bilo izvedeno z napravo za vertikalno kontinuirno litje (Technica Guss, danes SMS Meer, Demag Technica), ki je priključena na vakuumsko srednjefrekvenčno (4 kHz, 60 kW) indukcijsko peč (Leybold Hereaus, danes ALD). Obe napravi se nahajata v Laboratoriju za materiale na Fakulteti za strojništvo Univerze v Mariboru.

Vakuumska talilna peč in laboratorijska naprava za kontinuirno litje sta konstruirani tako, da je mogoče



**Slika 9:** Eksperimentalna naprava za vertikalno kontinuirno litje z vakuumsko indukcijsko talilno pečjo

talilno peč uporabljati samostojno ali pa z napravo za kontinuirno litje. Naprava za kontinuirno litje se namesti pod peč namesto dna vakuumske komore peči. Kontinuirno litje poteka neposredno iz talilnega lonca. Volumen talilnega lonca je okrog 3 L, pri čemer je minimalni potrební volumen vložka le okoli 1,5 L. Zato je naprava izredno primerna za eksperimentalno kontinuirno litje, za pilotske serije in za drage zlitine.

Najvišja temperatura taline je 2000 °C. Brez naprave za kontinuirno litje je v peči mogoče doseči vakuum do  $10^{-2}$  mbar, če je priključena naprava za kontinuirno litje, je mogoče vzdrževati vakuum do  $5 \cdot 10^{-1}$  mbar. Celoten proces, od začetka taljenja do popolne strditve kontinuirno lite palice, je mogoče izvesti v vakuumu ali zaščitni atmosferi. Palice okroglega prereza lahko imajo premer do  $d_{\max} = 30$  mm, ploščate palice pa prereze do 10 mm × 100 mm. Kokila je bakrena ali grafitna. V obeh primerih lahko ima še dodatni keramični vložek (npr. iz BN). Z izbiro keramike in dimenzij dodatnega vložka je mogoče vplivati na toplotno prevodnost in tribološke lastnosti kokile.

Naprava omogoča različne načine vlečenja: ciklično, s povratnim sunkom ali brez, brez postankov, z enim ali z dvema postankoma, kontinuirno vlečenje s

konstantno hitrostjo in kontinuirno vlečenje s ciklično spreminjajočo se hitrostjo. Krivuljo hitrosti vleka v odvisnosti od časa je mogoče programirati. Shematično je naprava prikazana na **sliki 9**.

## 2.2 Izbira kemične sestave zlitine

Za prvi poizkus kontinuirnega litja zlitin Cu-Al-Ni smo izbrali zlitino z masnim deležem Al 13 % in Ni 4 %. Ker ni bilo na voljo podatkov o livnosti tovrstnih zlitin z izbranim postopkom, smo izbrali kemično sestavo, ki naj bi na osnovi faznega diagrama in naših izkušenj z zlitinami Cu-Al-Ni [15] zagotavljala največjo verjetnost uspešnega litja. Vsebnost 13 % Al pomeni skoraj natančno eutektoidno sestavo, s tem pa se izognemo nevarnosti predevtektoidnega izločanja stabilnih nizkotemperaturnih faz, kar pomeni, da je mogoče doseči vsaj pretežno martenzitno mikrostrukturo z manjšimi hitrostmi ohlajanja kakor pri drugačnih vsebnostih aluminija. Tudi relativno visoka vsebnost niklja je bila izbrana z istim namenom. Cilj je bil že v litem stanju doseči martenzitno strukturo in s tem povečati varnost proti pretrganju ulitka, saj je martenzit veliko manj krhek kot stabilne nizkotemperaturne faze.

Zlitina je bila izdelana iz industrijsko čistih kovin s pretaljevanjem v vakuumu ter odlita v kokilo. Kokilni ulitek je bil očiščen in uporabljen kot vložek za kontinuirno litje.

## 2.3 Izbira kokile, premera palice in parametrov litja

Da bi povečali verjetnost uspešnega začetka litja, smo izbrali grafitno kokilo in grafitni sekundarni hladilnik. Po naših izkušnjah so namreč grafitne kokile bolj »tolerantne«, če izbrani parametri niso optimalni. Z istim namenom sta bila izbrana tudi majhna začetna hitrost litja in relativno velik (za našo napravo) premer palice. Temperatura taline je bila izbrana na osnovi likvidusne temperature zlitine, predhodno ugotovljene z DSC-analizo. Med eksperimentom smo postopno povečevali dolžino livnega koraka in skrajševali čas mirovanja med koraki. Uporabljene kombinacije livnih parametrov so podane v **tabeli 1**.

**Tabela 1:** Parametri litja

Parametri	P1	P2	P3	P4	P5
Temperatura litja / °C	1230	1230	1230	1230	1230
Premer palice / mm	16	16	16	16	16
Livni korak / mm	2	3	4	5	5
Postanek 1 / s	0,3	0,3	0,2	0,2	0,1
Povratni sunek / mm	0	0	0	0	0
Postanek 2 / s	0	0	0	0	0
Povprečna hitrost litja / (mm/min)	255	335	470	510	625
Pretok hladilne vode / (L/min)	20	20	20	20	20

## 2.4 Preiskave ulitih palic

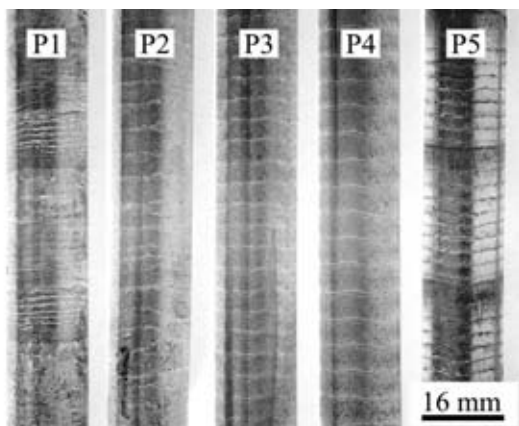
Površine ulitih palic so bile najprej pregledane makroskopsko. Nato so bili odvzeti vzorci za pripravo metalografskih obrusov vzdolžnih in prečnih prerezov palic. Metalografske preiskave so obsegale makrofotografiranje celih obrusov in preiskave s svetlobnim mikroskopom.

## 3 REZULTATI IN DISKUSIJA

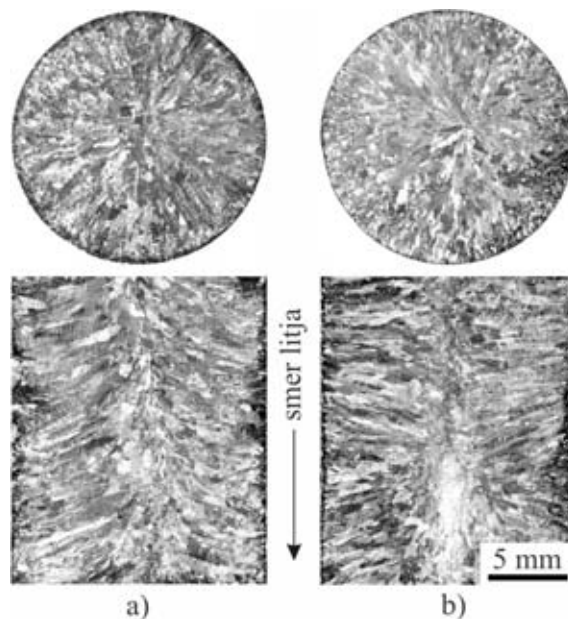
Izrazito najbolj kritična točka kontinuirnega litja, ne samo pri eksperimentalnem litju, temveč tudi v industrijski praksi, je njegov začetek. Najpogostejši težavi sta, da slepe palice sploh ni mogoče premakniti ali pa se ulita palica po nekaj korakih pretrga. Eksperimentalno kontinuirno litje je uspešno, če je dolžina ulite palice nekaj metrov [18]. Pri startu se je slepa palica premaknila mehko, brez sunka, in litje je do konca, dokler ni zmanjkalo taline, potekalo brez težav. S tega stališča je bil eksperiment uspešen.

Palice, ulite pri različnih parametrih litja, so prikazane na **sliki 10**. Površina palice je bila pri začetnih parametrih (P1) neenakomerna. Čeprav je bila za začetek poizkusa izbrana dokaj majhna hitrost litja z namenom, da se med posameznimi potegi izoblikuje dovolj debela strjena plast, da bo zanesljivo preprečila trganje palice, je videti, kot da se nekatera znamenja združitve nadaljujejo v razpoke. S povečevanjem hitrosti litja je postajala površina palic do parametrov P4 vse bolj gladka in enakomerna, kar je pomembno za nadaljnjo predelavo palic. Nadaljnje povečanje hitrosti litja (parametri P5) je povzročilo ponovno poslabšanje kakovosti površine. Znamenja združitve so spet postala globlja, razdalje med njimi pa neenakomerne.

Makrofotografije obrusov (**slika 11**) prikazujejo zgradbo, značilno za kontinuirno lite palice podobnih premerov. Ob površini palice je plast drobnih, enakoosnih zrn, sledijo dolga, proti jedru prereza usmerjena



Slika 10: Površine kontinuirno litih palic Cu-13Al-4Ni



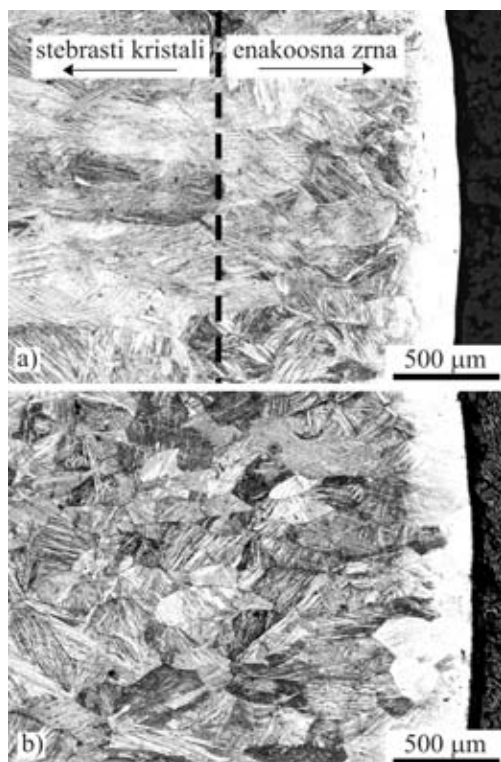
Slika 11: Prečni in vzdolžni prerez palic, makrofotografije: a) palica, ulita z livnimi parametri P1; b) palica, ulita z livnimi parametri P5.

stebrasta zrna in v jedru prereza ponovno enakoosna zrna. Vpliv hitrosti litja je na makroposnetkih najbolj opazen pri stebrastih kristalnih zrnih: z naraščajočo hitrostjo litja postajajo vse bolj ozka, spreminja pa se tudi njihova orientacija.

Pri najmanjši povprečni hitrosti litja (parametri P1) oklepajo stebrasta zrna z vzdolžno osjo palice kot  $\alpha \approx 60^\circ$ , z naraščanjem hitrosti litja, pri parametrih P2 do P4, se kot  $\alpha$  večja. Medtem ko je pri parametrih P1 do P4 kot  $\alpha$  v posamezni palici skoraj konstanten (**slika 11a**, vzdolžni prerez), se v palici P5 v livnem koraku močno spreminja. Povprečna velikost je okoli  $90^\circ$  (**11b**, vzdolžni prerez). Dokaj velik kot med vzdolžno osjo palice in stebrastimi kristali je že pri majhni hitrosti litja (P1) posledica sekundarnega hladilnika, po konstrukciji podobnega kristalizatorju. Ker ni neposrednega stika palice s hladilnim sredstvom, odvaja relativno malo toplote. Posledično je temperaturni gradient vzdolž palice majhen in večina toplote se s področja kristalizacije odvede skozi stene kokile.

Preiskave pri nekoliko večjih povečavah s svetlobnim mikroskopom skladno s pričakovanji potrjujejo, da se z naraščajočo povprečno hitrostjo litja velikost enakoosnih kristalnih zrn zmanjšuje, debelina plasti enakoosnih zrn ob površini palic pa narašča. S **slike 12a** je razvidno, da se je pri parametrih P1 začela usmerjena stebrasta rast že na globini okoli 1 mm, medtem ko so pri parametrih P5 v globini okoli 2,5 mm, do katere segata sliki, še vedno le enakoosna zrna, **slika 12b**. Tudi pri najmanjši povprečni hitrosti litja je hitrost ohlajanja zadoščala za martenzitno

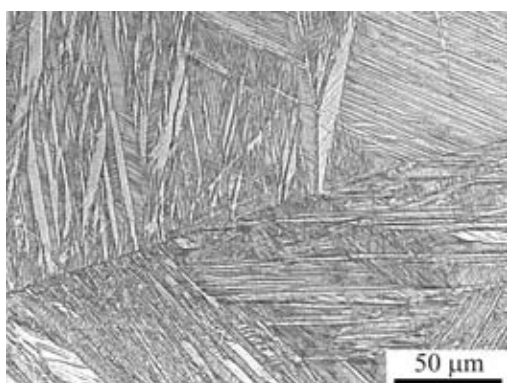




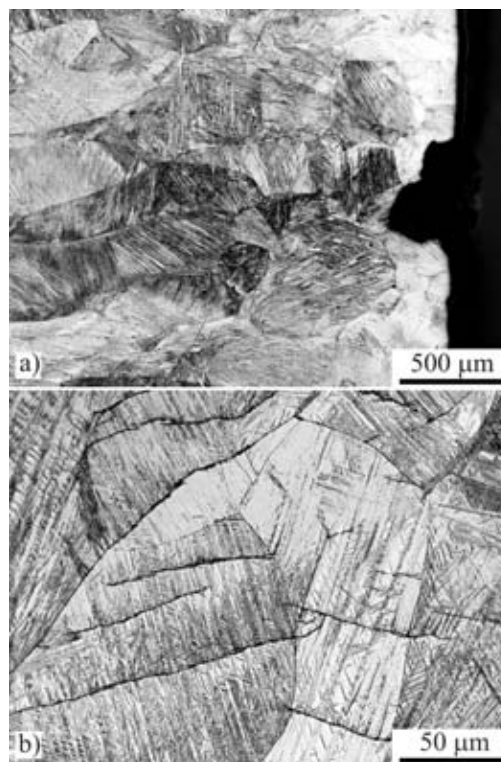
**Slika 12:** a) Usmerjena rast stebrastih kristalnih zrn se je pri livnih parametrih P1 začela na globini okrog 1 mm; prečni prerez, fotografirano pri 50-kratni povečavi. b) Pri livnih parametrih P5 je plast enakoosnih, naključno orientiranih zrn debelejša od 2,5 mm; prečni prerez, fotografirano pri 50-kratni povečavi.

transformacijo tudi v jedru prereza, **slika 13**. To dokazuje, da imajo vse palice, tudi tiste, ulite z najmanjšo hitrostjo litja, že v litem stanju sposobnost oblikovnega spomina.

Opazovanje vzdolžnih prereзов je pokazalo, da so palice P1, ki so ulite z najmanjšo hitrostjo litja, praktično brez razpok. Čeprav se je pri makroskopskem pregledu palice P1 zdelo, da se mnoga znamenja združitve nadaljujejo v razpoke, preiskave z mikroskopom tega niso potrdile. Večina znamenj združitve, tudi globokih, in površinske poškodbe se praviloma ne



**Slika 13:** Martenzitna mikrostruktura v jedru prereza palice, ulite s parametri P1; prečni prerez, fotografirano pri 500-kratni povečavi.



**Slika 14:** a) V palicah, ulitih z livnimi parametri P1, se niti globoka znamenja združitve praviloma ne nadaljujejo v razpoke; vzdolžni prerez, fotografirano pri 50-kratni povečavi; b) razpoke v jedru prereza palice, ulite s parametri P4; vzdolžni prerez, fotografirano pri 500-kratni povečavi.

nadaljujejo v razpoko, **slika 14a**. Z večanjem hitrosti litja sta se povečala tako število razpok kakor njihova dolžina.

Pri parametrih P4 posamezne razpoke že segajo do jedra prereza, **slika 14b**. Menimo pa, da pogostosti in dolžine razpok ne smemo neposredno povezati s povprečno hitrostjo litja. Pomemben vpliv ima namreč način, kako je bilo povečanje hitrosti doseženo: v našem primeru ne samo z daljšanjem koraka, temveč tudi s krajšanjem časa mirovanja med livnimi koraki. Prav zadnje pa ob konstantnih parametrih delovanja hladilnih sistemov prej ali slej povzroči, da med mirovanjem ne more več zrasti dovolj debela in trdna skorja, da bi prenesla poteg brez poškodb.

#### 4 SKLEP

Izvedeno je bilo eksperimentalno kontinuirno litje zlitine Cu-13Al-4Ni. Uporabljena je bila grafitna koka premera 16 mm, vstavljena v bakren vodni hladilnik. Variabilni parametri so bili: dolžina livnega koraka (od 2 mm do 5 mm), čas mirovanja med livnimi koraki (od 0,3 s do 0,1 s) in povprečna hitrost litja, ki smo jo z daljšanjem koraka litja in s skrajševanjem časa mirovanja postopno povečevali v območju med 255 mm/min in 625 mm/min.

Velikosti, oblike in usmerjenost kristalnih zrn v ulitih palicah so značilne za kontinuirno lite palice podobnih premerov. S svetlobnim mikroskopom je mikrostruktura videti popolnoma martenzitna tudi pri palici, uliti z najmanjšo hitrostjo. Preiskave vzdolžnih prerezov palic nakazujejo povezavo pogostosti in globine razpok s hitrostjo litja. Menimo pa, vzrok za povečevanje pogostosti ni povečevanje hitrosti litja samo po sebi, temveč način povečevanja hitrosti – skrajševanje časa mirovanja med koraki, zaradi česar strjujoča se zlitina med posameznimi potegi ni več dosegla zadostne trdnosti.

Eksperiment lahko ocenjujemo kot uspešen, saj smo brez zastojev odlili vso razpoložljivo talino, palica nima lunckerjev ali poroznosti, pri vseh kombinacijah livnih parametrov smo dosegli martenzitno strukturo, pri srednjih hitrostih litja pa je tudi površina gladka in enakomerna.

Seveda pa ne moremo biti povsem zadovoljni, ker glede na prisotnost razpok, orientacijo transkristalov in prisotnost velikega deleža enakoosnih kristalnih zrn (ker so le-ta naključno orientirana) ne moremo pričakovati optimalnih mehanskih in funkcionalnih lastnosti palic. Prav tako svetlobna mikroskopija ne zadošča, da bi lahko popolnoma izključili prisotnost ravnotežnih nizekotemperaturnih faz, ki, če so prisotne, dodatno poslabšajo tako mehanske kakor tudi funkcionalne lastnosti.

Toda kljub temu so rezultati spodbudni, saj so bili doseženi s parametri, ki so bili izbrani predvsem z namenom poizkus najprej zanesljivo začeti, nato pa izpeljati do konca. Zato verjamemo, da bo z nadaljnjimi raziskavami mogoče doseči še znaten napredek.

## 5 LITERATURA

- [1] S. Myazaki, Developmant and characterisation of shape memory alloys. V: M. Freemond, S. Myazaki (urednika), Shape Memory Alloys, CISM courses and lectures No. 351, International centre for mechanical sciences, Springer-Verlag, Wien, New York, 1996
- [2] K. Uchino, Shape memory ceramics. V: K. Otsuka, C.M. Wayman (urednika), Shape memory materials, Cambridge university press, Cambridge, 1998
- [3] T. Maki, Ferrous shape memory alloys. V: K. Otsuka, C. M. Wayman (urednika), Shape memory materials, Cambridge university press, Cambridge, 1998
- [4] K. Otsuka, C. M. Wayman, Mechanism of shape memory effect and superelasticity. V: K. Otsuka, C. M. Wayman (urednika), Shape memory materials, Cambridge university press, Cambridge, 1998
- [5] W. Huang, *Materials and Design*, 23 (2002), 11–19
- [6] H. Sherrgell, A. C. Kneissl, *Acta Materialia*, 50 (2002), 327–341
- [7] M. Čolić, R. Rudolf, D. Stamenković, I. Anžel, D. Vučević, M. Jenko, V. Lazić, G. Lojen, *Acta biomaterialia*, 6 (2010) 1, 308–317
- [8] T. Tadaki, Cu-based shape memory alloys. V: K. Otsuka, C. M. Wayman (urednika), Shape memory materials, Cambridge university press, Cambridge, 1998
- [9] R. E. Smallman, Modern Physical Metallurgy, 3. Edition, Butterworths & Co., London, Boston 1980
- [10] K. Otsuka, H. Sakamoto, K. Shimizu, *Acta Metallurgica*, 27 (1979), 585; Povzeto po [1]
- [11] P. Donner, Die Herstellung von Bändern und Drähten aus Legierungen mit Formgedächtnis, Fortschritt-Berichte VDI, Reihe 5, Nr. 259, VDI Verlag, 1992
- [12] S. Eucken, Pogress in Shape Memory alloys, DGM Informationsgesellschaft mbH, 1992
- [13] K. Bhattacharya, R. V. Kohn, *Acta Materialia*, 44 (1996) 2, 529–542
- [14] S. Eucken, J. Hirsch, *Mat. Sci. Forum*, 56–58 (1990), 487; Povzeto po [13]
- [15] G. Lojen, I. Anžel, A. C. Kneissl, E. Unterweger, B. Kosec, M. Bizjak, *Journal of Materials Processing Technology*, 162/163 (2005), 220–229
- [16] G. Motoyasu, M. Kaneko, H. Soda, A. Mclean, *Metallurgical and materials transactions A*, 32a (2001), 585–593
- [17] J. Van Humbeck, R. Stalmans: Characteristics of shape memory alloys. V: K. Otsuka, C. M. Wayman (urednika), Shape memory materials, Cambridge university press, Cambridge, 1998
- [18] F. Zupanič, G. Lojen, M. Brunčko, N. Rozman, I. Anžel, *Livarski vestnik*, 55 (2008) 3, 141–153
- [19] G. Lojen, A. C. Kneissl, I. Anžel, *IRT 3000*, 2 (2007) 12, 81–86.
- [20] D. P. Dunne, N. F. Kennon, *Metals Forum*, 4 (1981) 3, 176–183, povzeto po [8, slika 4.2, str. 99]