

UNIVERZITET U BEOGRADU
TEHNIČKI FAKULTET U BORU

Zdenka S. Stanojević Šimšić

**ISPITIVANJE FAZNIH RAVNOTEŽA I
TERNODINAMIČKA ANALIZA LEGURA
SA EFEKTOM PAMĆENJA OBLIKA U
SISTEMIMA Cu-Al-Ag I Cu-Al-Au**

Doktorska disertacija

BOR, 2016.

UNIVERSITY OF BELGRADE
TECHNICAL FACULTY IN BOR

Zdenka S. Stanojević Šimšić

**INVESTIGATION OF PHASE EQUILIBRIA
AND THERMODYNAMIC ANALYSIS OF
SHAPE MEMORY ALLOYS IN Cu-Al-Ag
AND Cu-Al-Au SYSTEMS**

Doctoral dissertation

BOR, 2016.

Komisija za pregled i odbranu:

Mentor: Redovni profesor, dr Dragana Živković,
Univerzitet u Beogradu, Tehnički fakultet u Boru

Članovi komisije: Vanredni profesor, dr Dragan Manasijević,
Univerzitet u Beogradu, Tehnički fakultet u Boru

Naučni savetnik, dr Ana Kostov,
Institut za rudarstvo i metalurgiju Bor

Datum odbrane:

Izrada doktorskę disertacije je izvršena u Institutu za rudarstvo i metalurgiju u Boru, na Tehničkom fakultetu u Boru i na Metalurškom fakultetu u Sisku uz finansijsku podršku Instituta za rudarstvo i metalurgiju u Boru. Poštovanim profesorima, asistentima i kolegama iz pomenutih institucija se zahvaljujem na posvećenom vremenu i stručnoj pomoći.

Temu disertacije je predložila i radom rukovođila prof. dr. Dragana Živković, pružajući mi svestranu pomoć i razumevanje tokom rada na čemu joj izražavam zahvalnost i duboko poštovanje. Svoju zahvalnost izražavam i prof. dr. Draganu Manasijeviću i naučnom savetniku dr. Ani Kostov na nesebičnoj stručnoj pomoći tokom izrade disertacije, kao i doc. dr Tamari Holjevac Grgurić na pomoći tokom izrade eksperimentalnog dela rada.

Posebnu zahvalnost izražavam članovima moje porodice na podršci, strpljenju i razumevanju.

ISPITIVANJE FAZNIH RAVNOTEŽA I TERMODINAMIČKA ANALIZA LEGURA SA EFEKTOM PAMĆENJA OBLIKA U SISTEMIMA Cu-Al-Ag I Cu-Al-Au

Izvod

U doktorskoj disertaciji su predstavljeni rezultati ispitivanja faznih ravnoteža i termodinamičke analize legura sa efektom pamćenja oblika u sistemima Cu-Al-Ag i Cu-Al-Au.

Eksperimentalni deo rada obuhvatio je ispitivanja odabranih legura iz navedenih sistema primenom metoda termijske (DTA) i strukturne analize (optičke mikroskopije i SEM-EDS), na osnovu čega su utvrđene temperature faznih transformacija, strukturne karakteristike i fazni sastav ispitivanih legura.

Analitički deo rada izvršen je primenom CALPHAD metode uz korišćenje termodinamičkog softvera Pandat ver. 8.1, a proračun odgovarajućih ravnotežnih faznih dijagrama urađen je na osnovu optimiziranih termodinamičkih parametara za sastavne binarne sisteme i termodinamičkih parametara eksperimentalno dobijenih u ovom radu.

U poređnom analizom dobijenih eksperimentalnih rezultata i proračuna na osnovu raspoloživih polaznih termodinamičkih podataka, određeni su fazni dijagrami odabranih izotermalnih i vertikalnih preseka u ispitivanim sistemima, kao i odgovarajuće invarijantne reakcije.

U okviru dodatne karakterizacije izvršeno je i merenje tvrdoće, mikrotvrdoće i električne provodljivosti legura ispitivanih Cu-Al-Ag i Cu-Al-Au ternarnih sistema.

Ključne reči: Cu-Al-Ag sistem, Cu-Al-Au sistem, legure sa efektom pamćenja oblika, fazne ravnoteže, termodinamička analiza, CALPHAD metoda, karakterizacija.

Naučna oblast: Tehničko-tehnološke nauke

Uža naučna oblast: Metalurško inženjerstvo

UDK broj: 669.2/.8:669.017.11(043.3)

INVESTIGATION OF PHASE EQUILIBRIA AND THERMODYNAMIC ANALYSIS OF SHAPE MEMORY ALLOYS IN Cu-Al-Ag AND Cu-Al-Au SYSTEMS

Abstract

The results of investigation of phase equilibria and thermodynamic analysis of shape memory alloys in Cu-Al-Ag and Cu-Al-Au ternary systems are presented in this doctoral thesis.

Experimental work included methods of thermal (DTA) and structural analysis (light optical microscopy and SEM-EDS), of the selected alloys from these systems which had enabled determination of the temperatures of phase transformations, structural characteristics and phase compositions of the investigated alloys.

The analytical part of the work was carried out according to CALPHAD method using thermodynamic software Pandat ver. 8.1 and calculation of the corresponding phase diagrams was done using optimized thermodynamic parameters of the constituent binary systems and thermodynamic parameters experimentally determined in this thesis. Phase diagrams of the selected isothermal and vertical sections in investigated systems as well as corresponding invariant reactions were determined by comparative analysis of the obtained experimental results and calculations based on available thermodynamic data.

As additional characterization of investigated alloys of Cu-Al-Ag and Cu-Al-Au systems, hardness, microhardness and electrical conductivity were determined too.

Key words: Cu-Al-Ag system, Cu-Al-Au system, shape memory alloys, phase equilibria, thermodynamic analysis, CALPHAD method characterization

Scientific field: Technical and technological sciences

Specific scientific field: Metallurgical engineering

UDK number: 669.2/.8:669.017.11(043.3)

SADRŽAJ:

| | |
|---|----|
| 1. UVOD | 1 |
| 2. MATERIJALI SA EFEKTOM PAMĆENJA OBLIKA (SMA) | 3 |
| 2.1. Pregled istraživanja i razvoja legura sa efektom pamćenja oblika | 4 |
| 2.2. Teorijske osnove procesa pamćenja oblika | 5 |
| 3. PREGLED DOSADAŠNJIH ISTRAŽIVANJA Cu-Al-Ag, Cu-Al-Au TERNARNIH I KONSTITUTIVNIH BINARNIH SISTEMA | 7 |
| 3.1. Al-Cu binarni sistem | 7 |
| 3.1.1. Ispitivanje faznih ravnoteža | 7 |
| 3.1.2. Termodinamička ispitivanja | 9 |
| 3.1.3. Termodinamička optimizacija | 9 |
| 3.2. Al-Ag binarni sistem | 10 |
| 3.2.1. Ispitivanje faznih ravnoteža | 10 |
| 3.2.2. Termodinamička ispitivanja..... | 11 |
| 3.2.3. Termodinamička optimizacija | 12 |
| 3.3. Cu-Ag binarni sistem | 12 |
| 3.3.1. Ispitivanje faznih ravnoteža | 12 |
| 3.3.2. Termodinamička ispitivanja | 13 |
| 3.3.3. Termodinamička optimizacija | 14 |
| 3.4. Al-Au binarni sistem | 14 |
| 3.4.1. Ispitivanje faznih ravnoteža | 14 |
| 3.4.2. Termodinamička ispitivanja | 15 |
| 3.4.3. Termodinamička optimizacija | 16 |
| 3.5. Cu-Au binarni sistem | 16 |
| 3.5.1. Ispitivanje faznih ravnoteža | 16 |
| 3.5.2. Termodinamička ispitivanja..... | 19 |
| 3.5.3. Termodinamička optimizacija | 20 |
| 3.6. Cu-Al-Ag ternerni sistem | 20 |
| 3.6.1. Ispitivanje faznih ravnoteža..... | 20 |
| 3.6.2. Termodinamička ispitivanja | 22 |
| 3.6.3. Termodinamička optimizacija | 22 |

| | | |
|------------|--|----|
| 3.7. | Cu-Al-Au ternarni sistem | 22 |
| 3.7.1. | Ispitivanje faznih ravnoteža | 22 |
| 3.7.2. | Termodinamička ispitivanja..... | 26 |
| 4. | CILJ RADA | 27 |
| 5. | EKSPERIMENTALNI DEO | 28 |
| 5.1. | Materijal | 28 |
| 5.2. | Priprema uzoraka | 28 |
| 5.3. | Aparatura | 30 |
| 6. | TEORIJSKE OSNOVE KORIŠĆENIH METODA | 33 |
| 6.1. | CALPHAD metoda | 33 |
| 6.2. | Redlich-Kister-Muggianu metoda | 34 |
| 7. | REZULTATI I DISKUSIJA | 36 |
| 7.1. | Cu-Al-Ag TERNARNI SISTEM | 36 |
| 7.1.1. | Polazni podaci o ispitivanim legurama | 36 |
| 7.1.2. | Karakterizacija legura i ispitivanje mikrostrukture | 38 |
| 7.1.2.1. | Rezultati SEM-EDS analize | 38 |
| 7.1.2.2. | Rezultati optičke mikroskopije | 49 |
| 7.1.3. | Rezultati termijske analize | 55 |
| 7.1.4. | Proračun faznog dijagrama ternarnog Cu-Al-Ag sistema | 72 |
| 7.1.4.1 | Rezultati proračuna faznog dijagrama ternarnog Cu-Al-Ag sistema | 78 |
| 7.1.4.1.1. | Likvidus projekcija i nonvarijantne reakcije | 78 |
| 7.1.4.1.2. | Izotermalni presek | 81 |
| 7.1.4.1.3. | Vertikalni preseci | 82 |
| 7.1.5. | Rezultati merenja tvrdoće ternarnog sistema Cu-Al-Ag | 88 |
| 7.1.5.1. | Rezultati merenja tvrdoće u preseku sa 70 at.% Cu | 88 |
| 7.1.5.2. | Rezultati merenja tvrdoće u preseku sa 80 at.% Cu | 89 |
| 7.1.5.3. | Rezultati merenja tvrdoće u preseku sa 90 at.% Cu | 90 |
| 7.1.5.4. | Rezultati merenja tvrdoće preseka Cu:Ag=1:1 | 91 |
| 7.1.5.5. | Rezultati merenja tvrdoće preseka Cu:Al=1:1 | 92 |
| 7.1.6. | Rezultati merenja mikrotvrdoće ternarnog sistema Cu-Al-Ag | 93 |
| 7.1.7. | Rezultati merenja elektroprovodljivosti ternarnog sistema Cu-Al-Ag | 95 |

| | | |
|----------|--|-----|
| 7.1.7.1. | Rezultati merenja elektroprovodljivosti legura preseka sa 90 at.% Cu..... | 95 |
| 7.1.7.2. | Rezultati merenja elektroprovodljivosti legura preseka sa 80 at.% Cu | 96 |
| 7.1.7.3. | Rezultati merenja elektroprovodljivosti legura preseka sa 70 at.% Cu..... | 97 |
| 7.2. | Cu-Al-Au TERNARNI SISTEM | 99 |
| 7.2.1. | Polazni podaci o ispitivanim legurama | 99 |
| 7.2.2. | Karakterizacija legura i ispitivanje mikrostrukture | 100 |
| 7.2.2.1. | Rezultati SEM-EDS analize | 101 |
| 7.2.2.2. | Rezultati optičke mikroskopije | 112 |
| 7.2.3. | Rezultati termijske analize | 119 |
| 7.2.4. | Rezultati merenja tvrdoće ternernog sistema Cu-Al-Au | 135 |
| 7.2.4.1. | Rezultati merenja tvrdoće uzoraka za presek Al:Au=1:1 | 135 |
| 7.2.4.2. | Rezultati merenja tvrdoće uzoraka za presek Au:Cu=1:1 | 136 |
| 7.2.4.3. | Rezultati merenja tvrdoće uzoraka za presek Cu:Al=1:1 | 137 |
| 7.2.4.4. | Rezultati merenja tvrdoće uzoraka za presek Au=50 | 138 |
| 7.2.5. | Rezultati merenja mikrotvrdoće ternernog sistema Cu-Al-Au | 139 |
| 7.2.6. | Rezultati merenja elektroprovodljivosti ternarnog sistema Cu-Al-Au | 140 |
| 7.2.6.1. | Rezultati merenja elektroprovodljivosti legura preseka Al:Au=1:1 | 140 |
| 7.2.6.2. | Rezultati merenja elektroprovodljivosti legura preseka Au:Cu=1:1 | 142 |
| 7.2.6.3. | Rezultati merenja elektroprovodljivosti legura preseka Cu:Al=1:1 | 143 |
| 7.2.6.4. | Rezultati merenja elektroprovodljivosti legura preseka sa 50 at.% Au | 144 |
| 8. | ZAKLJUČAK | 146 |
| | APPENDIX | 149 |
| | LITERATURA | 152 |

Biografija

Radovi iz doktorske disertacije

Prilog 1

Prilog 2

Prilog 3

1. UVOD

Visok nivo tehničko - tehnološkog razvoja uslovljava sve veću potrebu za novim materijalima čije bi specijalne karakteristike ispunjavale sve složenije zahteve kako industrije, tako i drugih oblasti koje omogućavaju kvalitetan i zdrav način života ljudi danas. U ovu grupu materijala spadaju i legure sa efektom pamćenja oblika (engl. SMA –Shape Memory Alloys), koje pored sposobnosti pamćenja oblika i pseudoelastičnosti, poseduju čitav niz osobina koje ih čine pogodnim za primenu u elektronici, elektrotehnici, kosmičkim tehnologijama, bioinženjeringu, medicini, itd.

Zahvaljujući odgovarajućim osobinama, kao i nižoj ceni i jednostavnijem načinu proizvodnje u odnosu na leguresa efektom pamćenja oblika drugih sistema, legurena bazi bakra imaju sve veću praktičnu primenu. Pored već osvojenih tehnologija proizvodnje ovih legura, istraživanja na ovom polju se ubrzano nastavljaju tako da su fazni dijagrami dvokomponentnih, trokomponentnih i višekomponentnih sistema bakra i drugih metala, kao i termodinamika, strukturna analiza, ispitivanje mehaničkih i električnih osobina ovih materijala, još uvek u žiži interesovanja velikog broja istraživača.

U okviru pomenute grupe legura sa efektom pamćenja oblika na bazi bakra, legure sistema Cu-Al-Ag i Cu-Al-Au spadaju u još uvek nedovoljno istražene. One poseduju značajan broj osobina koje ih čine pogodnim za primenu u medicini, odnosno bioinženjeringu, elektronici, elektrotehnici, mašinstvu, zlatarstvu, itd.

Upravo efekat pamćenja oblika, pseudoelastičnost, biokompatibilnost, dobra otpornost na koroziju i zamornost materijala, te otpornost na savijanje, omogućavaju primenu Cu-Al-Ag i Cu-Al-Au legura na velikom broju proizvoda vezanih za medicinu, poput ortopedskih i dentalnih implantanata, proizvoda vezanih za kardiovaskularnu hirurgiju, hirurških instrumenata, itd.

Legure Cu-Al-Ag sistema se odlikuju i dobrom električnom i toplotnom provodljivošću, tako da se mogu koristiti i za izradu kontakta i lemova, kovanog novca, nakita i ukrasnih predmeta. Kod nekih legura Cu-Al-Au sistema javlja se promena boje u zavisnosti od izabranog sastava, odnosno strukture legure, čime se postiže obojenost od žute, preko crvenkaste boje do srebrnasto bele, pa ove legure, pored mogućnosti

primene u biomedicini, predstavljaju i odgovarajući materijal za izradu nakita i ukrasnih predmeta.

U okviru ispitivanja u ovom radu, u eksperimentalnom delu je izvršeno ispitivanje faznih ravnoteža legura ternarnih sistema Cu-Al-Ag i Cu-Al-Au primenom optičke mikroskopije (LOM), skenirajuće elektronske mikroskopije sa energetsom disperzionom spektroskopijom (SEM-EDS), diferencijalno termijske analize (DTA).

Na osnovu dobijenih eksperimentalnih rezultata i raspoloživih podataka iz literature izvršena je termodinamička optimizacija primenom CALPHAD metode i proračunati su karakteristični fazni dijagrami sistema i upoređeni sa eksperimentalnim rezultatima iz ovog rada.

Dodatnom karakterizacijom ispitivanih legura, primenom merenja tvrdoće, mikrotvrdoće i električne provodljivosti, definisane su i njihove mehaničke i električne karakteristike.

2. MATERIJALI SA EFEKTOM PAMĆENJA OBLIKA

Legure sa efektom pamćenja oblika, (engl. SMA –Shape Memory Alloys), podrazumevaju specijalne materijale koje karakterišu dve jedinstvene osobine- fenomen pamćenja oblika i pseudoelastičnost. Upravo ove karakteristike čine ove materijale aplikativnim i interesantnim za istraživanje već nekoliko decenija unazad imajući u vidu mogućnost njihove primene u tehnici, elektronici, energetici, medicini, bioinženjeringu, kosmičkoj tehnologiji, itd.

Legure sa efektom pamćenja oblika pripadaju grupi savremenih materijala poznatih pod nazivom ‘pametni materijali’. Za ove materijale je karakteristično da reaguju na uticaj okoline, odnosno, u zavisnosti od promene spoljnih uslova, dolazi do promene osobina materijala (mehaničkih, električnih, strukturnih) [1]. Promena temperature predstavlja taj spoljašnji faktor pod čijim uticajem dolazi do strukturnih promena.

Efekat pamćenja oblika („*shape memory effect*”) može da se definiše kao sposobnost nekih plastično deformisanih metala i legura da pri zagrevanju uspostave prvobitni oblik usled potpunog ili približno potpunog iščezavanja deformacije[2,3]. U ovim legurama se, pod određenim uslovima, odvija tzv. termoelastična martenzitna transformacija koja dovodi do pojave **odredjenih** makroskopskih efekata, pri kojoj se fenomen pamćenja oblika može ispoljiti u jednosmernom efektu pamćenja oblika, dvosmernom efektu pamćenja oblika ili pseudoelastičnošću [4-7].

Najznačajnije i najpoznatije legure koje ispoljavaju efekat pamćenja oblika su legure na bazi nikla i titana, kao i na bazi bakra. Legure na bazi Ni-Ti karakteriše izražena sposobnost pamćenja oblika ali i visoka cena i komplikovan način proizvodnje, što ipak nije ograničavajući faktor za njihovu primenu u vojnoj industriji, medicini, robotici, itd. [10]. Legure na bazi bakra su jeftinije i mogu se proizvesti na jednostavniji i ekonomičniji način što ih, uz odgovarajuće termičke, mehaničke i druge osobine, čini pogodnim za primenu u tehnici, energetici, kosmičkoj tehnologiji, medicini, bioinženjeringu, itd. Danas su najviše u upotrebi legure sistema Cu-Zn-Al i Cu-Al-Ni, ali se intenzivno radi i na dobijanju i razvoju upotrebe drugih legura na bazi bakra, kao i čitavog niza drugih elemenata. Tako je, pored navedenih, do danas dobijen i ispitivan veliki broj legura različitih binarnih, ternarnih i višekomponentnih sistema poput Ag-Cd,

Au-Cd, Cu-Sn, Cu-Al-Ag, Cu-Al-Ag-Mg, Cu-Al-Au, Cu-Ag-Au, Cu-Au-Zn, Cu-Zn-Ga, Ni-Al, Ti-Ni-Cu, Ni-Ti-Nb, Ti-Pd-Ni, In-Ti, In-Cd, itd.

2.1. Pregled istraživanja i razvoja legura sa efektom pamćenja oblika

Pojave vezane za efekat pamćenja oblika prvi put pominje nekoliko istraživača još tridesetih godina XX veka. Tako je švedski istraživač Olander 1932. god. primetio efekat pamćenja oblika i pseudoelastičnost kod dvokomponentne legure zlato – kadmijum (Au-Cd) [8,9], dok su 1938. god. Greningen i Mooradian [3] pokazali da kod bronzе i legura bakra sa cinkom martenzitna faza može da ostvari oblik i izgubi ga sa promenom temperature.

Kurdymov[3], je proučavajući martenzitnu strukturu, četrdesetih godina prošlog veka uočio kod bronzе vezu između visokotemperaturne β faze i martenzitne strukture pri brzom hlađenju i kristalografiju martenzita kod čelika.

Početak pedesetih godina prošlog veka Read[3] i njegovi saradnici otkrili su pojavu pamćenja oblika kod legura Au-Cd i In-Tl, i demonstrirali naprezanja koja se razvijaju pri faznoj transformaciji.

Sva prethodno pomenuta istraživanja i otkrića fenomena pamćenja oblika kod legura bila su sporadična sve do šezdesetih godina prošlog veka, kada je ovaj fenomen primećen u tada novo- dobijenoj leguri Ni-Ti nazvanoj Nitinol. Za otkriće ove legure, kao i fenomena pamćenja oblika kod nje, zaslužan je W.J.Buehler [3,10] sa saradnicima, koji je fokusirajući svoja istraživanja na dobijanje materijala (metala), po fizičkim i mehaničkim osobinama pogodnog za izradu kosmičkih letelica, otkrio leguru Ni-45Ti (Nitinol). Takođe su, na predlog ovog istraživača i njegovih saradnika [3,10], pojave vezane za fenomen pamćenja oblika nazvane efekat pamćenja oblika.

Može se reći da je nakon ovog otkrića nastao preokret, fenomen pamćenja oblika je izazivao sve veće interesovanje istraživača koji su svoja istraživanja usmeravali ka proučavanju kako strukture, prvenstveno martenzitne, termodinamičkih karakteristika i drugih osobina, tako i ka razvijanju tehnologija proizvodnje legura koje pamte oblik[30].

Krajem sedamdesetih godina javlja se interesovanje za legure koje pamte oblik na bazi bakra. Od tog vremena do danas urađen je veliki broj istraživanja i publikovano puno radova i studija vezano za termodinamiku, kinetiku, strukturu, mehaničke i električne osobine dvokomponentnih, trokomponentnih i višekomponentnih legura na bazi bakra koje ispoljavaju efekat pamćenja oblika.

U poslednjih petnaestak godina, usled visokog tehničko – tehnološkog razvoja i potreba tržišta, pre svega automobilske i naftne industrije, kao i robotike [11], pojavila se potreba za legurama koje pamte oblik sa visokim temperaturama faznih transformacija (engl. HTSMA -shape memory alloys with high transformation temperatures). Za ove legure je karakteristično da je temperatura početka transformacije martenzita u polaznu fazu iznad 120°C u uslovima bez naprezanja. Ovi materijali se još uvek praktično ne primenjuju zbog problema koji se javljaju poput stabilizacije martenzita, dekompozicije polazne faze, krtosti, oksidacije, itd. [11]. U cilju prevazilaženja ovih nedostataka vrše se intenzivna istraživanja, tako da su Beyer i Mulder [12], Otsuka i Ren [13], Van Humbeeck [14], Koval [15] i Ma sa saradnicima [16], doprineli poznavanju ovog tipa legura proučavajući sisteme na bazi Co-, Fe–Mn–Si-, Cu–Al–Ni-, Ni–Mn-, Ni–Al-, Ti(Pt Pd, Au,-) [11]. Legure na bazi Zr-kvazi binarnih sistema [17,18], Ta–Ru i Nb–Ru binarnih [19-23], kao i Ni–Mn–Ga intermetalnih jedinjenja [24], takođe su ispitivane, a odskora je pažnja istraživača usmerena i na legure sistema Ni–Ti–Zr i Ni–Ti–Hf, uglavnom zbog niske cene sirovina [11].

2.2. Teorijske osnove procesa pamćenja oblika

Osnova za postizanje efekta pamćenja oblika je martenzitna kristalna struktura. Ova struktura može da se postigne podvrgavanjem legure pritisku čija je vrednost srazmerna temperaturi, ili naglim kaljenjem legure sa neke kritične temperature [2,7].

Pri naglom kaljenju martenzitna struktura nastaje spontanim smicanjem atoma legure ili procesom nukleacije i rasta kristala. Činjenica da su pomenuti procesi bezdifuzioni ukazuje da je i postizanje martenzitne strukture bezdifuziona transformacija kod koje je pomeranje bilo kog atoma u odnosu na susedne atome manje od međuatomskog rastojanja [2,7,25].

Sposobnost metala i legura koji su plastično deformisani u martenzitnom stanju ili u području temperatura martenzitnog preobražaja, da pri zagrevanju uspostave početni oblik se naziva efekat pamćenja oblika.

Tokom zagrevanja legura martenzitne strukture se vraća u početni oblik, zapravo dolazi do obnavljanja kristala visokotemperaturne početne faze i povlačenja plastične deformacije, a istovremeno i do vraćanja svih osobina početne faze [3]. Pokretačka sila za ove procese je razlika slobodnih energija početne i martenzitne faze [3]. Ukoliko je martenzitna transformacija kristalografski reverzibilna, a deformacija izvršena bez učešća klizanja, dolazi do potpunog obnavljanja prvobitnog oblika [3,7].

Može se zaključiti da mogućnost pamćenja oblika zavisi od sposobnosti legure da se podvrgne tzv. termoelastičnoj martenzitnoj transformaciji. Ova transformacija nastaje obrazovanjem martenzita i raste sa opadanjem temperature i povećanjem naprežanja, a opada sa porastom temperature ili opadanjem naprežanja [26-28,30]. Naime, pri hlađenju martenzitni kristali neprekidno rastu, a takođe se stvaraju i novi sve dok se ne spoje međusobno ili sa granicama zrna [7,28,30]. Ukoliko se hlađenje prekine, rast martenzitnih kristala se prekida, a pri ponovnom hlađenju se obnavlja.

Zagrevanjem, kako je već navedeno, dolazi do transformacije martenzita u polaznu fazu tako što se granične površine ove dve faze pomeraju pri čemu se kristali martenzita smanjuju i potpuno prelaze u polaznu fazu [7,28].

Temperature koje su karakteristične za gore pomenute fazne transformacije su [8]:

- M_s - temperatura početka transformacije polazne faze u martenzit,
- M_f - temperatura završetka transformacije polazne faze u martenzit,
- A_s - temperatura početka transformacije martenzita u polaznu fazu,
- A_f - temperatura završetka transformacije martenzita u polaznu fazu.

Efekat pamćenja oblika u metalima i legurama može biti [2,4-7]:

- jednosmerni efekat pamćenja oblika,
- dvosmerni efekat pamćenja oblika, i
- pseudoelastičnost.

Jednosmerni efekat pamćenja oblika predstavlja sposobnost materijala da pamti visokotemperaturni oblik [2].

Dvosmerni efekat pamćenja oblika predstavlja sposobnost materijala da pamti niskotemperaturni i visokotemperaturni oblik [2,29].

Ponašanje materijala u kome se eliminiše svaka ugrađena deformacija i materijal zauzima svoj originalni oblik naziva se pseudoelastičnost ili superelastičnost [3,4].

3. PREGLED DOSADAŠNJIH ISTRAŽIVANJA Cu-Al-Ag, Cu-Al-Au TERNARNIH I KOSTITUTIVNIH BINARNIH SISTEMA

3.1. Al - Cu binarni sistem

Istraživanja koja se odnose na fazne ravnoteže, fazne transformacije, metastabilne faze, termodinamiku i kristalnu strukturu Al-Cu binarnog sistema vršena su od strane velikog broja istraživača decenijama unazad. Sve rezultate i podatke dobijene do 1983.god. sistematizovao jesa kritičkim osvrtom na dobijene rezultate Murray [31,32].

3.1.1. Ispitivanje faznih ravnoteža

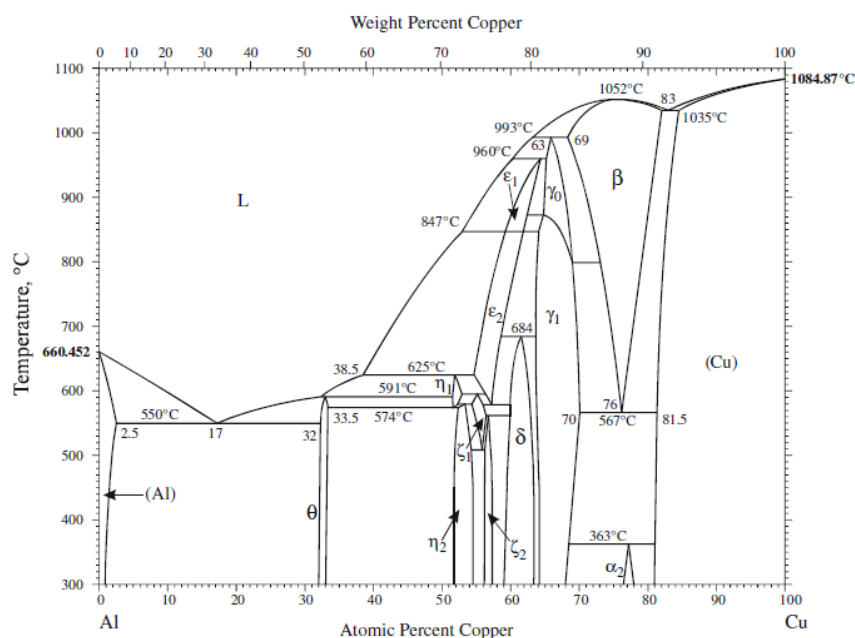
Nakon 1983.god., fazne ravnoteže u ovom binarnom sistemu je ispitivalo nekoliko istraživača. Bennett i Kirkwood[33], su faznu ravnotežu između čvrste faze i likvidusa odredili merenjima iz ugla aluminijuma pri maksimalnoj rastvorljivosti čvrstog bakra u aluminijumu od 2,87 at.% Cu, dok su Liang et al. odredili da je rastvorljivost bakra u aluminijumu 2,7 at.% Cu [34].

Primenom različitih metoda termijske i strukturne analize u koncentracionom području od 31 do 37,5 at.% Cu određeno je da se rastvorljivost θ faze (Al_2Cu) u temperaturnom intervalu 592 °C do 250 °C kreće u koncentracionom području od 32.05 do 32.8 at.% Cu,[35]. U istom periodu Chen i Huang [36], na osnovu svojih istraživanja, dobijaju krive očvršćavanjemetastabilne Al_2Cu faze.

Liu i saradnici[37] su takođe eksperimentalno ispitivali fazne ravnoteže u ovom sistemu u temperaturnom intervalu 500-1000°C i koncentracionom području 15-60 at.% Al. Svojim ispitivanjima su utvrdili da β_0 faza ne postoji na temperaturi oko 1000°C i koncentraciji blizu 30at.% Al. Proučavajući faznu transformaciju između γ_{D83} i γ_H faze u temperaturnom intervalu 800-900 °C i koncentracionom području 32-38at.% Al, opovrgli su dotadašnji stav da je pomenuta transformacija reakcija prvog reda, večneka

vrsta reakcije drugog reda. Takođe su utvrdili temperaturu eutektoidne reakcije $\beta \rightarrow \alpha + \gamma_1$ od $559 \pm 1^\circ\text{C}$.

Dobijeni fazni dijagrami ovih i ostalih autora su višestruko dopunjavani naknadnim ispitivanjima Al-Cu binarnog sistema [31-36]. U novije vreme Ponweiser i saradnici [43], su eksperimentalno ispitivali ovaj sistem i na osnovu dobijenih rezultata konstruisali fazni dijagram prikazan na slici 1. Za fazni dijagram su koristili rezultate svog eksperimentalnog rada za temperature iznad 450°C , dok je konstruisanje dijagrama u temperaturnom intervalu ispod 450°C urađeno na osnovu faznog dijagrama Massalskog [42] čime je potvrđeno postojanje α_2 faze [44].



Slika 1. Fazni dijagram binarnog sistema Al-Cu [44]

Al-Cu fazni dijagram je prvi put teorijski proračunat korišćenjem CALPHAD metode krajem sedamdesetih godina prošlog veka [45], ali uzimajući u obzir samo četiri od jedanaest intermetalnih faza. Chen i Huang [36] su kasnije u proračun faznog dijagrama uvrstili šest intermetalnih faza. Witusiewicz i saradnici [46] su proračun faznog dijagrama ovog sistema uradili na osnovu literaturnih podataka i sopstvenih eksperimentalnih rezultata korišćenjem CALPHAD metode.

3.1.2. Termodinamička ispitivanja

U literaturi se javlja veliki broj publikacija sa proračunatim i eksperimentalno određenim vrednostima termodinamičkih karakteristika Cu-Al sistema.

Parcijalne i integralne entalpije mešanja tečnih faza ovog sistema su eksperimentalno, korišćenjem kalorimetrijskih metoda, određivali Kawakami [47], Oelsen i Middel [48], Hultgren sa saradnicima [49], Predel [50], Yazawa i Itagaki [53], Witusiewicz sa saradnicima [46], kao i Flandorfer sa saradnicima [54].

Prvi dostupni radovi koji se odnose na termodinamičke osobine Al-Cu sistema su radovi Kawakamija [47], kao i Oelsena i Middela [48], koji su dobili egzotermne vrednosti entalpijana 1473 K i 1373 K.

Primenjujući metodu direktne kalorimetrije, Yazawa i Itagaki [53] dobijaju integralnu entalpiju mešanja tečnih legura od 10,200 J/mol pri koncentraciji bakra 62 at.%, na temperaturi 1375 K.

Witusiewicz i saradnici [46], su pored eksperimentalno dobijenih rezultata izvršili i proračun termodinamičkih parametara tečnih legura ovog sistema i γ D83 faze na osnovu literaturnih podataka [52,55-59]. Ansara i saradnici [51], su objavili sistematizovane termodinamičke karakteristike Al-Cu sistema, uvrstivši i rezultate Witusiewicz-a i saradnika [46].

Termodinamičke osobine ovog binarnog sistema su istraživali i Flandorfer i saradnici [54] u koncentracionom području do 40 at.% Cu. Korišćenjem visokotemperaturnih kalorimetrijskih merenja određivali su promenu entalpije kao i parcijalnu i integralnu molarnu entalpiju mešanja tečnih legura na temperaturi 973K.

Gibbs-ovu energiju mešanja, entalpije i entropije mešanja čvrstih rastvora BCC, FCC i HCP tipa za Al-Cu sistem ispitivao je Gao sa saradnicima [60].

3.1.3. Termodinamička optimizacija

Optimizacija Al-Cu sistema je prvi put, korišćenjem CALPHAD metode, urađena od strane Kaufman-a i Nesor-a [45] dok su Chen i Huang [36] upotpunili fazni dijagram svojim proračunima kako je već opisano u poglavlju 3.1.1.

Veliki doprinos poznavanju ovog sistema pružio je Witusiewicz sa saradnicima [46], izvršivši evaluaciju postojećih termodinamičkih podataka konstitutivnih binarnih sistema Al-Cu, Ag-Cu, Al-Ag, ternarnog sistema Cu-Al-Ag, modelovanjem Gibbsove energije CALPHAD metodom, uključujući i svoje eksperimentalne rezultate.

Najnoviju optimizaciju termodinamičkih osobina čvrstih rastvora BCC, FCC i HCP tipa za Al-Cu binarni sistem izvršili su Gao i saradnici [60].

3.2. Al - Ag binarni sistem

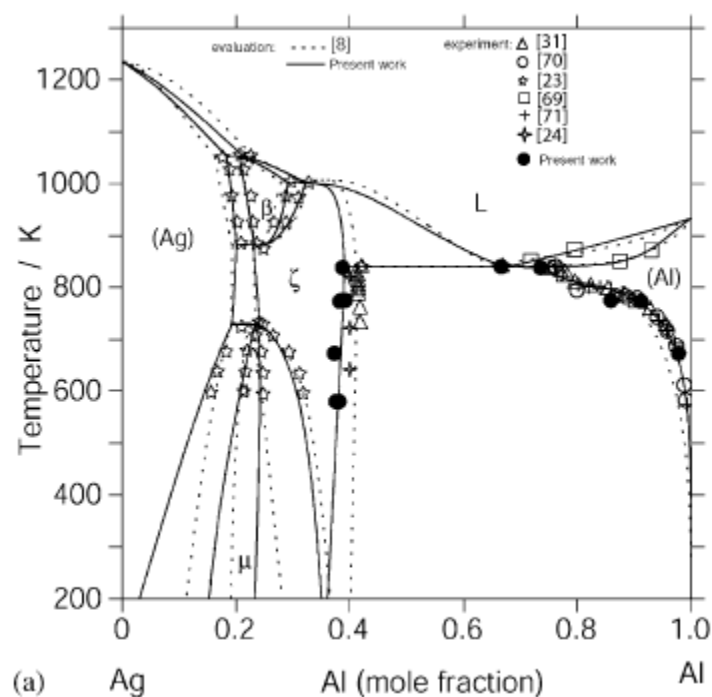
3.2.1. Ispitivanje faznih ravnoteža

Istraživanjem faznog dijagrama Al-Ag binarnog sistema su se bavili McAllister [61], Spencer i Kubaschewski [62], Baur i Gerold [63], Osamura i saradnici [64], Al-Kassab i Haasen [65], Lim i saradnici [67], kao i Witusiewicz sa saradnicima [46].

McAllister [61] je fazni dijagram odredio na osnovu eksperimentalnih istraživanja ravnotežnih faza, dok su termodinamički proračuni Spencer-a i Kubaschewskog [62], poslužili kao osnova za kasnija istraživanja Al-Ag sistema. Istražujući čvrste rastvore sa visokim sadržajem Al, Baur i Osamura su u svojim radovima ukazali na prekid u rastvorljivosti kod tih rastvora [63,64]. Al-Kassab i Haasen [65] su ispitali transformaciju metastabilne ϵ faze u takođe metastabilnu, η fazu.

Na osnovu rezultata Spencer-a i Kubaschewskog [62] kao i korišćenjem prerađenog odnosno prilagođenog izraza za Gibbsovu slobodnu energiju za čisto srebro i aluminijum, koji je u svom radu dao Dinsdale [66], Lim i saradnici su termodinamičkim proračunima dobili fazni dijagram Al-Ag binarnog sistema [67].

Witusiewicz i saradnici [46] su i za ovaj sistemuradili proračun faznog dijagrama (sl. 3) na osnovu sopstvenih eksperimentalnih rezultata i literaturnih podataka korišćenjem CALPHAD metode. Posebnu pažnju su posvetili proučavanju veze između čvrstog rastvora na bazi aluminijuma i hcp-A3 faze (ζ faze), na 400, 500 i 565 °C određujući sastave ovih faza pomoću WDX i EDX analize.



Slika 2. Fazni dijagram binarnog sistema Al-Ag [46]

3.2.2. Termodinamička ispitivanja

Termodinamičke aktivnosti tečnih legura Al-Ag sistema su odredili Belton i Fruehan [68], masenom spektrometrijom na 1340 °C, korišćenjem Knudsen-ovog spektrometra, dok su termodinamičke aktivnosti čvrstih legura odredili Hillert i saradnici [70]. Massart i saradnici [69] su se u svom radu bavili određivanjem termodinamičkih aktivnosti legura ovog sistema u tečnom i čvrstom stanju legura.

Entalpije mešanja Al-Ag legura u tečnom stanju su eksperimentalno određivali Kawakami [71] i Itagaki sa saradnicima [72]. Wittig i saradnici [73], kao i Baier sa saradnicima [74], su eksperimentalno odredili entalpije formiranja čvrstih legura.

Parcijalne entalpije mešanja za sastavne komponente u tečnom stanju i integralne entalpije obrazovanja tečnih legura u Al-Ag binarnom sistemu, odredili su Witusiewicz i saradnici [46].

3.2.3. Termodinamička optimizacija

Spencer i Kubaschewski [62] su prvi uradili optimizaciju Al-Ag binarnog sistema korišćenjem CALPHAD metode.

Optimizacijom dostupnih termodinamičkih podataka iz literature, Lim i saradnici [67] su odredili termodinamičke aktivnosti Al u tečnim legurama, entalpije mešanja tečnih legura i entalpije formiranja čvrstih legura.

Kako je već pomenuto u poglavlju 3.1.3., optimizaciju ovog sistema su uradili Witusiewicz i saradnici [46] modelovanjem Gibbsove energije svih faza Al-Ag sistema ponaosob, primenom CALPHAD metode.

3.3. Cu - Ag binarni sistem

3.3.1. Ispitivanje faznih ravnoteža

Prvo zabeleženo istraživanje koje se odnosi na ispitivanje faznog dijagrama ovog eutektičkog binarnog sistema predstavlja rad Roberts-a [75,76] iz 1875 god. u kome je kalorimetrijskim putem određena likvidus linija Cu-Ag sistema.

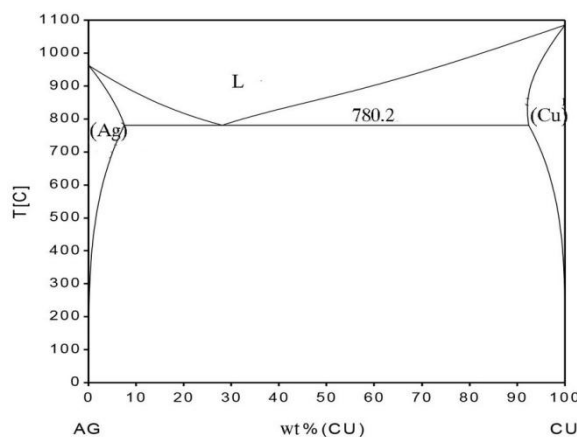
Brojni su literaturni navodi daljih istraživanja vezano za određivanje likvidusa u oblasti bogatoj na srebru u Cu-Ag sistemu, i to korišćenjem različitih metoda: Heycock i Neville [77] – pirometrijskom analizom, Friedrich i saradnici [78], Hirose [79], Broniewski sa saradnicima [80], Smith i Lindlief [81], Dobovisek i Paulin [82], Rosina i saradnici [83] - korišćenjem DTA merenja, Choudary i Ghosh [84] - merenjem elektromotorne sile, i Markali i Thoresen [85] -merenjem koeficijenata distribucije. Određivanjem likvidusa u oblasti bogatoj na bakru bavili su se Heycock i Neville [77], Broniewski sa saradnicima [80], Smith i Lindlief [81], Choudary i Ghosh [84], kao i Hansen [86].

U skladu sa literaturom [77-79,87-89], utvrđeno je da se temperatura eutektičke reakcije kreće u intervalu od 777 do 780°C, pri koncentraciji bakra od 39.8 do 41at.% [78-80,90].

Solidus liniju u ispitivanom binarnom sistemu, u oblasti bogatoj na srebru, utvrdili su primenom DTA merenja Friedrich i saradnici [78], Broniewski sa saradnicima [80], Hirose [79], Dobovišek i Paulin [82], kao i Rosina sa saradnicima [83], dok je Stockdale [90] pomenute vrednosti odredio korišćenjem metalografskih ispitivanja.

Liniju rastvorljivosti srebra utvrdili su pomoću X-ray metode Ageew i saradnici [91,92] i Owen [93], dok je Stockdale [90] istoimenu solvus liniju odredio na osnovu metalografskih ispitivanja i merenja električne otpornosti [76]. Solvus i solidus linije u oblasti bogatoj na bakru određene su primenom DTA merenja [80,81,83,84] i metalografskih ispitivanja [81,88].

Witusiewicz i saradnici [46] su, kao i za predhodna dva binarna sistema, Cu-Al i Al-Ag, izvršili proračun faznog dijagrama Cu-Ag binarnog sistema na osnovu postojećih podataka iz literature i sopstvenih eksperimentalnih rezultata.



Slika 3. Fazni dijagram binarnog sistema Cu-Ag [76]

3.3.2. Termodinamička ispitivanja

Sistematizaciju termodinamičkih parametara Cu-Ag sistema osamdesetih godina prošlog veka objavio je Murray [94], ali je u svojim proračunima koristio zastarele podatke za Gibbs-ovu energiju čistih elemenata, koji stoga nisu mogli da se koriste u kasnijim istraživanjima [46].

U radu Lim-a i saradnika [95], postoji dosta neusaglašenosti u rezultatima. Naime, proračunata likvidus linija odstupa od dobijenih eksperimentalnih rezultata [46]. Kod invarijantnih reakcija Cu-Ag sistema, parametri modela dati u radu [95], ne odgovaraju

proračunatim sastavima i temperaturama. Kalkulisani likvidus odstupa od eksperimentalnih vrednosti i u radu Kusoffskog [46,96]. Fitzner i saradnici [97], su odredili entalpije mešanja tečnih legura na 1375 K koristeći novu eksperimentalnu in-situ tehniku mešanja.

Witusiewicz i saradnici [46] su izvršili sistematizaciju termodinamičkih veličina Cu-Ag binarnog sistema na osnovu podataka iz literature [97-118] i rezultata sopstvenih eksperimenata i proračuna.

3.3.3. Termodinamička optimizacija

Modelovanjem Gibss-ove energije svih prisutnih faza u Cu-Ag binarnom sistemu i korišćenjem CALPHAD metode, optimizacija ovog binarnog sistema je izvršena od strane Witusiewicz-a i saradnika [46].

3.4. Al - Au binarni sistem

3.4.1. Ispitivanje faznih ravnoteža

Roberts-Austen [119,120] je prvi istraživač koji je proučavao Al-Au sistem krajem devetnaestog veka, opisavši Al_2Au kao jedinjenje purpurne boje, visoke tačke topljenja i temperature obrazovanja.

Koristeći termijsku analizu i mikroskopiju, koja je na ovom sistemu prvi put primenjena kao istraživačka metoda, Heycock i Neville [121], su odredili likvidus liniju za celo koncentraciono područje Al-Au sistema. Charquet i saradnici [122], kao i Predel i Schallner [123], su takođe u svojim radovima odredili likvidus liniju Al-Au sistema, i ukazali na postojanje pet intermedijatnih faza, AlAu_4 , Al_2Au_5 (Al_3Au_8), AlAu_2 , AlAu , i Al_2Au [121]. Dilema oko stehiometrijskog sastava intermedijatne faze - Al_2Au_5 ili Al_3Au_8 , rešena je na osnovu rezultata mikroskopskih ispitivanja Heycock-a i Neville-a [121], kao i rezultata X-ray analize [124,125], čime je potvrđeno da je sastav pomenute faze ipak Al_3Au_8 .

Solidus liniju u oblasti ispitivanog sistema bogatoj na zlatu, odredili su na osnovu X-ray analize Coffinberry i Hultgren [124], Ullner [128], Charquet sa saradnicima [129], Owen i Roberts [130], Gunther i saradnici [131].

Fazni dijagram Al-Au sistema Elliott-a i Shunk-a [126], adaptirao je Murry sa saradnicima [127], na osnovu termodinamičkih proračuna. Massalski i saradnici [132], su na bazi faznog dijagrama Murry-a dali novu verziju dijagrama, dok je Okamoto [133], adaptirao fazni dijagram Massalskog korišćenjem novih, relevantnih podataka [135].

Liu sa saradnicima [134], a nešto kasnije iste godine i Li sa saradnicima [120], izvršili su sistematizaciju termodinamičkih i podataka vezanih za fazne ravnoteže u Al-Au sistemu na osnovu kojih su uradili fazni dijagram ovog sistema [135].

3.4.2. Termodinamička ispitivanja

Entalpije formiranja intermedijatnih faza (Al_2Au), AlAu i (AlAu_2) na temperaturi 400K odredili su kalorimetrijskim merenjima Ferro i saradnici [136].

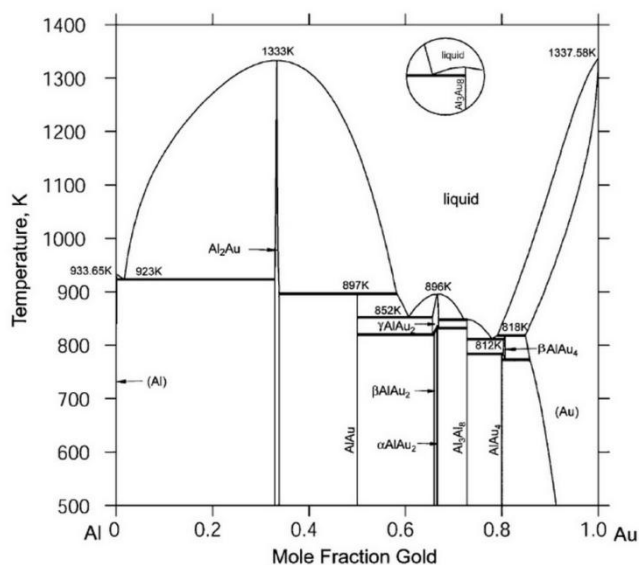
Predel i Ruge [137] su, korišćenjem DTA metode, odredili entalpije i entropije obrazovanja intermedijatnih faza (Al_2Au), AlAu , (AlAu_2), Al_3Au_8 , β (AlAu_4), kao i entalpije obrazovanja i parcijalne ekscesne entropije čvrstog rastvora na bazi zlata (Au). Termodinamičke aktivnosti aluminijuma su odredili Charquet i saradnici [122] putem merenja elektromotorne sile u temperaturnom intervalu od 933 do 1373 K, Predel i Schallner [138] između 1150 i 1430 K, kao i Yazawa i Lee [139] između 973 i 1273 K, dok je Erdelyi sa saradnicima [140] sproveo merenja primenom masene spektroskopije u Knudsenovoj ćeliji, u temperaturnim intervalima od 1420 do 1740K i 1320 do 1660K.

Hayer i saradnici [141] su eksperimentalno, putem direktne visoko-temperaturne kalorimetrije, odredili entalpije mešanja tečnih faza na temperaturama između 1356 i 1587K, dok su Itgaki and Yazawa [142] koristili metodu adijabatske kalorimetrije na temperaturi 1373K.

Li i saradnici [120] su u svom radu proračunali entalpiju mešanja tečne faze na 1356K, ekscesnu entropiju tečne faze na 1600K, termodinamičke aktivnosti Al i Au u tečnoj fazi na 1338K, kao i entalpije obrazovanja jedinjenja u Al-Au sistemu.

3.4.3. Termodinamička optimizacija

Liu sa saradnicima [134] i Li sa saradnicima [120] su, korišćenjem CALPHAD metode, izvršili optimizaciju termodinamičkih veličina na osnovu kojih su konstruisali fazni dijagram Al-Au binarnog sistema. Na slici 4. je prikazan fazni dijagram Al-Au sistema prema [120].



Slika 4. Fazni dijagram binarnog sistema Al-Au [120]

3.5. Cu - Au binarni sistem

3.5.1. Ispitivanje faznih ravnoteža

Određivanjem likvidus i solidus linija u Cu-Au sistemu bavili su se Roberts-Austen i Hose[143], Kurnakov i Zemczuzny[144], Bronievski i Wesolowski[145], Bennett[146], kao i Zaitseva i Priselkov[147].

Granicu između čvrstog rastvora zlata (Au) i Au₃Cu faze, nastale peritektoidnom reakcijom [148,150,183,184], proučavali su Grube i saradnici [148], LeBanc i Wehner[149], Rhines sa saradnicima [150], Batterman[151], Hirabayashi[152], Korevaar[153], Wright i Goddard[154], Luthy sa saradnicima [155], Kozlov i Strenchenko[156], i dr. Obzirom da je teško ostvariti stabilno stanje fazne ravnoteže na

nižim temperaturama faznih transformacija - u slučaju ovog jedinjenja ispod 240°C - rezultati pomenutih istraživanja odstupaju više ili manje jedni od drugih [157]. Određivanje granica postojanja Au_3Cu faze u ovim radovima je izvršeno putem različitih eksperimentalnih metoda. Korišćenjem termijske analize, određeno je da je granica prostiranja Au_3Cu faze u oblasti bogatoj na zlatu 9 at.% Cu, a u oblasti bogatoj na bakru 38,5 at.% Cu [158,159].

Kurnakov je sa saradnicima [160], prvi uočio pojavu AuCu i AuCu_3 faza, što su svojim istraživanjima potvrdili Bain [161-163], i Johansson i Linde [164-166]. Prvobitni stav da se faza AuCu sa uređenom kristalnom strukturom, označena kao AuCu(I) , na višim temperaturama transformiše direktno u AuCu(D) oblik sa neuređenom kristalnom rešetkom FCC tipa, dopunili su Johansson i Linde otkrićem AuCu(II) oblika ove faze na višim temperaturama [157,166]. Naime, na višim temperaturama, AuCu(I) faza sa uređenom, tetragonalnom kristalnom strukturom, se transformiše u AuCu(II) oblik za koji je karakteristična uređena ortorombična struktura [157]. Pomenute transformacije, $\text{AuCu(II)} \rightleftharpoons \text{AuCu(I)}$ i $\text{AuCu(II)} \rightleftharpoons \text{AuCu(D)}$, su proučavane od strane velikog broja istraživača primenom termijske analize [167-174], merenjem električne otpornosti [148-150,169,170,175-180], X-ray analizom [173,181-185], dilatometrijskim merenjima [148,176,179,], merenjem elektromotornih sila [186,187], primenom kalorimetrijskih metoda [170,171,175,179,188-192], primenom DTA [155,193], itd. Ustanovljeno je da je temperatura transformacije $\text{AuCu(II)} \rightleftharpoons \text{AuCu(D)}$, $410 \pm 2^{\circ}\text{C}$ [150,155,175,180,185,194,195], a temperatura transformacije $\text{AuCu(II)} \rightleftharpoons \text{AuCu(I)}$ $385 \pm 2^{\circ}\text{C}$ [194,196].

Rhines sa saradnicima [150] i Newkirk [183,184], su na osnovu merenja električne otpornosti i X-ray analize definisali granice prostiranja svih faza Cu-Au sistema na faznom dijagramu i potvrdili kongruentno obrazovanje AuCu i AuCu_3 faza.

Pianelli [185,197] je u radovima dao detaljan fazni dijagram ovog sistema u koncentracionom intervalu od 40 do 60 at.% Au. Dvofazna oblast između AuCu_3 i AuCu(I) faze, po Grube-u i saradnicima [148], egzistira u koncentracionom području od 34 do 37 at.% Au, kao posledica eutektoidnog razlaganja čvrstog rastvora zlata i bakra. Rhines [150] je proučavajući Cu-Au sistem, potvrdio pomenutu eutektoidnu transformaciju i odredio položaj eutektoidne tačke na 36 at.% Au i temperaturi 284°C .

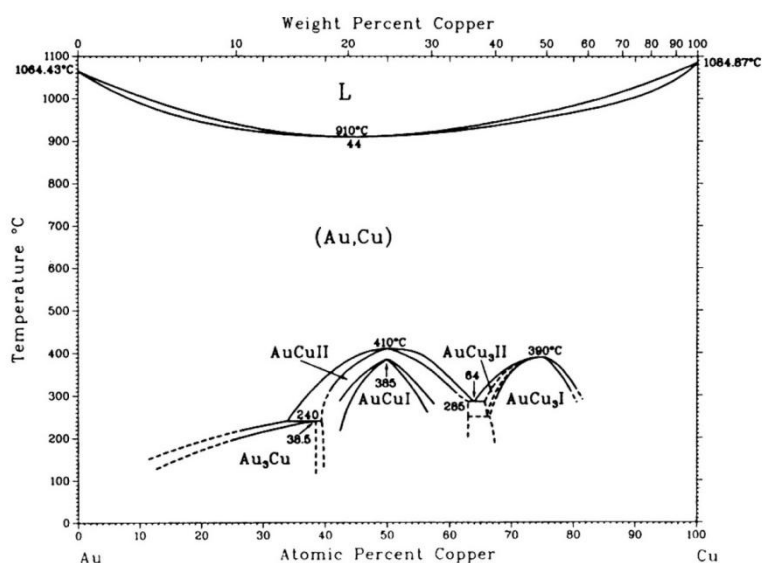
Oblast postojanja AuCu_3 (I) faze istraživao je i odredio Rhines sa saradnicima [150], na osnovu merenja električne otpornosti i X-ray analize. Analizirajući podatke Jaumot-a i Sutcliffe-a [198], dobijene X-ray analizom, Newkirk je potvrdio da se oko AuCu_3 (I) faze nalazi dvofazno područje, kako iz ugla zlata, tako i iz ugla bakra [184]. Ova faza nastaje kongruentnom, i u koncentracionoj oblasti bogatoj na zlatu, eutektoidnom transformacijom. Temperatura kongruentne transformacije prema navodima iz literature [150], iznosi 390°C , a eutektoidne 284°C pri koncentraciji od 36 at.% Au [150]. Airoidi sa saradnicima [199], i Hertz [200], su takođe proučavali navedene transformacije i odredili da je temperatura kongruentne transformacije 390°C .

Istraživanjem različitih segmenata granice AuCu_3 (I) faze bavio se veliki broj naučnika primenom termijske analize [145,175,201], merenjem električne otpornosti [148-150,169,170,175-179,202,203], X-ray analizom [164,165,198,204-206], korišćenjem DTA [193], dilatometrijskim ispitivanjima [148,176,179,207], merenjem elektromotornih sila [186,187], određivanjem modula elastičnosti [208-212], elektronskom mikroskopijom [213-215], itd.

AuCu_3 (II) faza se, po Scott-u [216], javlja u oblasti bogatoj na zlatu kao usko jednofazno područje koje leži unutar dvofazne oblasti čvrstog rastvora zlata i bakra (Au, Cu), i AuCu_3 (I) faze. Granice ove faze istraživali su Yaker [206], Scott [216], kao i van der Perre sa saradnicima [217].

Brojni istraživači koji su proučavali AuCu_3 (II) fazu su svoja istraživanja uglavnom fokusirali na proučavanje kristalne strukture, odnosno uređenost kristalne rešetke ove faze, tako da je u literaturi prisutan veliki broj radova koji se bave ovom tematikom [197,198,206,214,218-222].

Okamoto i saradnici [157], su izvršili detaljnu sistematizaciju podataka koji se odnose na fazne ravnoteže, termodinamička ispitivanja i kristalografiju Cu-Au sistema, na osnovu koje su konstruisali fazni dijagram ovog sistema prikazan na slici 5.



Slika 5. Fazni dijagram Cu-Au binarnog sistema[157]

3.5.2. Termodinamička ispitivanja

Entalpiju mešanja u tečnom stanju su određivali Edwards i Brodsky[223], Oriani[224], Neckel i Wagner [225], Itagaki i Yazawa[226], Hager i saradnici [227]. Topor i Kleppa[117], su osamdesetih godina prošlog veka izvršili sistematizaciju postojećih termodinamičkih podataka među kojima i onih koji se odnose na entalpiju mešanja u tečnom stanju.

Entalpiju mešanja za čvrste legure sa neuređenom kristalnom rešetkom na 720K odredio je Orr[228], pri čemu je entalpija predstavljena kao funkcija sastava legura. U istom radu je određena i entalpija obrazovanja stehiometrijskih jedinjenja sa uređenom kristalnom rešetkom, pri čemu je entalpija obrazovanja AuCu faze računata u funkciji temperature.

Toplotni kapacitet AuCu faze na visokim temperaturema ($T=600-720\text{K}$), odredili su eksperimentalno Hirabayashi[171], i Sima [229].

Toplotni kapacitet AuCu₃ faze, u temperaturnom intervalu 473 do 1173K, odredio je Kuczynski sa saradnicima [230].

Tissot i saradnici [193], su odredili entalpiju transformacije prelaza Au_3Cu faze iz oblika sa uređenom kristalnom rešetkom u oblik sa neuređenom kristalnom rešetkom.

Postojeće podatke vezane za termodinamičku aktivnost Cu na 773K sistematizovao je i grafički predstavio Oriani [187], uključujući i sopstvene eksperimentalne rezultate. Ovaj istraživač je takođe, odredio termodinamičke aktivnosti Cu i Au tečne faze i na 985K [224].

3.5.3. Termodinamička optimizacija

Termodinamičku optimizaciju Cu-Au sistema izvršio je Sundman sa saradnicima [231], korišćenjem optimizovanih termodinamičkih veličina za tečnu i čvrstu fazu za jedinjenja sa uređenom i neuređenom kristalnom rešetkom. Model je razvijen u okviru CEF metode (Compound Energy Formalism).

3.6. Cu-Al-Ag ternarni sistem

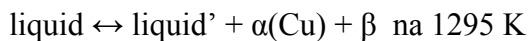
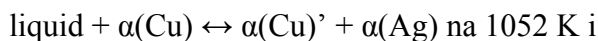
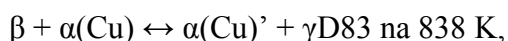
3.6.1. Ispitivanje faznih ravnoteža

Prva istraživanja koja se odnose na ispitivanje faznog dijagrama Cu-Al-Ag sistema vršio je Ueno [232]. U svom radu iz 1930.god., objavio je nekoliko vertikalnih preseka ovog sistema urađenih na osnovu krivih hlađenja koje su kasnije Massalski i Perepezko [233] okarakterisali kao aproksimativne, jer su u vreme njihovog objavljivanja konstitutivni binarni sistemi Cu-Al-Ag sistema bili nedovoljno istraženi.

Cooksey i Hellawell [234], su proučavali sastav, mikrostrukturu i temperature topljenja ternarnih eutektičkih legura Cu-Al-Ag sistema, iako je i u vreme njihovog istraživanja među podacima u vezi faznog dijagrama ovog sistema bilo mnogo nedostataka.

Massalski i Perepezko [233] su, istražujući četiri izotermalna preseka na 625, 607, 898 i 848K uz variranje Al u koncentracionom području od 0 do 45at.%, metodama strukturne analize utvrdili da su sve faze prisutne u ovom ternarnom sistemu strukturno analogne fazama konstitutivnih binarnih sistema i da nema novih ternarnih faza. Panseri i Leoni [235] su takođe primenom metoda strukturne analize – metalografskim ispitivanjima, ispitivali veze među fazama kod ternarnih legura Cu-Al-Ag sistema

bogatih na bakru ($\text{Cu} \geq 90 \text{ wt.}\%$), i odredili su temperature reakcija za legure sa 90 wt% Cu:

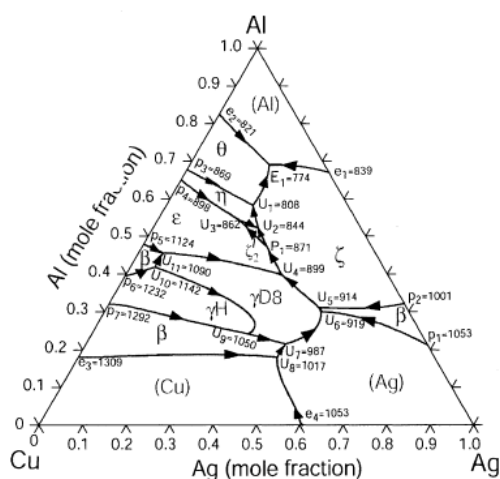


Istražujući fazne dijagrame ternarnih sistema na bazi bakra i srebra, Chang i saradnici [236] su proučavali i fazni dijagram Cu-Al-Ag sistema, odnosno izvršili sistematizaciju dostupnih podataka koji su se odnosili na ovaj sistem.

Proučavanjem faznih transformacija i veza između prisutnih faza u ovom ternarnom sistemu Adorno i da Silva sa saradnicima [237-245] su pružili veliki doprinos poznavanju Cu-Al-Ag sistema.

Mada se imena ovih autora vezuju prvenstveno za istraživanja koja se odnose na termalno ponašanje β faze i martenzitne strukture, njihova ispitivanja su obuhvatila i perlitnu transformaciju i perlitnu strukturu koja se javlja u ovom sistemu [244].

Witusiewicz i saradnici [246] su modelovanjem Gibbsove energije za svaku od prisutnih faza u sistemu prema CALPHAD metodi, a na osnovu postojećih podataka i eksperimentalnih rezultata, proračunali fazni dijagram Cu-Al-Ag ternarnog sistema. U okviru ispitivanja faznih ravnoteža oni su proračunali 12 vertikalnih, 5 izotermalnih preseka i likvidus projekciju ovog sistema prikazanu na slici 6.



Slika 6. Proračunata likvidus projekcija Cu-Al-Ag sistema [246]

3.6.2. Termodinamička ispitivanja

Parcijalnu i integralnu entalpiju mešanja legura Cu-Al-Ag sistema su korišćenjem kalorimetra tipa Tian–Calvet, eksperimentalno odredili Flandorfer i Hayer [247].

Veliki doprinos poznavanju Cu-Al-Ag sistema može se pripisati istraživačkom radu Witusiewicz-a i saradnika [246,248] sprovedenom radi utvrđivanja načina očvršćavanja (solidifikacije) i faznih transformacija u ovom ternarnom sistemu. Istraživanja faznih ravnoteža ovih autora uključuju i termodinamička ispitivanja, pri čemu su parcijalne entalpije mešanja komponenata tečnih legura ovog ternarnog sistema određene korišćenjem visoko-temperaturne kalorimetrije, a na osnovu dobijenih rezultata proračunate su i integralne entalpije mešanja [248]. Na osnovu dobijenih eksperimentalnih rezultata i korišćenjem dostupnih termodinamičkih podataka iz literature, izvršeno je modelovanje Gibbs-ove energije svake od prisutnih faza u Cu-Al-Ag ternarnom sistemu korišćenjem CALPHAD metode [246].

Proračun parcijalne i integralne Gibbs-ove molarne energije, koeficijena aktivnosti i termodinamičke aktivnosti bakra na 1100K za legure različitih sastava iz ugla bakra, prezentovali su Živković i saradnici [249] u svom radu. Za proračune je korišćen opšti model rastvora.

3.6.3. Termodinamička optimizacija

Kako je već pomenuto u poglavljima 3.1.3. i 3.2.3., optimizaciju Cu-Al-Ag ternarnog sistema izvršili su Witusiewicz-a i saradnici [246], korišćenjem CALPHAD metode.

3.7. Cu-Al-Au ternarni sistem

3.7.1. Ispitivanje faznih ravnoteža

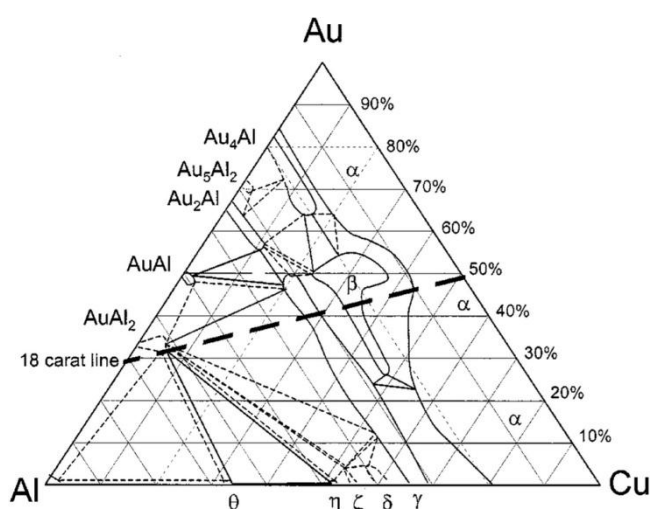
Cu-Al-Au ternarni sistem nije dovoljno istražen uprkos činjenici da su konstitutivni metali Cu, Al i Au poznati od davnina, a sastavni binarni sistemi Cu-Au, Cu-Al i Al-Au, više nego detaljno proučeni.

Veće interesovanje za ovaj sistem se javlja početkom devedesetih godina prošlog veka, pojavom radova u kojima se nagoveštava postojanje trokomponentnih i četvorokomponentnih 18 karatnih legura zlata, koje karakteriše efekat pamćenja oblika, kao i trokomponentnih legura na bazi zlata interesantne purpurno-crvenkaste boje [250-253].

Podstaknuti ovim otkrićima u kompaniji Mintek su dobili legure ovog ternarnog sistemamartenzitne strukture sa 76 mas.% Au i promenljivim sadržajem Al i Cu, nazvane „Spangold” [254]. Ove legure su pogodne za izradu nakita, jer zahvaljujući kristalnoj strukturi i karakterističnim faznim transformacijama, nakon adekvatne termičke obrade, njihova površina postaje „šljokičasta” što omogućava takvo prelamanje svetlosti da se postiže blistav, iskričav odsjaj [254]. Istraživanja i publikovani radovi iz ovog perioda, a i kasnije, uglavnom se odnose na ispitivanja uticaja kristalografske strukture na fazne transformacije, pre svega na martenzitnu transformaciju i strukturu, odnosno, uređenost kristalne rešetke β faze za koju je karakterističan fenomen pamćenja oblika kod pomenutih 18 karatnih legura [250,254-257]. Tako su Cortie i Levey [250], utvrdili da je β faza primarna faza kod legure zlata sa 35at.%Cu i 25at. % Al, i istraživali način na koji ova faza postiže martenzitnu strukturu. Ovi autori su proučavajući martenzitnu strukturu kod legura stehiometrijskog sastava $Au_7Cu_5Al_4$, obratili posebnu pažnju na stvaranje „blizanaca” [257]. Levey i saradnici [254], su takođe proučavali i karakteristike fazne transformacije primarne β faze do martenzitne strukture. Utvrdili su da se kod β faze žarenjem i kaljenjem legure ne odvija martenzitna transformacija, već dodatnim starenjem ovakvog materijala na temperaturama između 30 i 200°C. Urbano i saradnici [258], su proučavali efekat starenja martenzita kod legure $Au_7Cu_5Al_4$ korišćenjem DSC metode u temperaturnom intervalu 253–393K. Martenzitnu transformaciju i strukturu β faze Cu-Al-Au sistema je proučavao i Battezzati sa saradnicima [259].

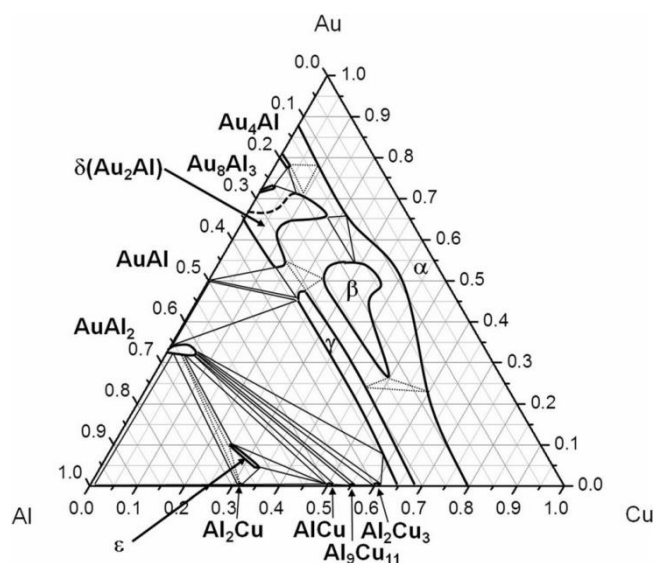
U novije vreme je pažnja istraživača usmerena na proučavanje kako strukturnih promena unutar β faze i martenzitne transformacije, tako i na pojave koje predhode ovoj transformaciji kod $Au_7Cu_5Al_4$ legure i u njoj bliskom koncentracionom području [260-262]. Jedan od proučavanih fenomena koji predhodi martenzitnoj transformaciji je otkriće da se ove legure pri naprezanju ponašaju kao staklo [261,263].

Istraživanja faznih ravnoteža u Cu-Al-Au ternarnom sistemu nisu brojna, tako da je u literaturi prisutan mali broj publikovanih radova. Levey i saradnici [254], su istražujući Cu-Al-Au ternarni sistem, odredili izotermalni presek na 500°C korišćenjem X-ray i EDS analize, metalografskim ispitivanjima i merenjem tvrdoće. Svojim istraživanjem potvrdili su postojanje ternarne β faze stehiometrijskog sastava $\text{AlAu}_{2-x}\text{Cu}_{1+x}$ ($0 \leq x \leq 1$) i odredili oblast prostiranja ove faze na 500°C. Isti autori su takođe dali i vertikalni presek ovog sistema sa 76 mas.% Au i odredili veze između postojećih faza [264]. Izotermalni presek na 500°C je prikazan na slici 7.



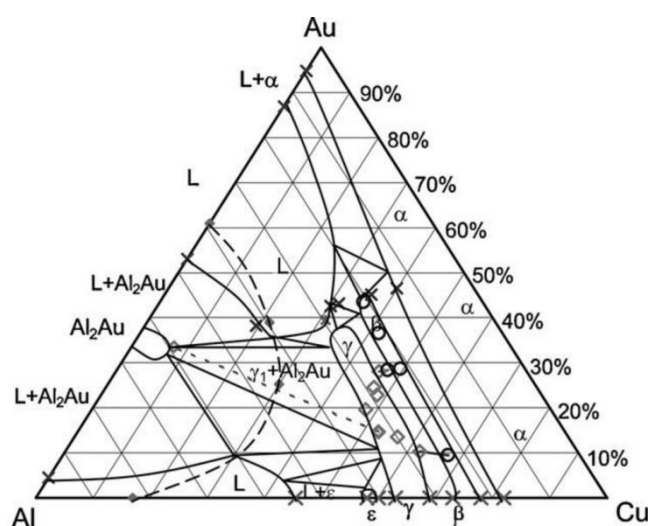
Slika 7. Izotermalni presek Cu-Al-Au sistema na 500°C [254]

Najnoviju verziju izotermalnog preseka na 500°C (sl. 8.), je u svom radu dao Li sa saradnicima [265]. Na osnovu konstruisanog izotermalnog preseka su utvrdili postojanje 2 trokomponentne faze, (ϵ i β) kao i desetoblasti fazne ravnoteže uspostavljenih između 3 faze, Al-AuAl₂-Al₂Cu, Al₂Cu- ϵ -AlCu, AuAl₂- ϵ -AlCu, AuAl₂-AuAl- γ , AuAl- δ (Au₂Al)- γ , δ (Au₂Al)- α - β , Au₈Al₃- δ (Au₂Al)-Au₄Al, AlCu-AuAl₂-Al₉Cu₁₁, Al₉Cu₁₁-AuAl₂-Al₂Cu₃, i Al₂Cu₃-AuAl₂- γ . Takođe je utvrđeno i prisustvo četiri oblasti, β - δ (Au₂Al)- γ , α - β - γ , α - δ (Au₂Al)-Au₄Al, i AuAl₂- ϵ -Al₂Cu, kod kojih su, po Li-u [265], postignuti kriterijumi za postizanje fazne ravnoteže.



Slika 8. Izotermalni presek Cu-Al-Au sistema na 500°C [265]

Bhatia i saradnici [266], su istražujući sastave faza, odnosno legura Cu-Al-Au sistema koje karakteriše efekat pamćenja oblika, odredili izotermalni presek ovog sistema na 750°C (sl. 9.). Ovim istraživanjem autori su potvrdili da β i γ faza prodiru duboko u ternarnu oblast faznog dijagrama na 750°C. Takođe su utvrdili i da je β faza sa nižim sadržajem Au pogodnija za praktičnu primenu kao *shape memory legura* sastava koji pripada ovoj oblasti.



Slika 9. Izotermalni presek Cu-Al-Au sistema na 750°C [266]

3.7.2. Termodinamička ispitivanja

Proračun parcijalne i integralne Gibbs-ove molarne energije, koeficijenta aktivnosti i termodinamičke aktivnosti bakra na 1100K za legure različitih sastava Cu-Al-Au sistema, iz ugla bakra, prezentovali su D. Živković i saradnici [249] u svom radu. Za proračune je korišćen opšti model rastvora.

4. CILJ RADA

Na osnovu literaturnog pregleda dosadašnjih istraživanja koja se odnose na ispitivanje faznih ravnoteža i termodinamičkih karakteristika Cu-Al-Ag i Cu-Al-Au trokomponentnih sistema, kao i strukturnih i mehaničkih karakteristika legura ovih sistema, može se zaključiti da su navedeni sistemi do sada nedovoljno i nepotpuno istraženi, što se posebno odnosi na sistem sa zlatom.

U skladu sa gore pomenutim, osnovni cilj ovog rada je eksperimentalno i analitičko određivanje faznih ravnoteža u ternarnim Cu-Al-Ag i Cu-Al-Au sistemima, termijska i strukturna analiza ispitivanih legura ovih ternarnih sistema, kao i njihova dodatna karakterizacija.

Eksperimentalni rad obuhvata termijsku analizu (DTA), strukturnu analizu (SEM-EDS, LOM), i dopunske metode karakterizacije - određivanje tvrdoće, mikrotvrdoće i električne provodljivosti ispitivanih legura.

Analitički deo obuhvata proračun karakterističnih faznih dijagrama vertikalnih i izotermalnih preseka ispitivanih ternarnih sistema na osnovu termodinamičkih podataka iz raspoloživih baza podataka, primenom CALPHAD metode. Dobijeni rezultati se upoređuju sa sopstvenim eksperimentalnim rezultatima i literaturnim podacima, a ukoliko je potrebno, određuju se ternarni interakcioni parametri pomoću kojih bi se uskladila moguća neslaganja između proračunatih i eksperimentalnih rezultata.

Navedena eksperimentalna i analitička istraživanja pružaju mogućnost što boljeg definisanja i poznavanja faznih odnosa ispitivanih ternarnih Cu-Al-Ag i Cu-Al-Au sistema i njihovih legura.

5. EKSPERIMENTALNI DEO

Eksperimentalna ispitivanja Cu-Al-Ag i Cu-Al-Au ternarnih sistema sprovedena su korišćenjem sledećih eksperimentalnih tehnika:

- Kvalitativna diferencijalno –termijska analiza (DTA)
- Optička mikroskopija (LOM)
- Skenirajuća elektronska mikroskopija sa energetsom disperzionom spektroskopijom (SEM-EDS)
- Merenje tvrdoće (Vickers)
- Merenje mikrotvrdoće (Vickers)
- Merenje elektroprovodljivosti

5.1. Materijal

Za sva eksperimentalna istraživanja korišćeni su čisti metali - Cu, Al, Ag, Au, čistoće veće od 99,99 mas%, čije su osnovne fizičko-hemijske osobine date u tabeli 1.

5.2. Priprema uzoraka

Svi uzorci su pripremljeni indukcionim topljenjem čistih metala u zaštitnoj atmosferi argona. Ukupan gubitak mase pripremljenih ingota bio je manji od 1 mas%.

Tabela 1. Osnovne fizičko- hemijske osobine bakra, aluminijuma, srebra i zlata na 300K [267,268]

| | Bakar | Aluminijum | Srebro | Zlato |
|--|-----------------------------|-----------------------------|-----------------------------|-----------------------------|
| Simbol | Cu | Al | Ag | Au |
| Atomski broj | 29 | 13 | 47 | 79 |
| Atomska masa (g/mol) | 63,546 | 26.981538 | 107,868 | 196,9665 |
| Agregatno stanje | Čvrsto | Čvrsto | Čvrsto | Čvrsto |
| Boja | Crvenkasto narandžasta | Srebrno-bela | Srebrna | Zlatno-žuta |
| Tip | Metal | Metal | Prelazni metal | Prelazni metal |
| Atomski radijus (pm) | 135 | 125 | 160 | 135 |
| Atomska zapremina (cm ³ /mol) | 7,11 | 9,98 | 10,3 | 10,2 |
| Oksidacioni broj | 1, 2, 3, 4 | 1, 2, 3 | 1 | 1, 3 |
| Kristalna struktura | Površinski centrirana kubna | Površinski centrirana kubna | Površinski centrirana kubna | Površinski centrirana kubna |
| Kisele/bazne osobine | Srednje bazne | Amfoteran | Amfoteran | Amfoteran |
| Temperatura topljenja (K) | 1357,77 | 933,47 | 1235,1 | 1337,33 |
| Temperatura ključanja (K) | 2833 | 2792 | 2435 | 3123 |
| Tvrdoća (Mohs) | 3,0 | 2,75 | 2,5 | 2,5 |
| Toplota topljenja (kJ/mol) | 13,050 | 10,79 | 11,3 | 12,55 |
| Toplota isparavanja (kJ/mol) | 300,30 | 293,4 | 250,58 | 334,40 |
| Gustina (g/cm ³) | 8,920 | 2,702 | 10,5 | 19,32 |

| | | | | |
|--------------------------------------|--------------------------------------|-------------------------------------|--------------------------------------|---|
| Elektronska konfiguracija | [Ar]3d ¹⁰ 4s ¹ | [Ne]3s ² 3p ¹ | [Kr]4d ¹⁰ 5s ¹ | [Xe]4f ¹⁴ 5d ¹⁰ 6s ¹ |
| Elektronegativnost (Pauling) | 1,90 | 1,61 | 1,93 | 2,54 |
| Električna provodljivost (S/m) | 60,7x10 ⁶ | 37,6676x10 ⁶ | 62,9x10 ⁶ | 48,8x10 ⁶ |
| Toplotna provodljivost (W/mK) | 401 | 237 | 429 | 318 |
| Specifični toplotni kapacitet (J/gK) | 0,37 | 0,90 | 0,235 | 0,128 |
| Prva jonizaciona energija (kJ/mol) | 745,4 | 577,5 | 731 | 890,1 |

5.3. Aparatura

Karakteristične temperature faznih transformacija legura ispitivanih sistema Cu-Al-Ag i Cu-Al-Au, određivane su primenom diferencijalne termijske analize (DTA). Radi se o metodi ispitivanja termijskih svojstava supstanci koja se zasniva na temperaturnoj razlici između ispitivanog uzorka i termički inertnog materijala (etalona) u toku zagrevanja ili hlađenja konstantnom brzinom pri istim ostalim uslovima. Temperaturna razlika se javlja kao posledica nekog fizičkog ili hemijskog procesa (razlaganje, isparavanje, dehidracija, itd.), koji se odvija u uzorku [269]. Ovi procesi su praćeni oslobađanjem ili absorbovanjem toplote, što se na dijagramima manifestuje pojavom egzotermnih ili endotermnih pikova.

DTA ispitivanja su vršena na uređaju za simultanu termijsku analizu materijala (TGA, DTA, DSC) NETZSCH STA 449F1 Jupiter koji radi u temperaturnom intervalu od -150°C do 2400 °C i brzinom zagrevanja od 0.001 K/min do 50 K/min. Korišćeni termoparovi za merenje temperature su tipa J, K, N, E, T, R, SiB tako da pokrivaju sva merna područja. Maksimalna masa uzorka je 5g. U zavisnosti od prirode uzoraka koji se ispituju i metoda koje se primenjuju, tiglovi za uzorke i referentni materijal su izrađeni u različitim veličinama i oblicima od aluminijuma, glinice, platine, grafita, itd. (sl. 10.).

DTA merenja su vršena u atmosferi argona sa uzorcima mase do 50mg, pri konstantnoj brzini zagrevanja i hlađenja od 10 °C/min. Kao referentni materijal korišćen je Al₂O₃.



Slika 10. Uređaj za simultanu termijsku analizu NETZSCH STA 449F1 Jupiter

Za mikrostrukturnu analizu uzoraka primenjena je metoda optičke mikroskopije korišćenjem mikroskopa Reichert MeF₂ sa maksimalnim uvećanjem do 500 puta. Priprema uzoraka za optičku mikroskopiju je vršena brušenjem (brusni papirioznake 3 do 0000 (ASTM)), mehaničkim poliranjem vodenom suspenzijom glinice granulacije 0,05µm i zatapanjem u autopolimerizujući akrilat trgovačkog naziva SIMGAL.

SEM-EDS analiza kojom su dobijeni podaci o sastavu faza, izvršena je na skenirajućem elektronskom mikroskopu SEM TESCAN VEGA TS 5136MM (rezolucija 3nm na 20kV i maksimalno uvećanje do 100000 puta), sa energetskim disperzionim spektroskopom marke Bruker (sl. 11).



*Slika 11. Skenirajući elektronski mikroskop TESCAN VEGA TS 5136MM
sa EDS analizatorom marke BRUKER*

Mikrotvrdoća uzoraka određivana je pomoću aparata PTM-3. Određivanje mikrotvrdoće se zasniva na pritisku dijamantske igle određenom silom na ispitivani uzorak i merenju dijagonala dobijenog otiska uz pomoć mikroskopa. Zatim se mikrotvrdoća izračunava na osnovu vrednosti primenjene sile i dužine dijagonala.

Tvrdoća uzoraka je određivana korišćenjem standardne metode po Vickersu.

Elektroprovodljivost uzoraka određivana je na uređaju marke „Institut dr. Förster SIGMATEST 2.063“.

6. TEORIJSKE OSNOVE KORIŠĆENIH METODA

6.1. CALPHAD metoda

Calphad metoda (CALculation of PHase Diagrams), omogućava proračun faznih dijagrama višekomponentnih sistema. Ova metoda se zasniva na proračunu Gibbsove energije faza u funkciji temperature, pritiska i sastava faza. Prvi korak je optimizacija parametara u termodinamičkim modelima faza prisutnim u ispitivanom sistemu na osnovu eksperimentalnih podataka o faznoj ravnoteži i termodinamici tog sistema [270-273]. Zatim se vrši proračun faznog dijagrama primenom odgovarajućeg termodinamičkog programa (PANDAT, Thermo-Calc, itd.), koji radi na principu minimizacije ukupne Gibbsove energije sistema [270-273]. Dakle, za proračun faznog dijagrama višekomponentnog sistema je potrebno izvršiti minimizaciju ukupne Gibbsove energije sistema G , korišćenjem poznatih Gibbsovih energija individualnih faza koje su prisutne u sistemu [273]:

$$G = \sum_{i=1}^p n_i G^i$$

$$= \min \tag{1}$$

Jednačina Gibbsove energije višekomponentne faze prema Calphad metodi [270-272] može se predstaviti sledećim izrazom:

$$G^f = \sum_i x_i^o G_i^f + \Delta G^{M,id} + \Delta G^E + \Delta G^{mag}$$

$$+ \dots \tag{2}$$

gde je:

G^f - molarna Gibbsova energija faze [J/mol]

G_i^f - molarna Gibbsova energija čiste komponente i

prema SGTE-Scientific Group Thermodata Europe (www.crct.polymtl.ca/sgte/Unary.TDB) definiše zavisnosti molarnih Gibbsovih energija čistih elemenata od temperature u različitim kristalnim strukturama,

x_i - molski udeo komponente i u fazi

$\Delta G^{M,id}$ - molarna Gibbsova energija mešanja idealnog rastvora [J/mol] definisana izrazom:

$$\begin{aligned} \Delta G^{M,id} \\ = RT \sum_i x_i \ln x_i \end{aligned} \quad (3)$$

ΔG^E - molarna ekscesna Gibbsova energija mešanja [J/mol]

Za proračun molarne ekscesne Gibbsove energije mešanja koristi se Redlich-Kister-Muggianu metoda [274] koja se za slučaj trojnog sistema može izraziti sledećom jednačinom:

$$\begin{aligned} \Delta G_{A,B,C}^E \\ = \Delta G_{A,B}^E + \Delta G_{B,C}^E + \Delta G_{C,A}^E \\ + x_A x_B x_C L_{A,B,C} \end{aligned} \quad (4)$$

gde je:

$\Delta G_{i,j}^E$ -molarna ekscesna Gibbsova energija za sastavni binarni sistem koja se definiše Redlich-Kister jednačinom:

$$\begin{aligned} \Delta G_{i,j}^E \\ = x_i x_j \left(\sum_{m=0}^n {}^m L_{i,j} (x_i - x_j)^m \right) \end{aligned} \quad (5)$$

$L_{i,j}$ i $L_{A,B,C}$ – binarni i ternarni temperaturno zavisni parametri

Ovi parametri se određuju termodinamičkom optimizacijom na osnovu raspoloživih eksperimentalnih termodinamičkih podataka, kao i podataka o faznoj ravnoteži ispitivanog sistema.

6.2.Redlich-Kister-Muggianu metoda

Osnovna jednačina za proračun integralne ekscesne Gibbsove energije trojnog rastvora poRedlich-Kister-Muggianu metodi [274] je data sledećim izrazom:

$$\begin{aligned} \Delta G_{1-2-3}^E = & x_1 x_2 [L_{1-2}^0 + L_{1-2}^1(x_1 - x_2) + L_{1-2}^2(x_1 - x_2)^2 + L_{1-2}^3(x_1 - x_2)^3] + \\ & x_2 x_3 [L_{2-3}^0 + L_{2-3}^1(x_2 - x_3) + L_{2-3}^2(x_2 - x_3)^2 + L_{2-3}^3(x_2 - x_3)^3] + x_3 x_1 [L_{3-1}^0 + \\ & L_{3-1}^1(x_3 - x_1) + L_{3-1}^2(x_3 - x_1)^2 + L_{3-1}^3(x_3 - x_1)^3] + x_1 x_2 x_3 L_{1-2-3} \end{aligned} \quad (6)$$

gde je:

$L_{i,-j}$ – Redlich-Kister temperaturno zavisni parametar za binarni sistem i-j koji se dobija optimizacijom na osnovu raspoloživih termodinamičkih i podatakavezanih za fazni dijagram binarnog sistema.

L_{1-2-3} – ternarni interakcioni parametar koji se dobija optimizacijom na osnovu raspoloživih termodinamičkih i podataka vezanih za fazni dijagram ternarnog sistema.

7. REZULTATI I DISKUSIJA

7. 1. Cu-Al-Ag TERNARNI SISTEM

7.1.1. Polazni podaci o ispitivanim legurama

Za eksperimentalna istraživanja u koncentracionom području Cu-Al-Ag ternarnog sistema izabrana su tri preseka iz ugla bakra sa konstantnim sadržajem Cu - 70,80 i 90at.%, i dva preseka sa molskim odnosima Al:Cu=1:1 (iz ugla srebra) i Cu:Ag=1:1 (iz ugla aluminijuma). U svim ispitivanjima su korišćene livene legure, po četiri iz svakog od odabranih preseka trokomponentnog Cu-Al-Ag sistema. Sastavi i mase ispitivanih legura su dati u tabeli 2.

Tabela 2. Sastav i masa ispitivanih legura (u g) ternarnog sistema Cu-Al-Ag

| Oznaka uzorka | X_{Cu} | X_{Al} | X_{Ag} | m_{Cu} | m_{Al} | m_{Ag} |
|----------------------------------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|
| $x_{Cu} = 0,9$ | | | | | | |
| A1 | 0,9 | 0,02 | 0,08 | 4,3090 | 0,0407 | 0,6503 |
| A2 | 0,9 | 0,04 | 0,06 | 4,4168 | 0,0833 | 0,4999 |
| A3 | 0,9 | 0,06 | 0,04 | 4,5299 | 0,1282 | 0,3418 |
| A4 | 0,9 | 0,08 | 0,02 | 4,6491 | 0,1755 | 0,1754 |
| $x_{Cu} = 0,8$ | | | | | | |
| B1 | 0,8 | 0,04 | 0,16 | 3,6744 | 0,0780 | 1,2476 |
| B2 | 0,8 | 0,08 | 0,12 | 3,8547 | 0,1637 | 0,9816 |
| B3 | 0,8 | 0,12 | 0,08 | 4,0536 | 0,2582 | 0,6882 |
| B4 | 0,8 | 0,16 | 0,04 | 4,2742 | 0,3629 | 0,3628 |
| $x_{Cu} = 0,7$ | | | | | | |
| C1 | 0,7 | 0,06 | 0,24 | 3,0894 | 0,1124 | 1,7982 |
| C2 | 0,7 | 0,12 | 0,18 | 3,3127 | 0,2411 | 1,4461 |
| C3 | 0,7 | 0,18 | 0,12 | 3,5709 | 0,3899 | 1,0392 |
| C4 | 0,7 | 0,24 | 0,06 | 3,8727 | 0,5638 | 0,5635 |
| Cu:Ag=1:1 | | | | | | |
| D1 | 0,4 | 0,2 | 0,4 | 1,0309 | 0,2189 | 1,7502 |
| D2 | 0,25 | 0,5 | 0,25 | 0,9192 | 0,5204 | 1,5604 |
| D3 | 0,2 | 0,6 | 0,2 | 0,7554 | 0,9622 | 1,2824 |
| D4 | 0,1 | 0,8 | 0,1 | 0,4922 | 1,6721 | 0,8356 |
| Cu:Al=1:1 | | | | | | |
| F1 | 0,4 | 0,4 | 0,2 | 1,3196 | 0,5603 | 1,1201 |
| F2 | 0,325 | 0,325 | 0,35 | 0,8134 | 0,3454 | 1,8412 |
| F3 | 0,2 | 0,2 | 0,6 | 0,4603 | 0,1954 | 2,3443 |
| F4 | 0,1 | 0,1 | 0,8 | 0,1999 | 0,0849 | 2,7152 |

7.1.2. Karakterizacija legura i ispitivanje mikrostrukture

Za karakterizaciju legura u ternarnom sistemu Cu-Al-Ag, korišćene su sledeće metode: optička mikroskopija (LOM), skenirajuća elektronska mikroskopija sa EDS analizom (SEM-EDS), diferencijalno-termijska analiza (DTA), merenje mikrotvrdoće i tvrdoće po Vikersu i merenje električne provodljivosti.

7.1.2.1. Rezultati SEM-EDS analize

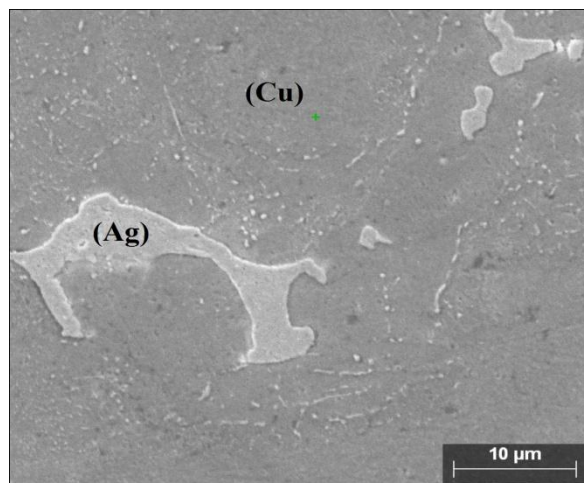
SEM-EDS analiza izvršena je na legurama A2, B1, B2, B3, C1, C2, D1, D3, D4, F2 i F4. Dobijeni rezultati EDS analize su predstavljeni u tabeli 3., dok su rezultati SEM ispitivanja dati na slikama 12. i 13.

Tabela 3. Pregled rezultata EDS analize

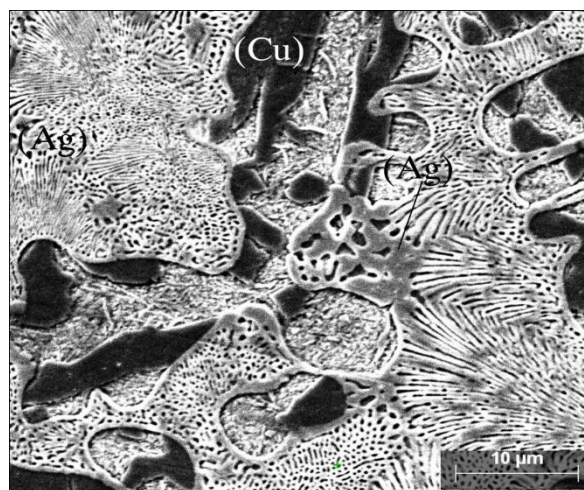
| Uzorak | Ukupni sastav (at.%) | | | Teorijski očekivane faze | Eksp. određene faze (at.%) | | |
|--------|----------------------|----|------|--------------------------|----------------------------|----|----|
| | | | | | Cu | Al | Ag |
| A2 | Cu | 90 | (Cu) | (Cu) | 94 | 3 | 3 |
| | Al | 4 | (Ag) | (Ag) | 15 | 3 | 82 |
| | Ag | 6 | | | | | |
| B1 | Cu | 80 | (Cu) | (Cu) | 80 | 18 | 2 |
| | Al | 4 | (Ag) | (Ag) | 9 | 4 | 87 |
| | Ag | 6 | | | | | |
| B2 | Cu | 80 | (Cu) | (Cu) | 87 | 9 | 4 |
| | Al | 8 | (Ag) | (Ag) | 15 | 12 | 73 |
| | Ag | 12 | | | | | |
| B3 | Cu | 80 | (Cu) | (Cu) | 85 | 10 | 5 |
| | Al | 12 | (Ag) | (Ag) | 20 | 2 | 78 |
| | Al | 12 | | | | | |

| | | | | | | | |
|----|----|------|-------------|-------------|----|----|----|
| C1 | Cu | 70 | (Cu) | (Cu) | 64 | 5 | 31 |
| | Al | 6 | (Ag) | (Ag) | 15 | 2 | 83 |
| | Ag | 24 | | | | | |
| C2 | Cu | 70 | (Cu) | (Cu) | 85 | 10 | 5 |
| | Al | 12 | (Ag) | (Ag) | 13 | 2 | 85 |
| | Ag | 18 | | | | | |
| D1 | Cu | 40 | (Ag) | (Ag) | 17 | 2 | 81 |
| | Al | 20 | γ D8 | γ D8 | 92 | 4 | 4 |
| | Ag | 40 | | | | | |
| D3 | Cu | 20 | θ | θ | 34 | 65 | 1 |
| | Al | 60 | ξ | ξ | 55 | 39 | 6 |
| | Ag | 20 | (Al) | (Al) | 30 | 64 | 6 |
| D4 | Cu | 10 | (Al) | (Al) | 3 | 90 | 7 |
| | Al | 80 | θ | θ | 30 | 63 | 7 |
| | Ag | 10 | ξ | ξ | 7 | 44 | 49 |
| F2 | Cu | 32,5 | δ | δ | 64 | 32 | 4 |
| | Al | 32,5 | ξ | ξ | 8 | 28 | 64 |
| | Ag | 35 | | | | | |
| F4 | Cu | 10 | μ | μ | 5 | 8 | 87 |
| | Al | 10 | γ D8 | γ D8 | 68 | 24 | 8 |
| | Ag | 80 | (Ag) | (Ag) | 9 | 3 | 88 |

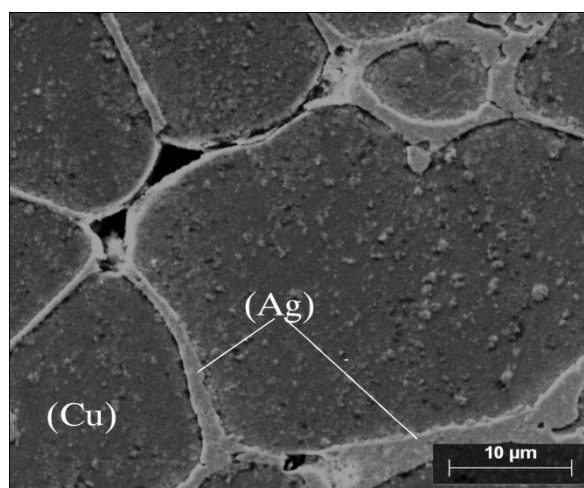
Na slici 12., su prikazane SEM fotografije ispitivanih uzoraka Cu-Al-Ag sistema.



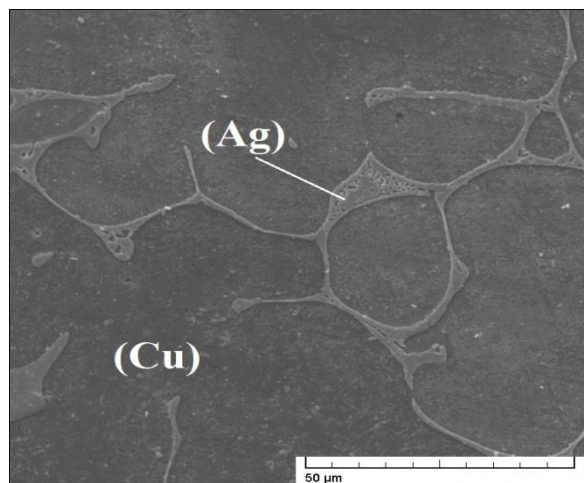
a) Legura A2($Cu_{90}Al_4Ag_6$)



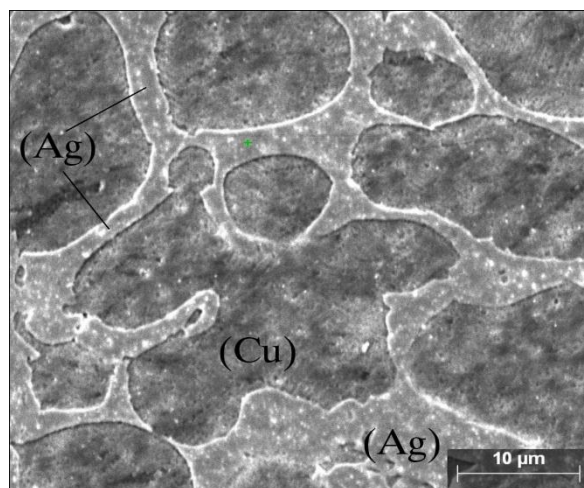
b) Legura B1($Cu_{80}Al_4Ag_{16}$)



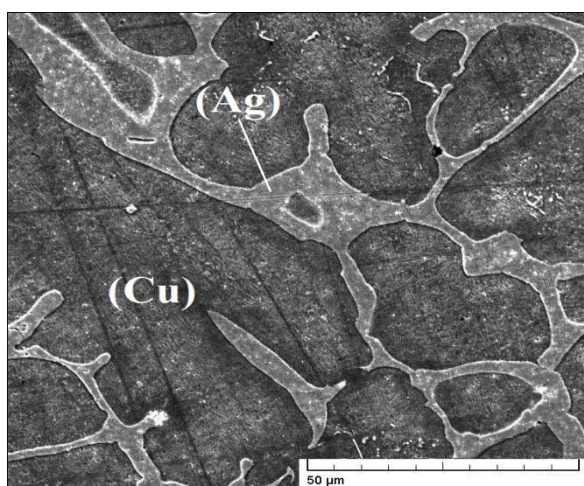
c) Legura B2($Cu_{80}Al_8Ag_{12}$)



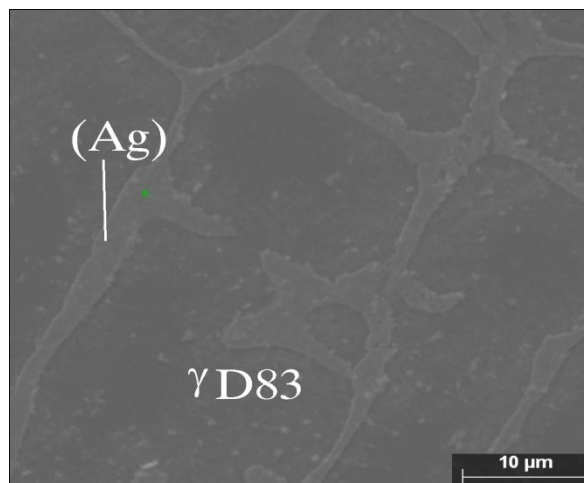
d) Legura B3 ($Cu_{80}Al_{12}Ag_8$)



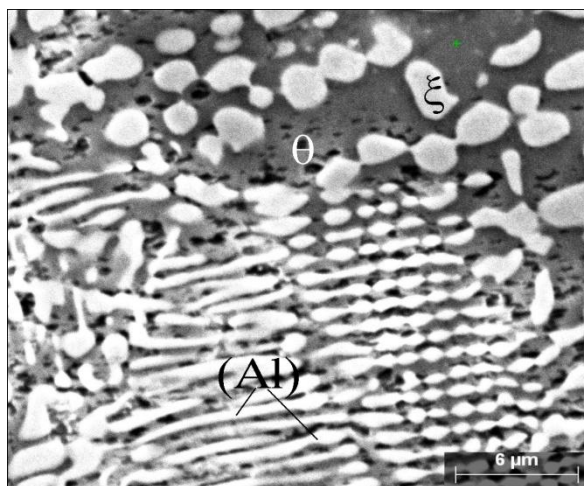
e) Legura C1 ($Cu_{70}Al_6Ag_{24}$)



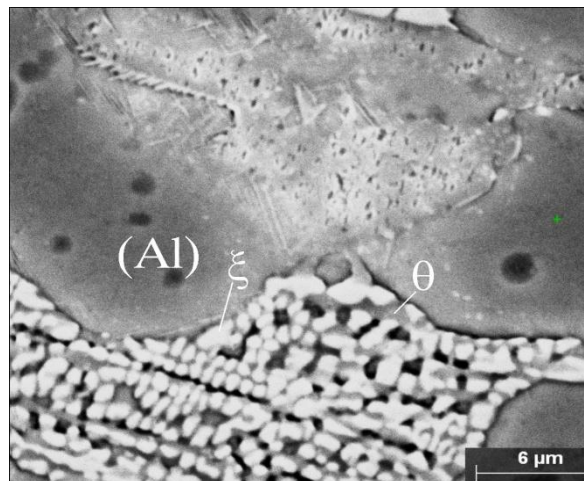
f) Legura C2 ($Cu_{70}Al_{12}Ag_{18}$)



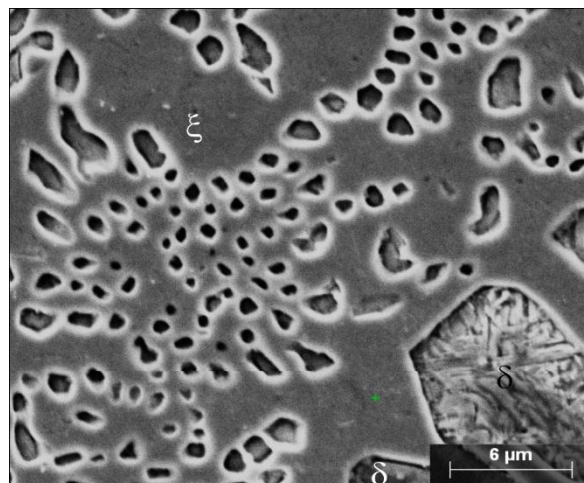
g) Legura D1(Cu₄₀Al₂₀Ag₄₀)



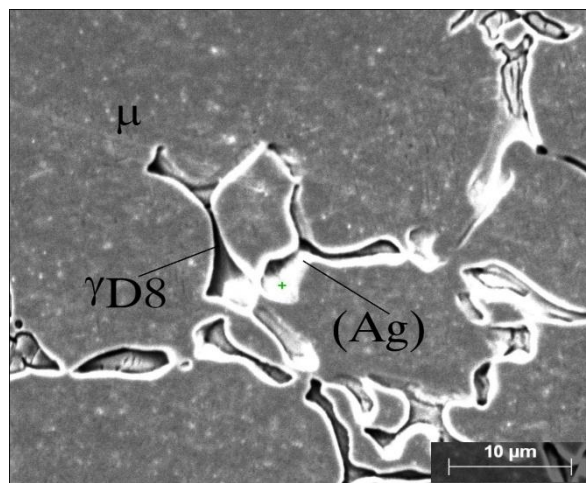
h) Legura D3(Cu₂₀Al₆₀Ag₂₀)



i) Legura D4($Cu_{10}Al_{80}Ag_{10}$)



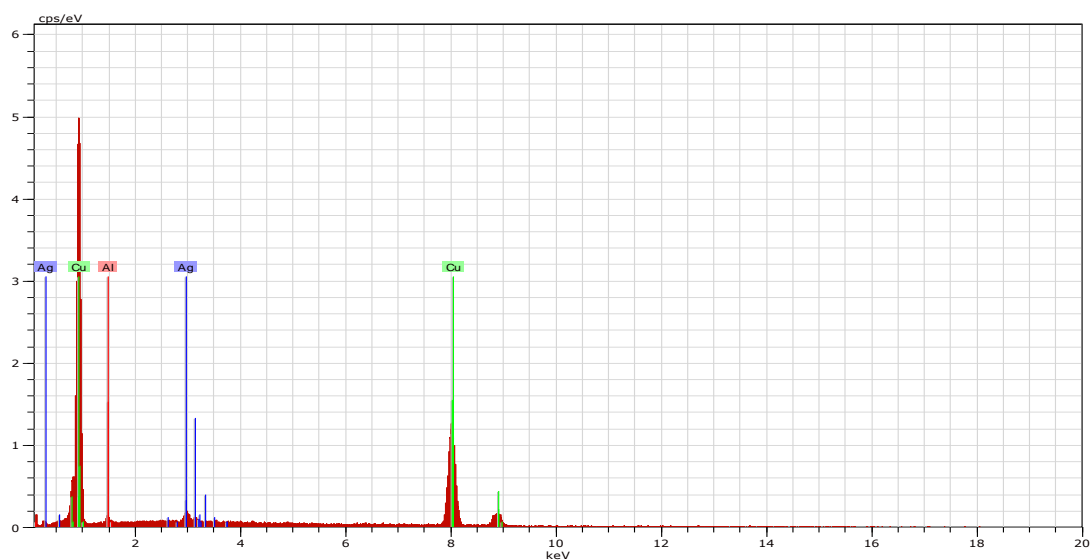
j) Legura F2($Cu_{32,5}Al_{32,5}Ag_{35}$)



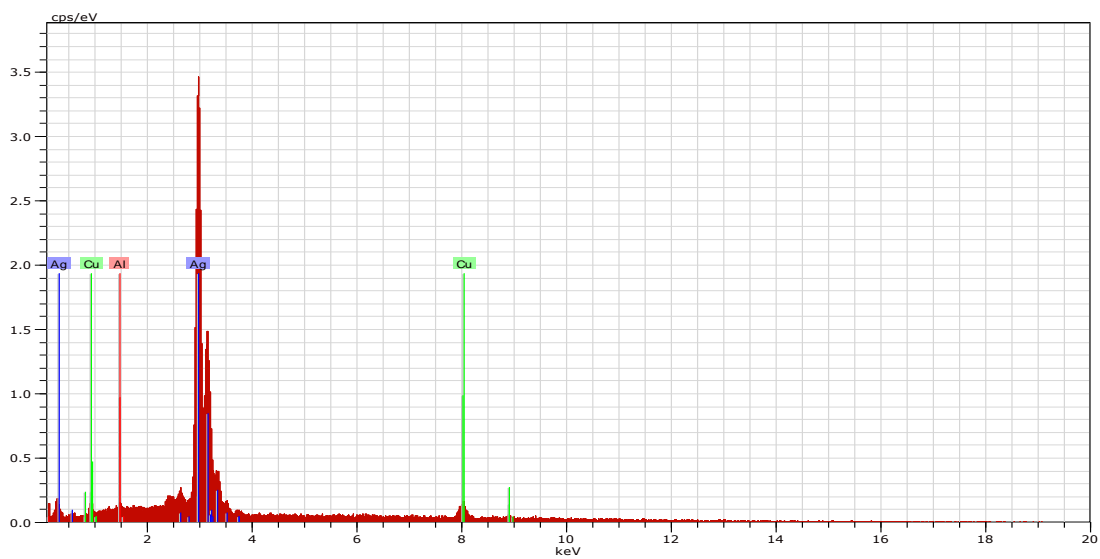
k) Legura F4(Cu₁₀Al₁₀Ag₈₀)

Slika 12. SEM fotografije ispitivanih uzoraka (a – k)

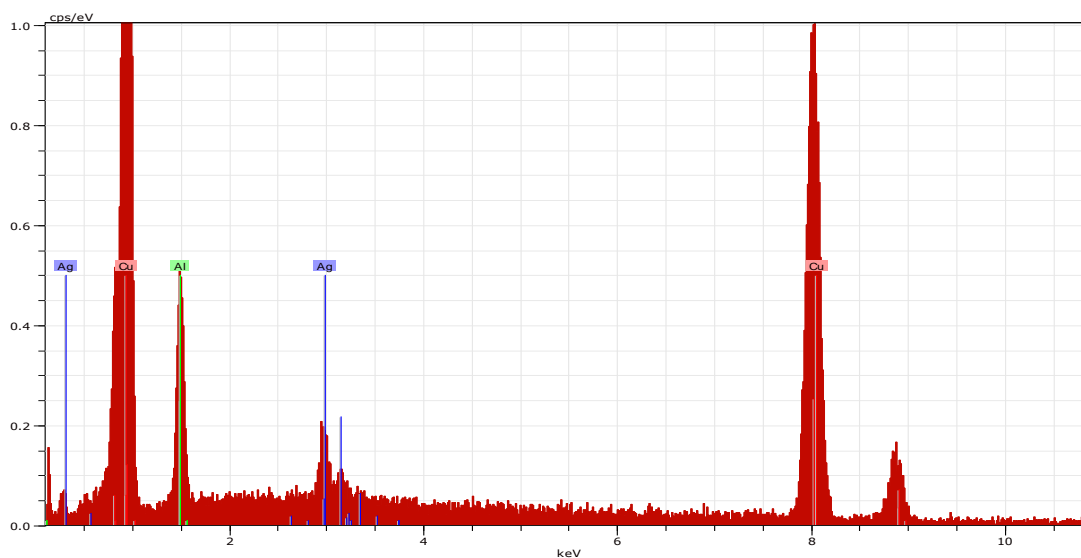
Na slici 13., su prikazani spektri ispitivanih uzoraka A2, B1, D4 i F4, odnosno njihovih karakterističnih faza (a – j).



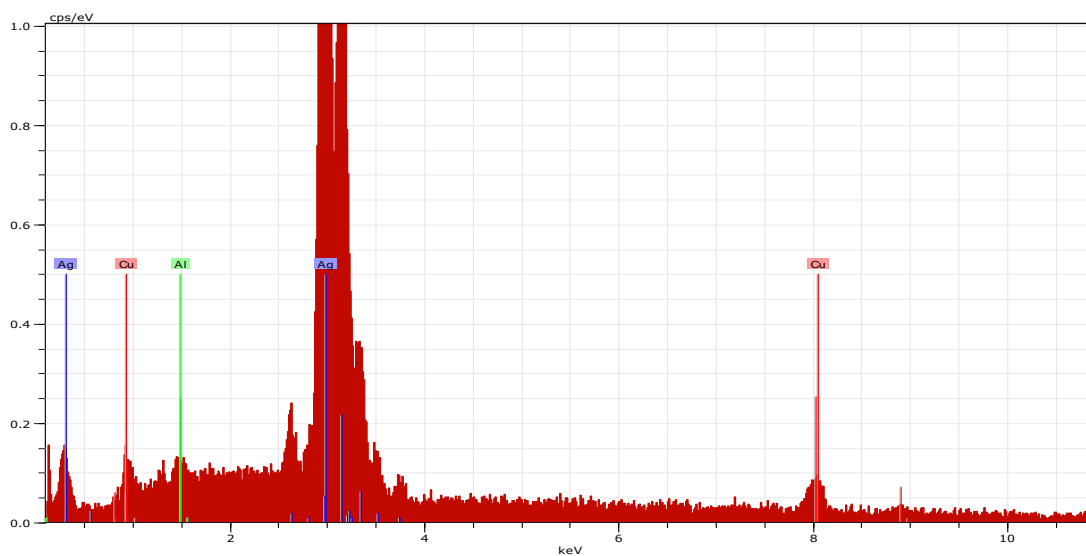
a) Legura A2 – (Cu) faza (Cu₈₀Al₁₈Ag₂)



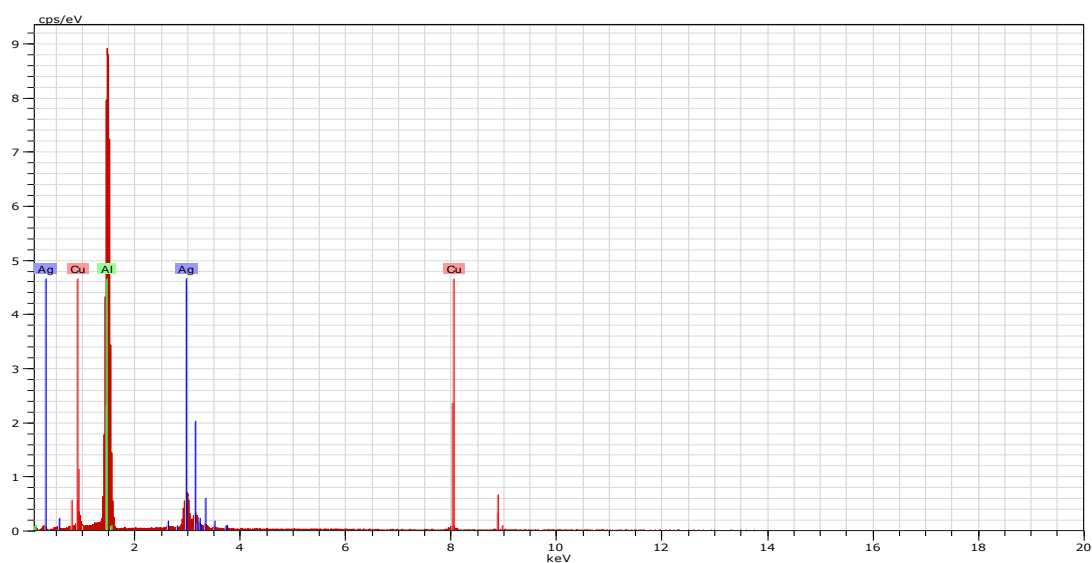
b) Legura A2 – (Ag) faza ($Cu_{15}Al_3Ag_{82}$)



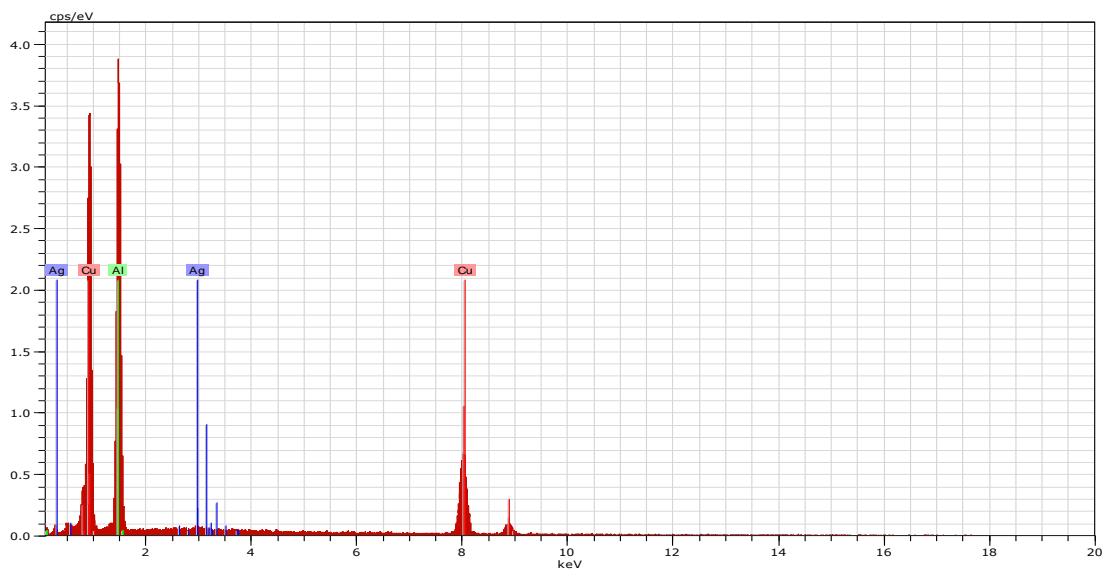
c) Legura B1 – (Cu) faza ($Cu_{80}Al_{18}Ag_2$)



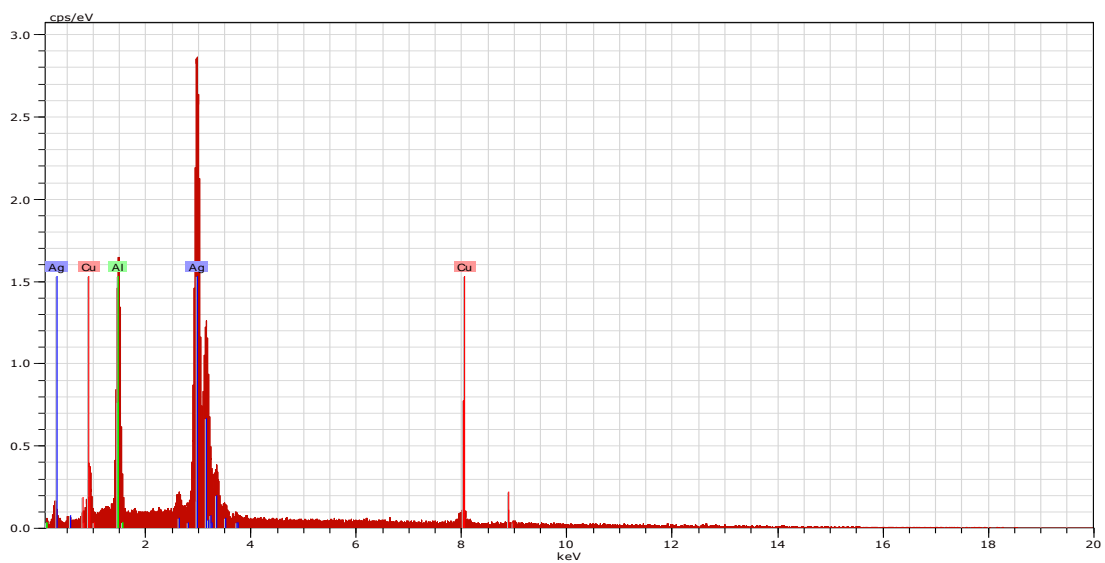
d) Legura B1 – (Ag) faza ($\text{Cu}_9\text{Al}_4\text{Ag}_{87}$)



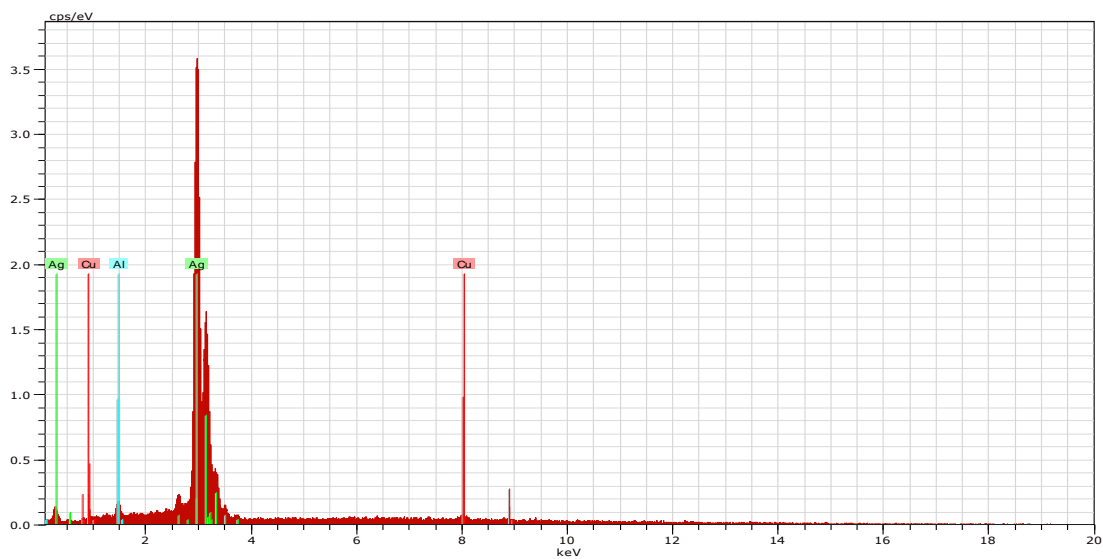
e) Legura D4 – (Al) faza ($\text{Cu}_3\text{Al}_{90}\text{Ag}_7$)



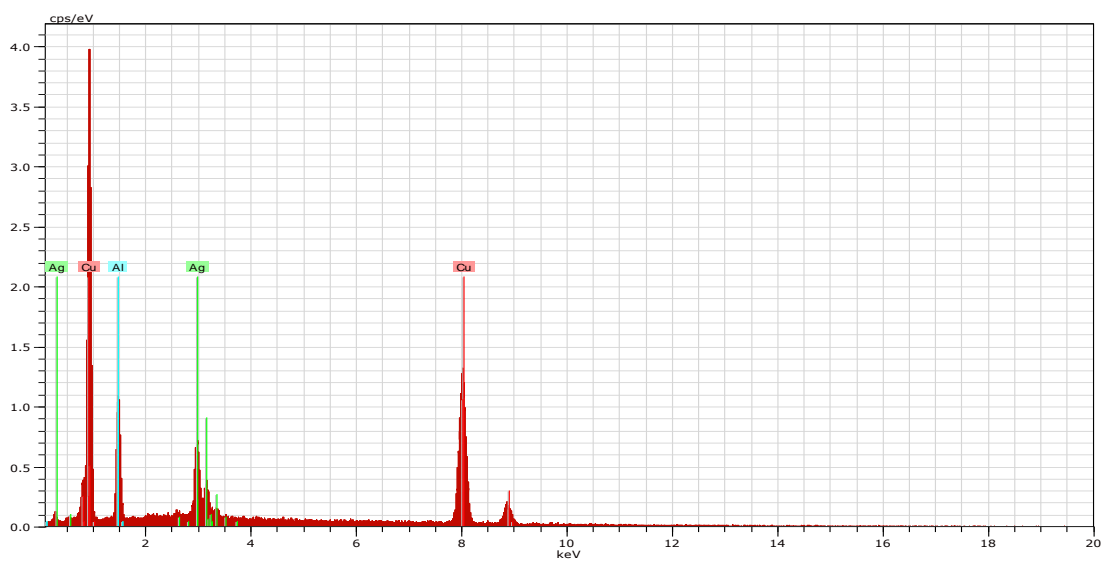
f) Legura D4 – θ faza ($\text{Cu}_{30}\text{Al}_{63}\text{Ag}_7$)



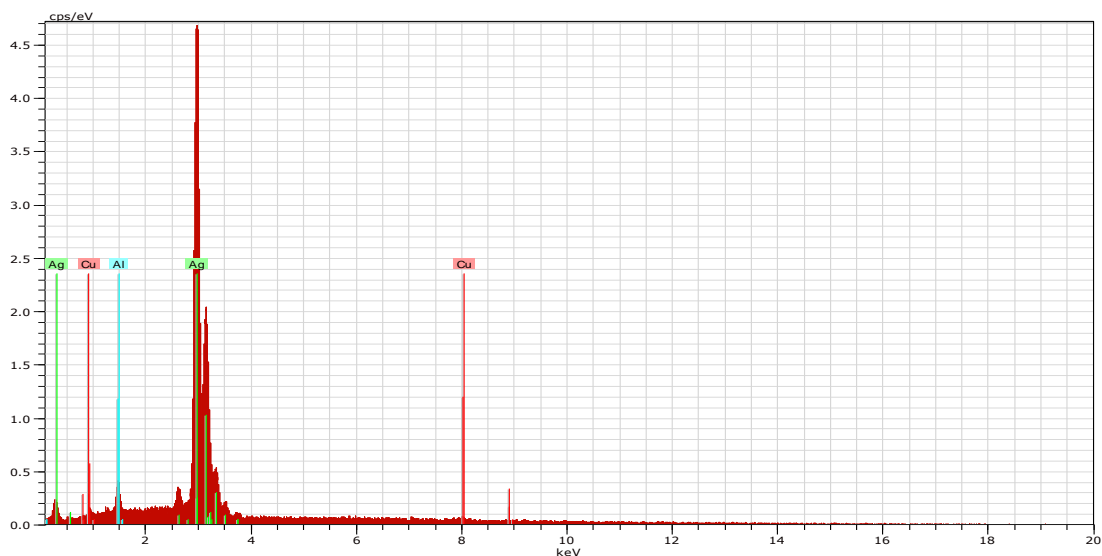
g) Legura D4 – ζ faza ($\text{Cu}_7\text{Al}_{44}\text{Ag}_{49}$)



h) Legura F4 – (Ag) faza ($Cu_9Al_3Ag_{88}$)



i) Legura F4 – $\gamma D8$ faza ($Cu_{68}Al_{24}Ag_8$)



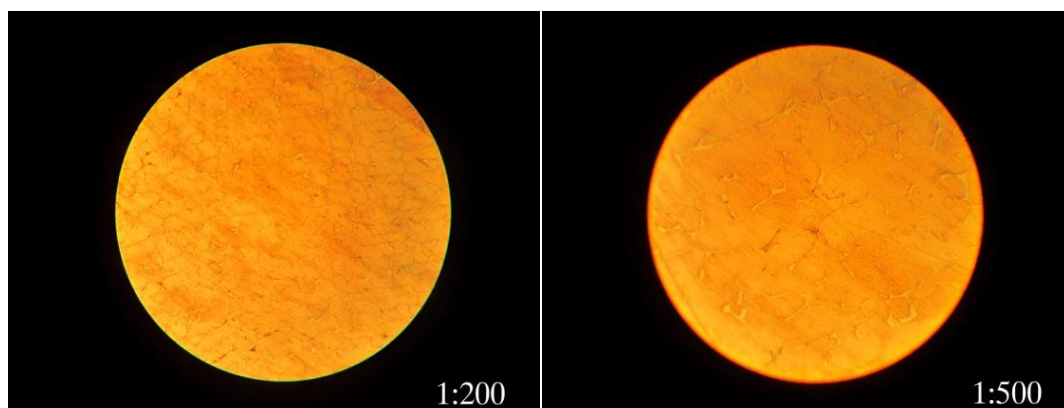
j) Legura F4 – μ faza ($Cu_5Al_8Ag_{87}$)

Slika 13. Rezultati EDS analize ispitivanih uzoraka (a - j)

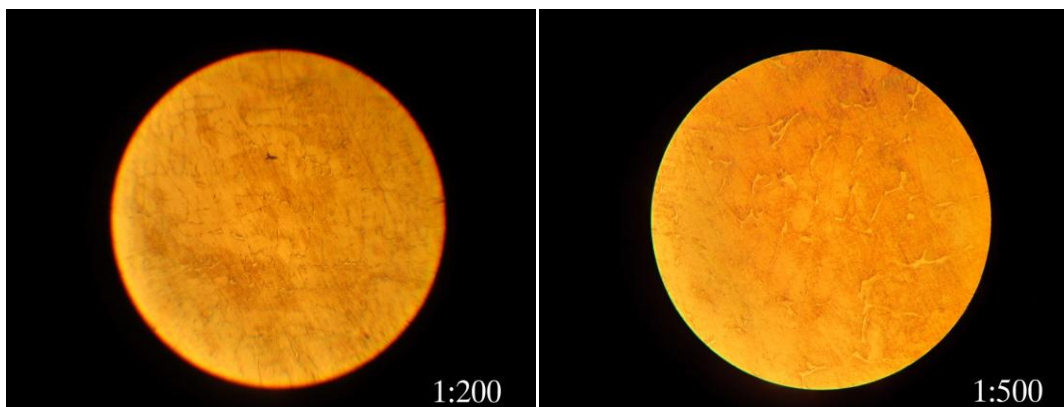
Na osnovu izvršene strukturne analize korišćenjem SEM-EDS metode, potvrđeno je postojanje svih očekivanih faza u ispitivanom sistemu. Izvršena analiza ukazuje da u strukturi ispitivanih uzoraka dominira prisustvo čvrstih rastvora na bazi srebra, bakra i alumijuma. Čvrsti rastvor na bazi srebra (Ag), se uglavnom javlja u obliku precipitata oko zrna čija je osnova čvrsti rastvor na bazi bakra (Cu), dok je aluminijum raspršen po čitavoj zapremini legura. Ovakva struktura je posebno karakteristična za legure bogate na bakru, tj. legure u oblasti sa konstantnim sadržajem bakra 70, 80 i 90at.%, respektivno, i promenljivim sadržajem srebra i aluminiijuma. Kod legura iz oblasti vertikalnog preseka Cu:Ag=1:1, čvrsti rastvor aluminiijuma (Al), se javlja u drugačijoj formi. Kod eutektičke legure sastava $Cu_{20}Al_{60}Ag_{20}$ - (D3), aluminijum odgovara svetloj fazi u lamelarnom obliku formiranom tokom eutektičkog očvršćavanja, dok se kod legure D4 sastava $Cu_{10}Al_{80}Ag_{10}$ javlja kao osnova zrna. SEM-EDS metodom je potvrđeno i postojanje svetle ξ faze, zatim δ , θ , μ faza, koje se na SEM fotografijama javljaju u različitim nijansama sive boje i tamne γ D8 faze.

7.1.2.2. Rezultati optičke mikroskopije

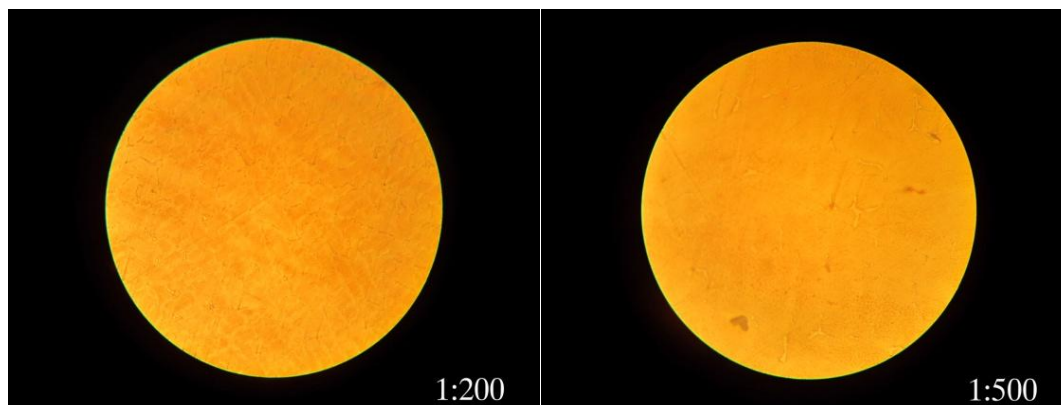
Razvijanje strukture kod optičke mikroskopije vršeno je rastvorom FeCl_3 sa metanolom. Struktura legura je snimana optičkim mikroskopom pri uvećanjima 200 i 500 puta. Mikrostruktura odabranih uzoraka je predstavljena na slikama 14 - 29.



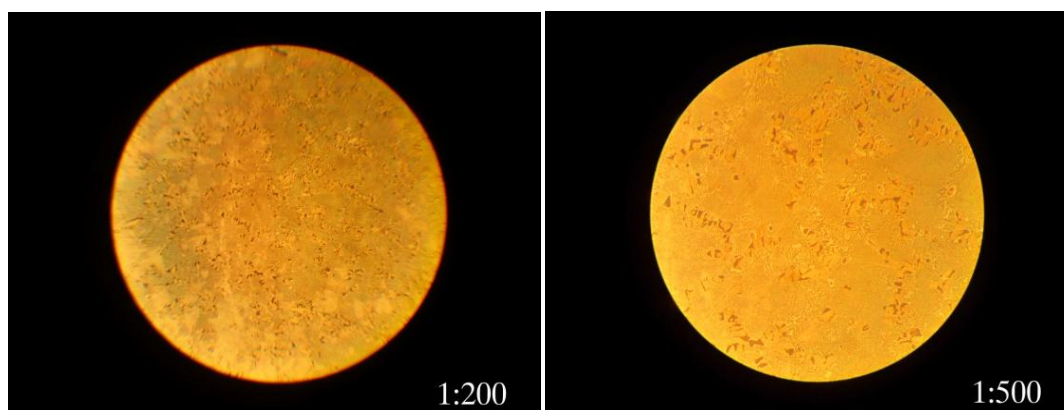
Slika 14. Legura A1 ($\text{Cu}_{90}\text{Al}_2\text{Ag}_8$)



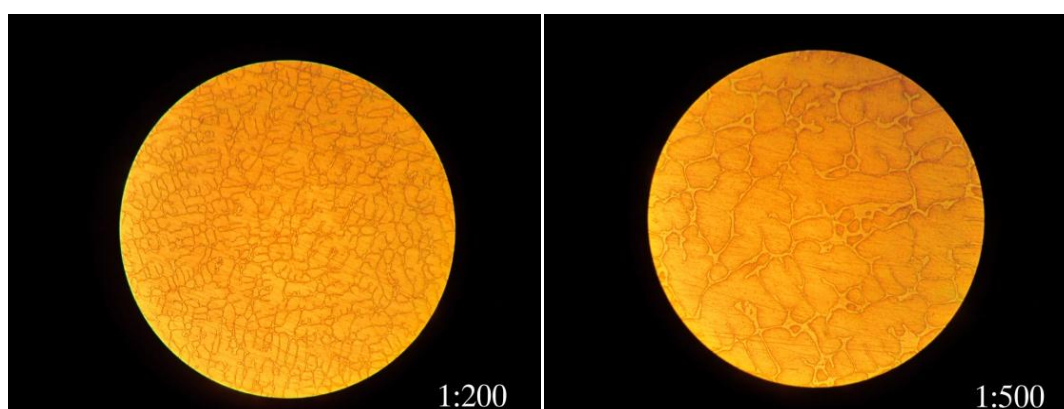
Slika 15. Legura A2 ($\text{Cu}_{90}\text{Al}_4\text{Ag}_6$)



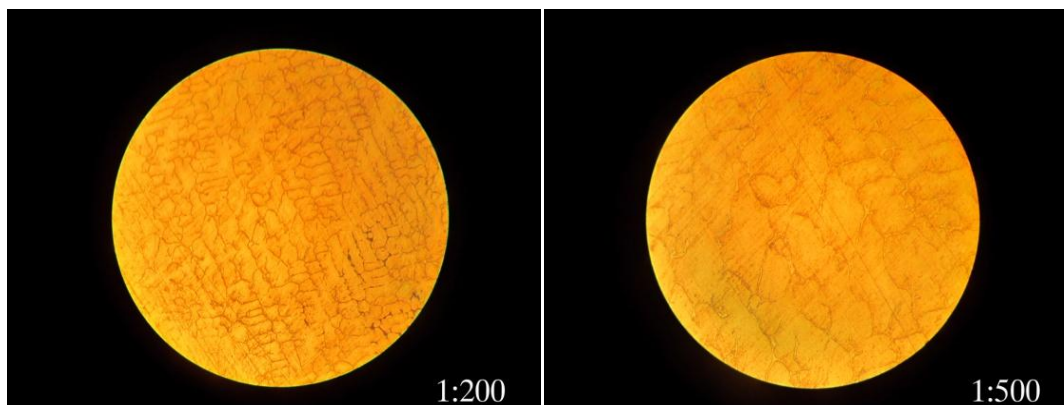
Slika 16. Legura A3 ($Cu_{90}Al_6Ag_4$)



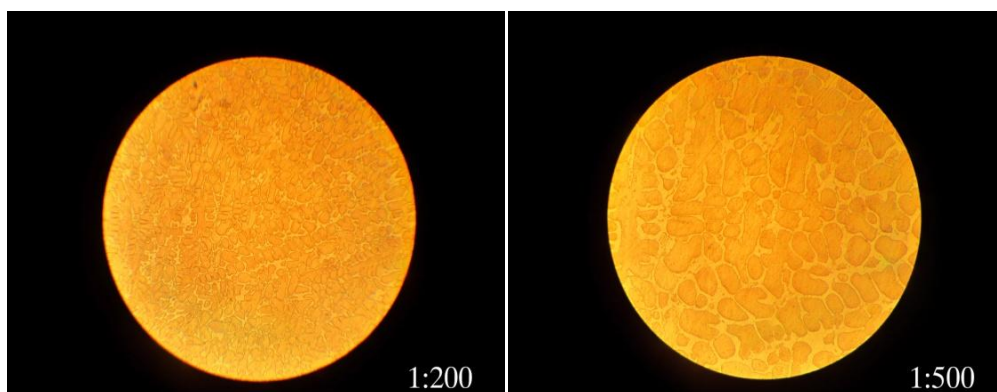
Slika 17. Legura B1 ($Cu_{80}Al_4Ag_{16}$)



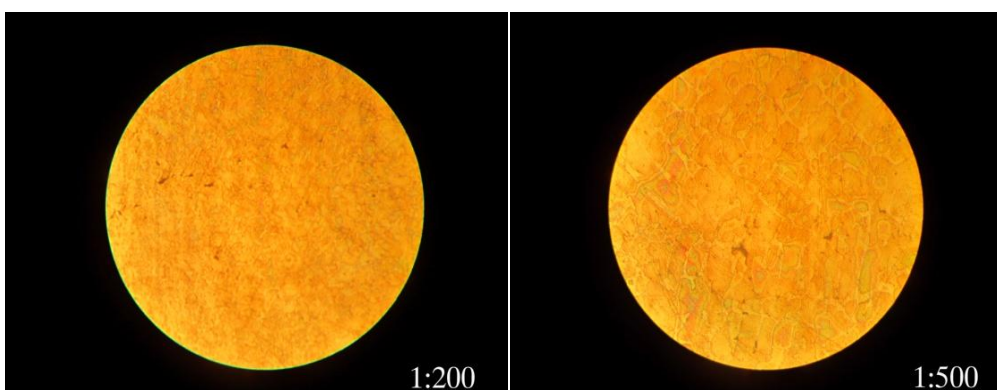
Slika 18. Legura B2 ($Cu_{80}Al_8Ag_{12}$)



Slika 19. Legura B3 ($Cu_{80}Al_{12}Ag_8$)

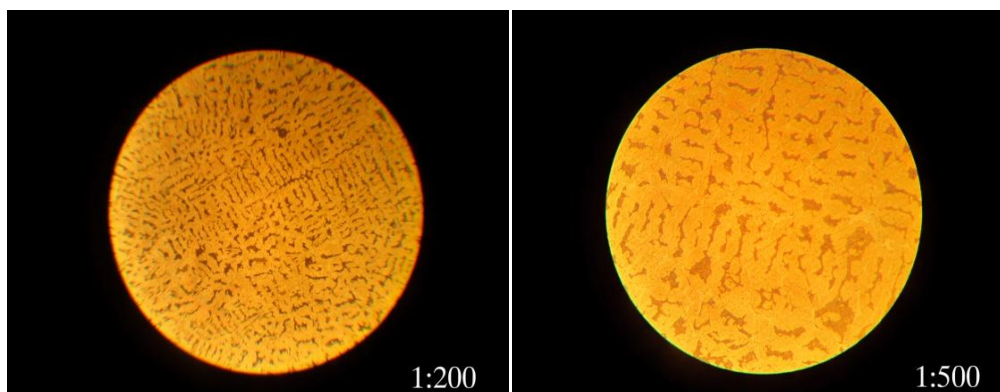


Slika 20. Legura C1 ($Cu_{70}Al_6Ag_{24}$)



Slika 21. Legura C2 ($Cu_{70}Al_{12}Ag_{18}$)

Mikrostruktura uzoraka bogatih na bakru (70, 80 i 90%at.Cu), koja je predstavljena na slikama 14-21., se sastoji od primarnih kristala čvrstog rastvora na bazi bakra (Cu) i čvrstog rastvora na bazi srebra (Ag), u obliku precipitata po ivicama kristala bakra.

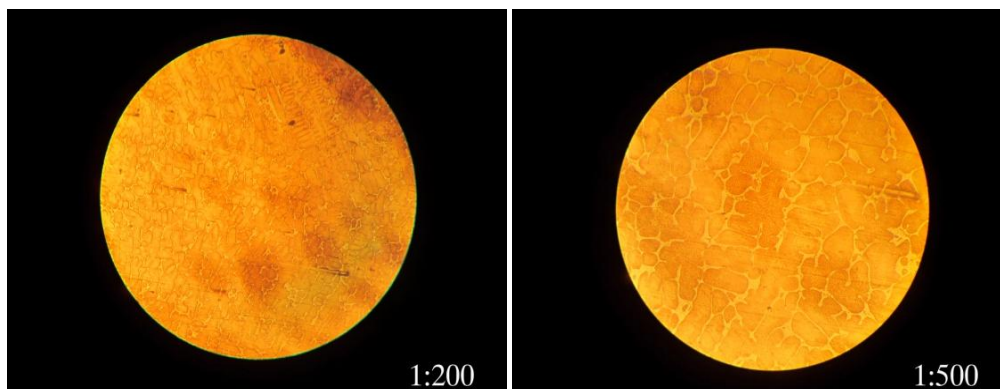


Slika 22. Legura C3 ($Cu_{70}Al_{18}Ag_{12}$)

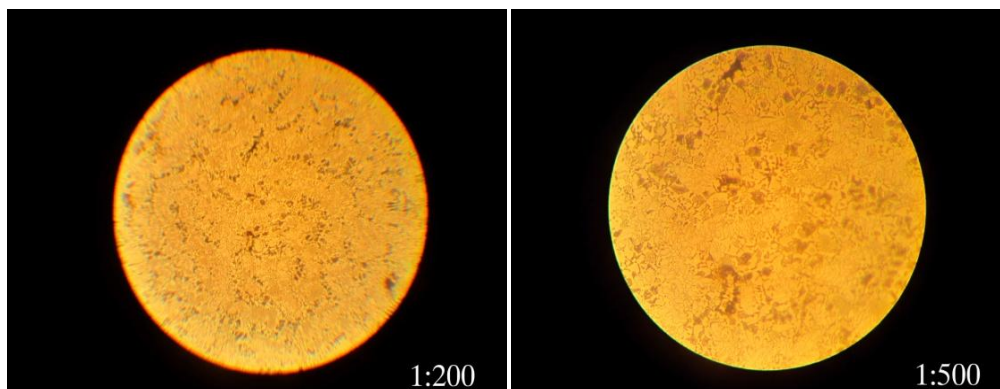


Slika 23. Legura C4 ($Cu_{70}Al_{24}Ag_6$)

Uzorak C3 na slici 22., se karakteriše dendritnom strukturom dok se kod legure C4 (sl. 23.), sastava $70Cu_{24}Al_6Ag$, javlja martenzitna struktura - što je i očekivano s obzirom da je sastav ove legure u oblasti postojanja β faze.

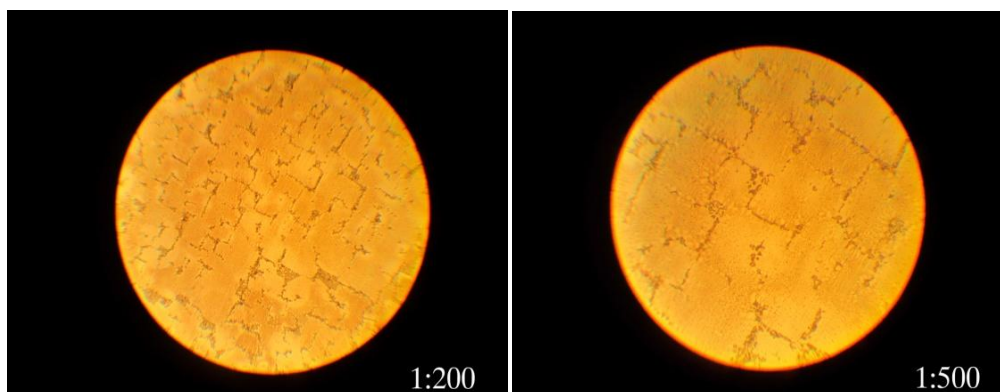


Slika 24. Legura D1 ($Cu_{40}Al_{20}Ag_{40}$)



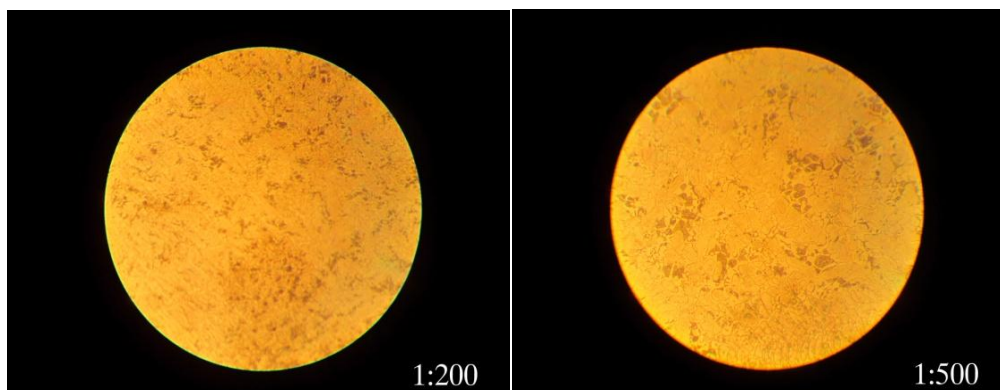
Slika 25. Legura D2 ($Cu_{25}Al_{50}Ag_{25}$)

U strukturi uzorka D1 (sl. 24.), se javljaju krupna, poligonalna zrna γ D8 faze sa precipitiranim čvrstim rastvorom na bazi srebra (Ag) po ivicama zrna, dok se kod uzorka D2, (sl. 25.), u osnovi ξ faze javlja sitnozrna struktura θ i η faze.

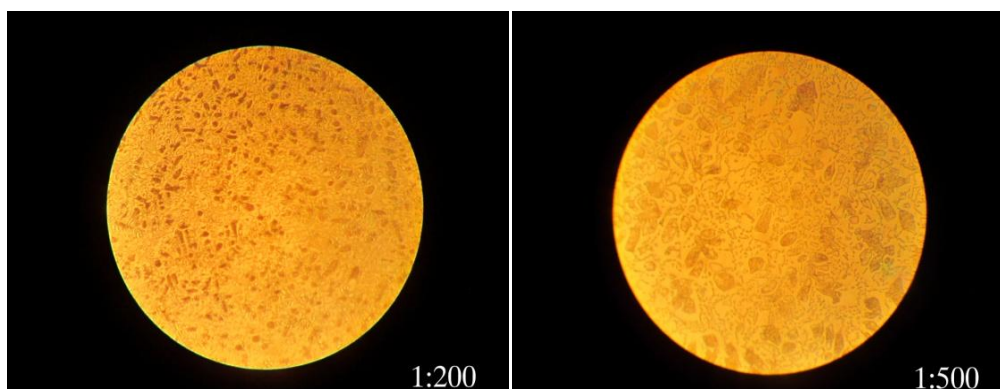


Slika 26. Legura D3 ($Cu_{20}Al_{60}Ag_{20}$)

Mikrostruktura uzorka D3 - eutektičke legure na slici 26., se sastoji od tamne osnove koju čini θ faza, krupnih primarnih kristala ξ faze i čvrstog rastvora na bazi aluminijuma (Al) u lamelarnom obliku, formiranog tokom eutektičkog očvršćavanja.

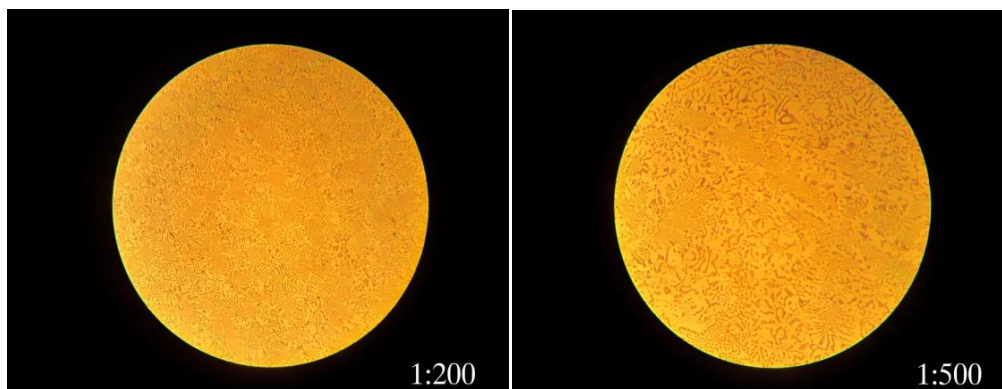


Slika 27. Legura F1 ($Cu_{40}Al_{40}Ag_{20}$)



Slika 28. Legura F2 ($Cu_{32,5}Al_{32,5}Ag_{35}$)

Kod uzoraka F1 i F2 (Sl. 27. i 28.), se javlja slična sitnozrna struktura koju kod uzorka F1 čine tamni ovalni kristali ζ faze i vrlo sitni kristali nepravilnog oblika ξ faze dok su kod F2 uzorka kristali δ faze uronjeni u svetliju osnovu ζ faze.



Slika 29. Legura F3 ($Cu_{20}Al_{20}Ag_{60}$)

Na slici 29., mikrostrukturu uzorka F3 čine sitnozrni ovalni kristali $\gamma D8$ faze i igličaste forme μ faze u osnovi čvrstog rastvora na bazi srebra (Ag).

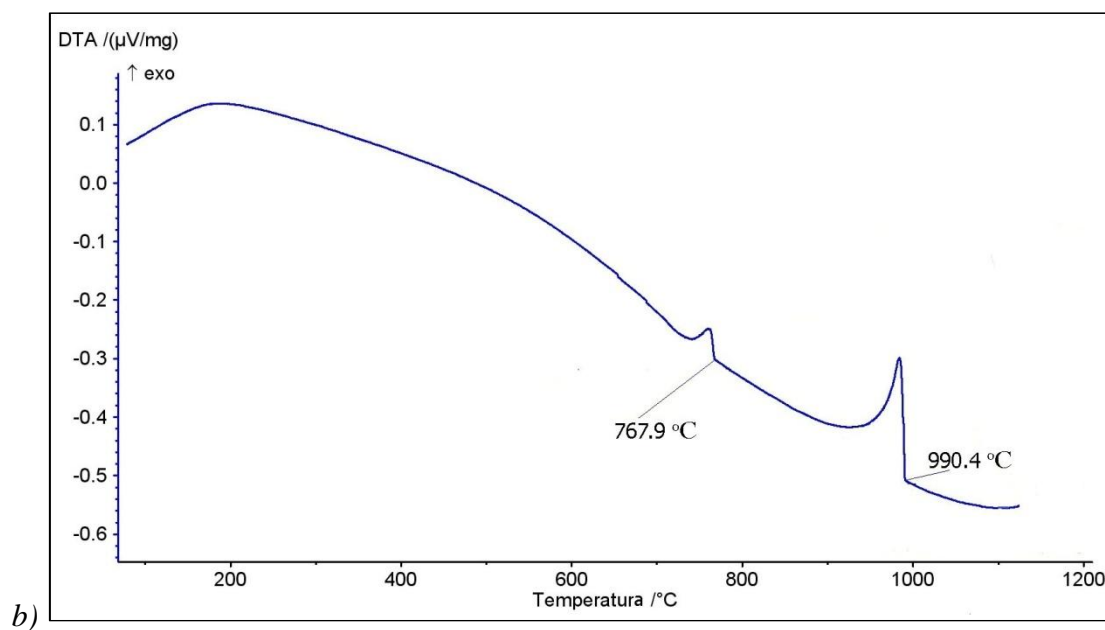
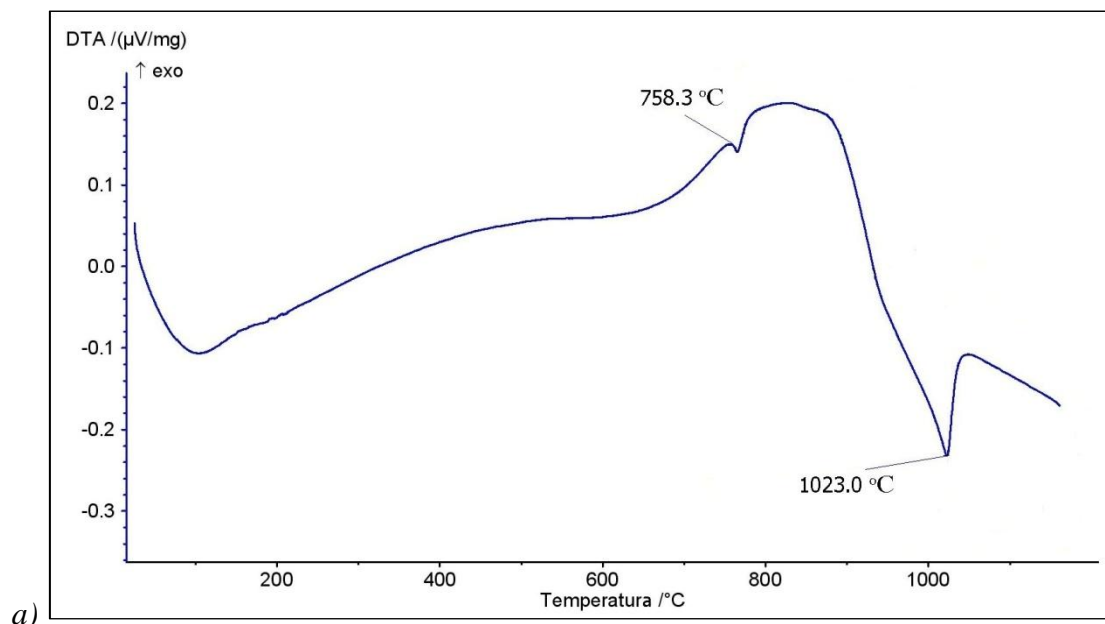
7.1.3. Rezultati termijske analize

Ispitivanje i određivanje temperatura faznih transformacija Cu-Al-Ag ternarnog sistema vršeno je primenom diferencijalne termijske analize (DTA) na uzorcima navedenim u tabeli 4., duž tri odabrana preseka iz ugla bakra pri konstantnom sadržaju 70, 80 i 90 at.% Cu i promenljivom sadržaju Al i Ag, kao i iz ugla aluminijuma pri molaskom odnosu Cu:Ag = 1:1 i iz ugla srebra pri molaskom odnosu Cu:Al=1:1. Ispitivani uzorci su nakon homogenizacije zagrevani i hlađeni brzinom zagrevanja i hlađenja od $10^{\circ}C/min$ pri čemu su dobijene krive zagrevanja i hlađenja na osnovu kojih su određene karakteristične temperature faznih transformacija prikazane u tabeli 4. Pri određivanju karakterističnih temperatura faznih transformacija za likvidus i druge temperature faznih transformacija uzimani vrhovi pikova, dok je za solidus temperature korišćen onset [275].

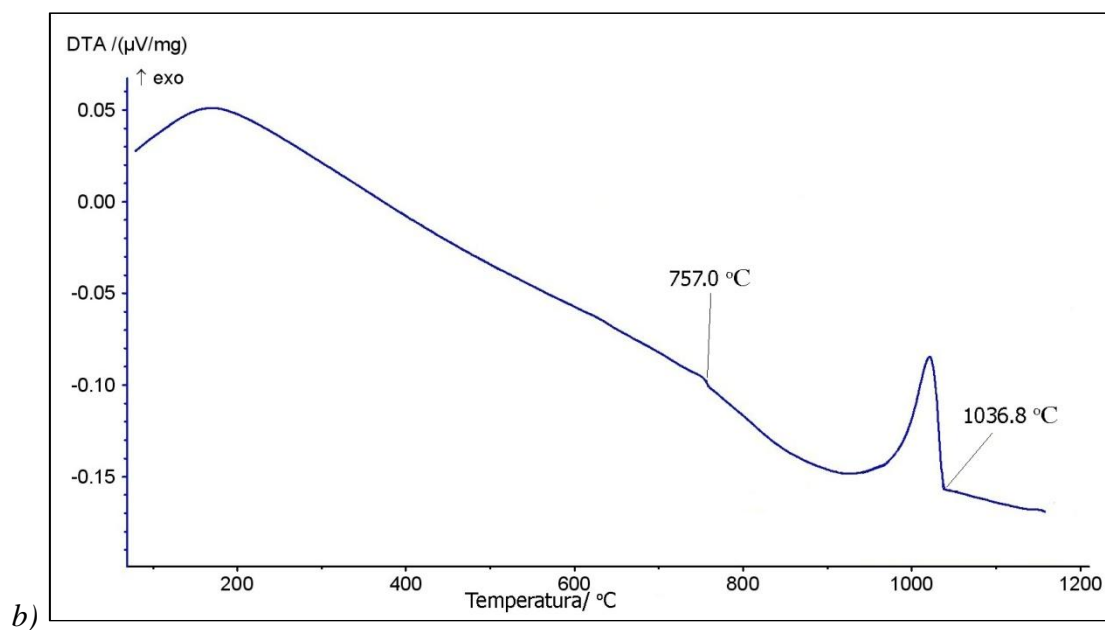
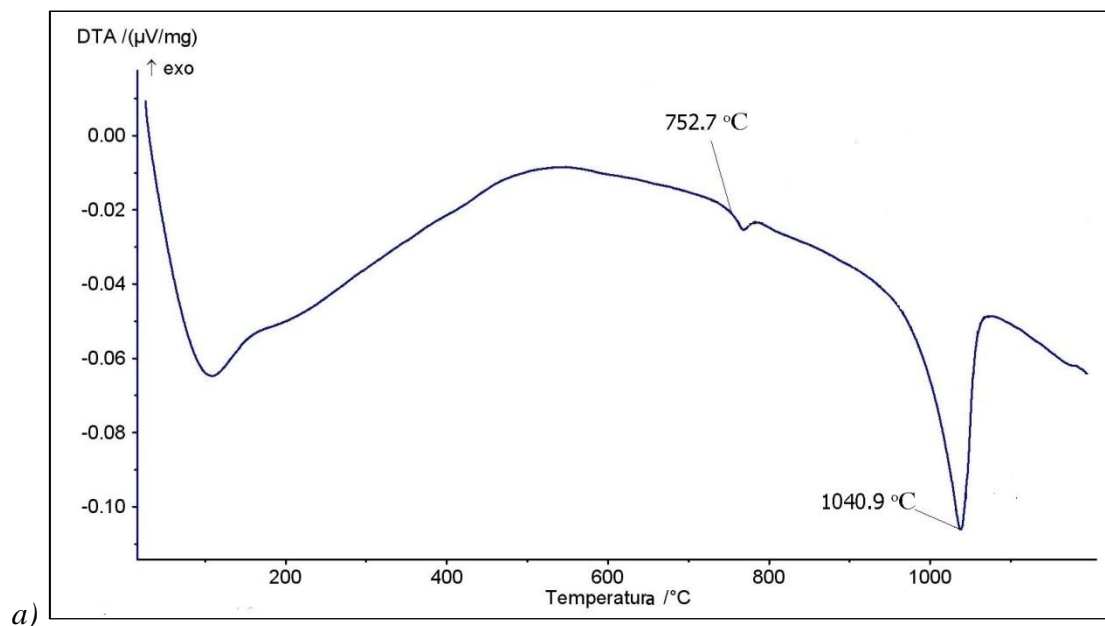
Tabela 4. DTA rezultati ispitivanih uzoraka Cu-Al-Ag ternarnog sistema

| Uzorak | Sastav uzorka (at.%) | Temperatura fazne transformacije (°C) | | | | | |
|--------|--|---------------------------------------|--------|-----------------------------|-------|----------|--------|
| | | Solidus | | Ostale fazne transformacije | | Likvidus | |
| | | Zagrev. | Hlađ. | Zagrev. | Hlađ. | Zagrev. | Hlađ. |
| A1 | Cu ₉₀ Al ₂ Ag ₈ | 758,3 | 767,9 | - | - | 1023,0 | 990,4 |
| A2 | Cu ₉₀ Al ₄ Ag ₆ | 752,7 | 757,0 | - | - | 1040,9 | 1036,8 |
| A3 | Cu ₉₀ Al ₆ Ag ₄ | 971,7 | 1006,0 | - | - | 1047,5 | 1041,6 |
| A4 | Cu ₉₀ Al ₈ Ag ₂ | 991,8 | 1009,9 | - | - | 1061,0 | 1065,9 |
| B1 | Cu ₈₀ Al ₄ Ag ₁₆ | 790,0 | 791,0 | - | - | 952,0 | 970,0 |
| B2 | Cu ₈₀ Al ₈ Ag ₁₂ | 790,9 | 792,4 | - | - | 989,8 | 1007,9 |
| B3 | Cu ₈₀ Al ₁₂ Ag ₈ | 788,6 | 798,9 | - | - | 1003,7 | 995,3 |
| B4 | Cu ₈₀ Al ₁₆ Ag ₄ | 908,9 | 930,4 | 843,8 | - | 1026,1 | 1010,5 |
| C1 | Cu ₇₀ Al ₆ Ag ₂₄ | 777,0 | 788,2 | - | - | 932,0 | 927,4 |
| C2 | Cu ₇₀ Al ₁₂ Ag ₁₈ | 769,8 | 793,7 | - | - | 927,2 | 933,7 |
| C3 | Cu ₇₀ Al ₁₈ Ag ₁₂ | 775,6 | 782,9 | 554,3 | - | 946,8 | 941,0 |
| D2 | Cu ₂₅ Al ₅₀ Ag ₂₅ | 536,6 | 537,0 | 612,0 | 632,0 | 710,0 | 713,7 |
| D4 | Cu ₁₀ Al ₈₀ Ag ₁₀ | 503,2 | 497,4 | - | - | 547,5 | 539,5 |
| F4 | Cu ₁₀ Al ₁₀ Ag ₈₀ | 793,7 | 762,5 | - | - | 846,2 | 853,5 |

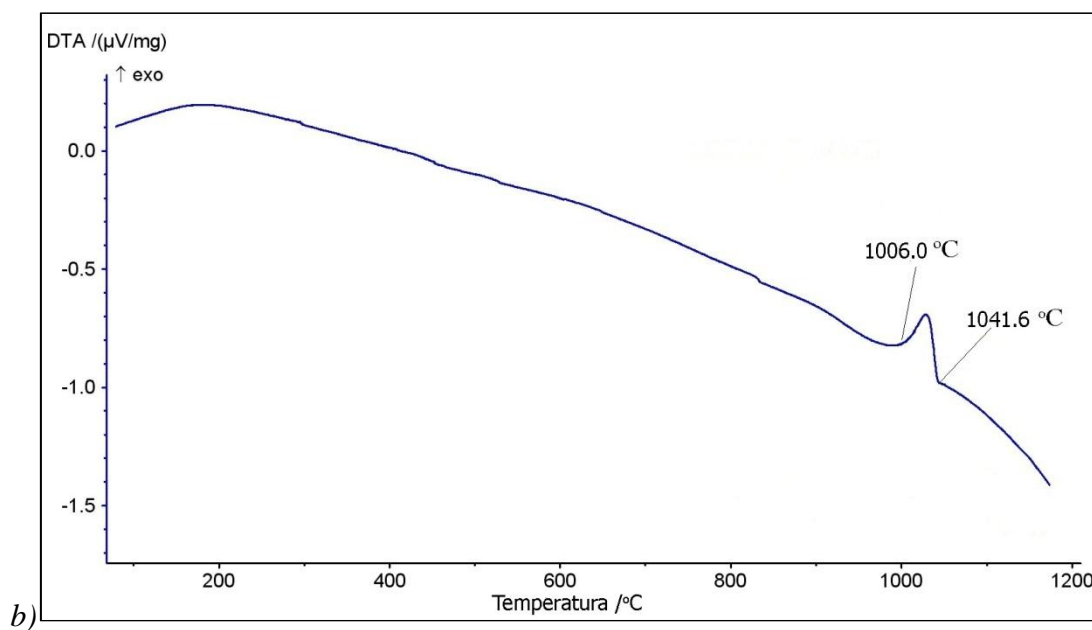
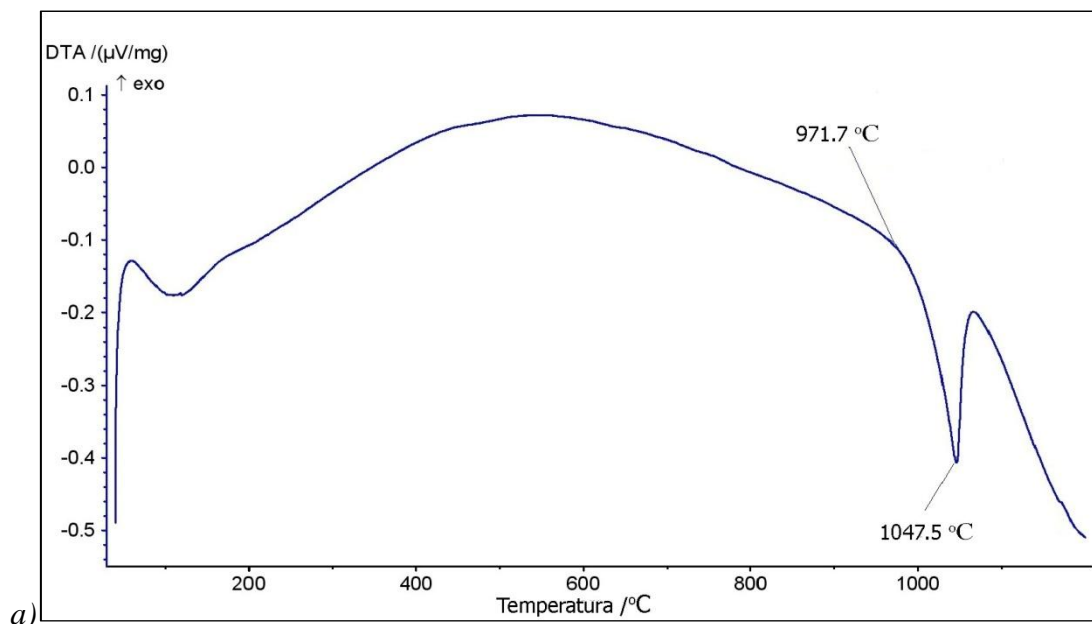
Karakteristične DTAkrive zagrevanja i hlađenja odabranih uzoraka legura Cu-Al-Ag ternarnog sistema su prikazane na slikama 30 - 44.



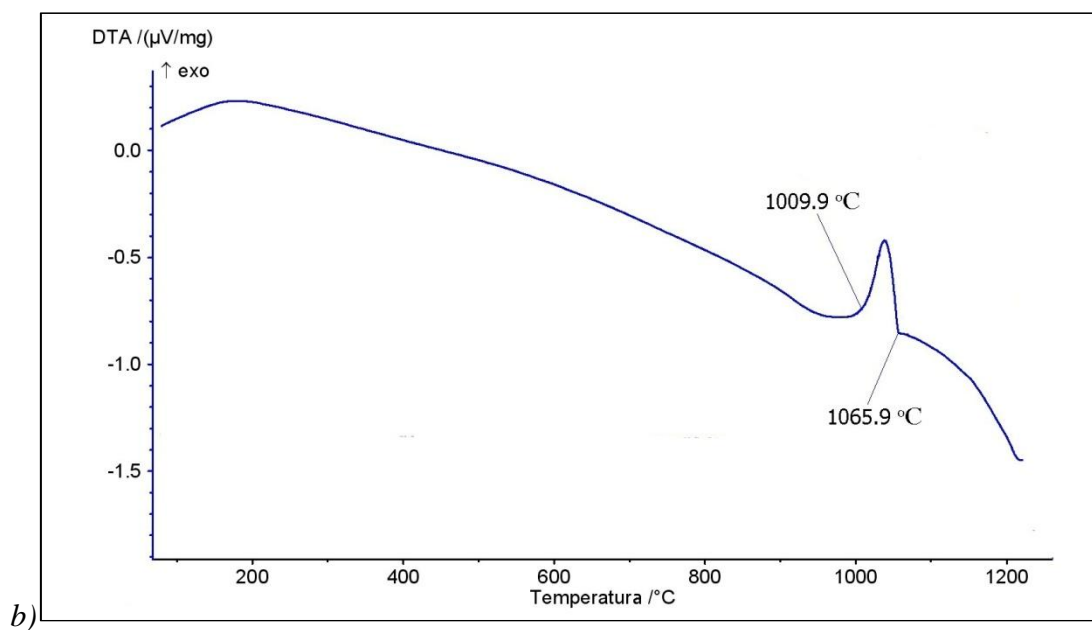
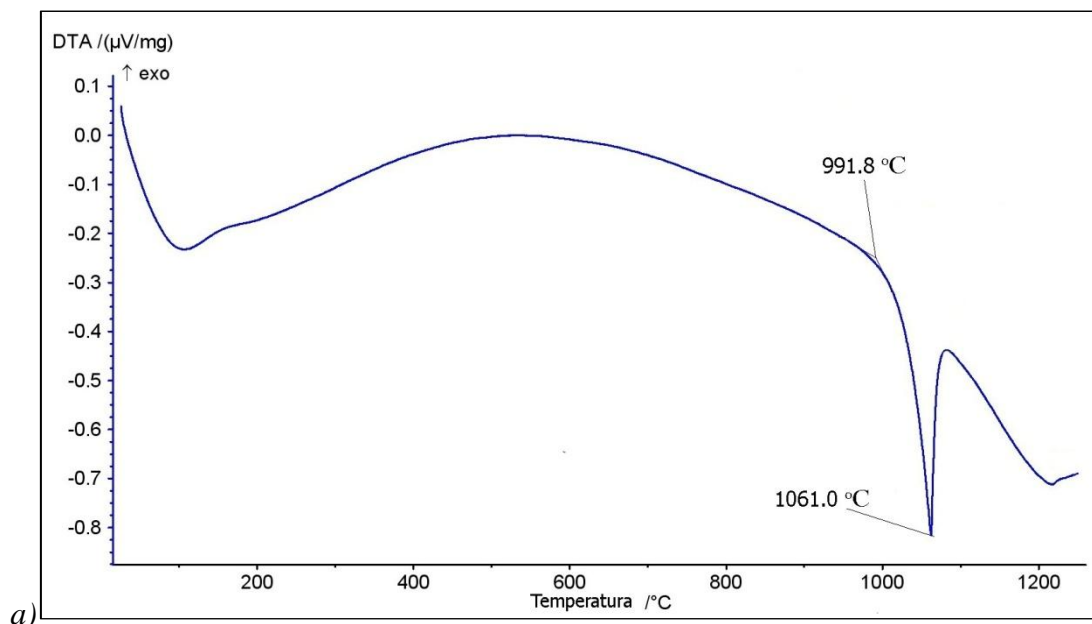
Slika30. DTA krive za uzorak A1: (a) zagrevanje; b) hlađenje



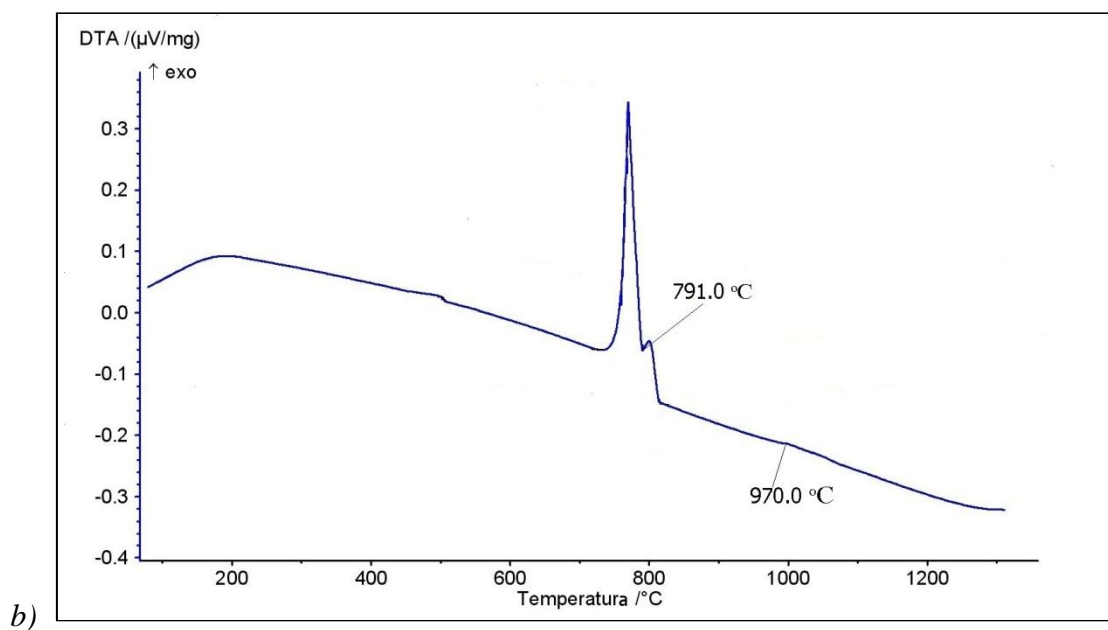
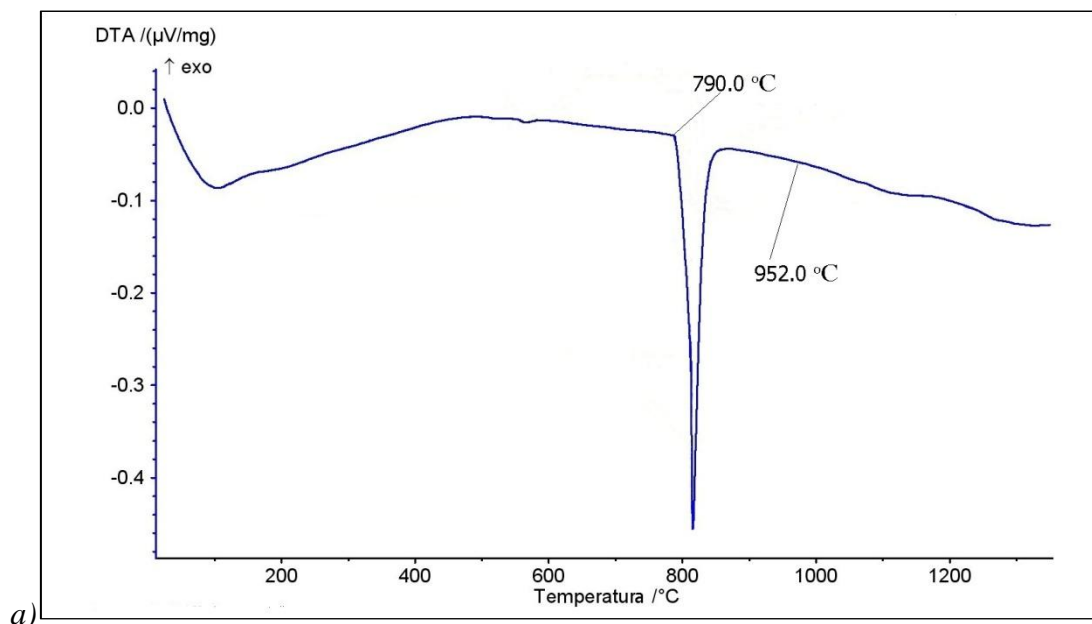
Slika 31. DTA krive za uzorak A2: a) zagrevanje; b) hlađenje



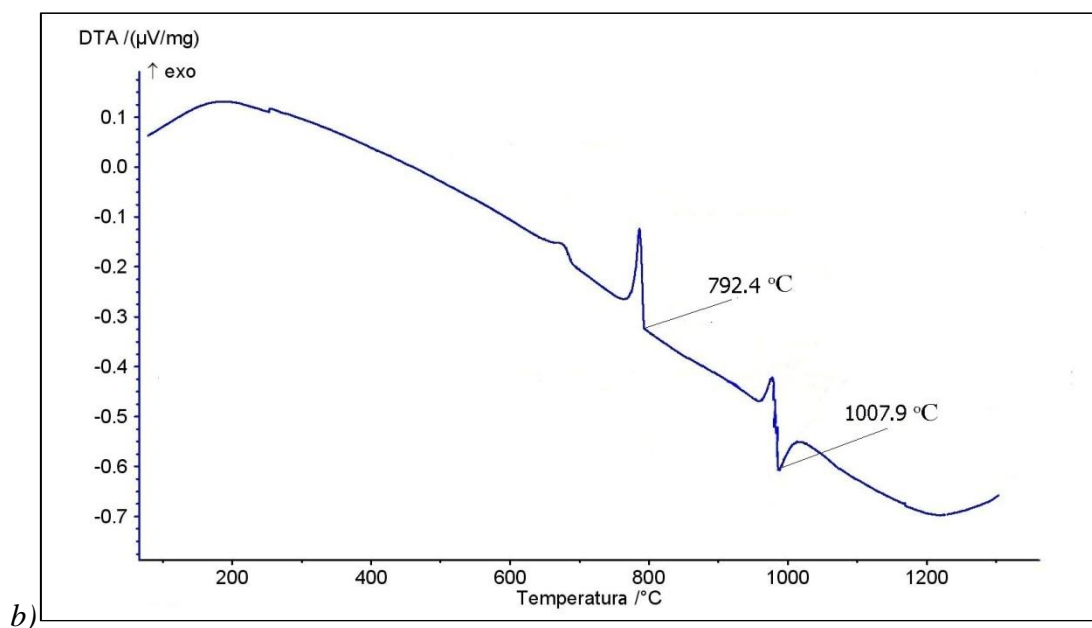
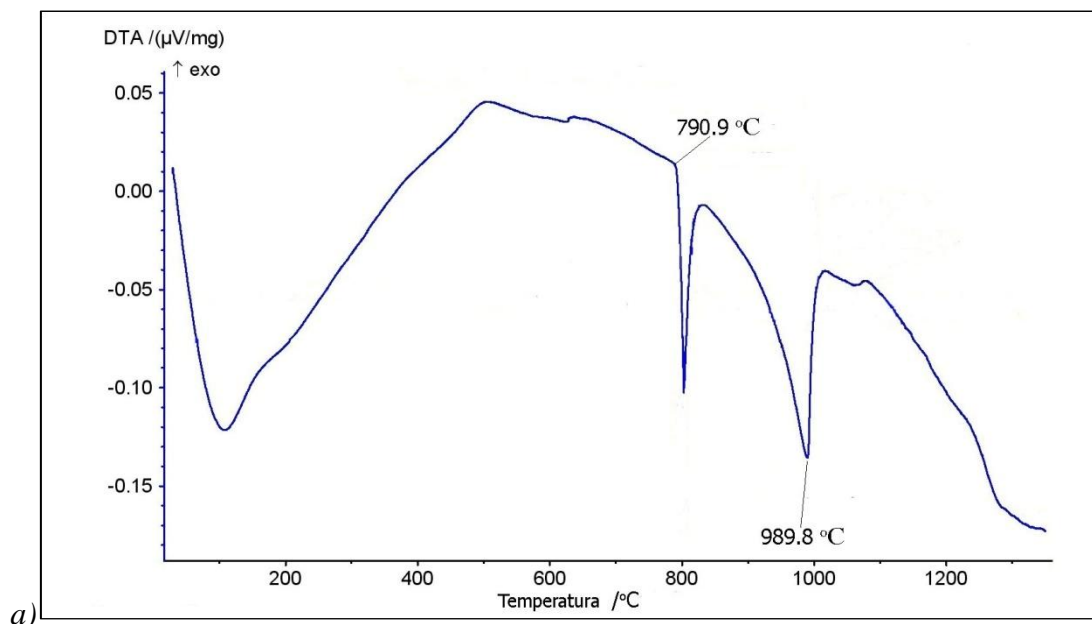
Slika 32. DTA krive za uzorak A3: a) zagrevanje; b) hlađenje



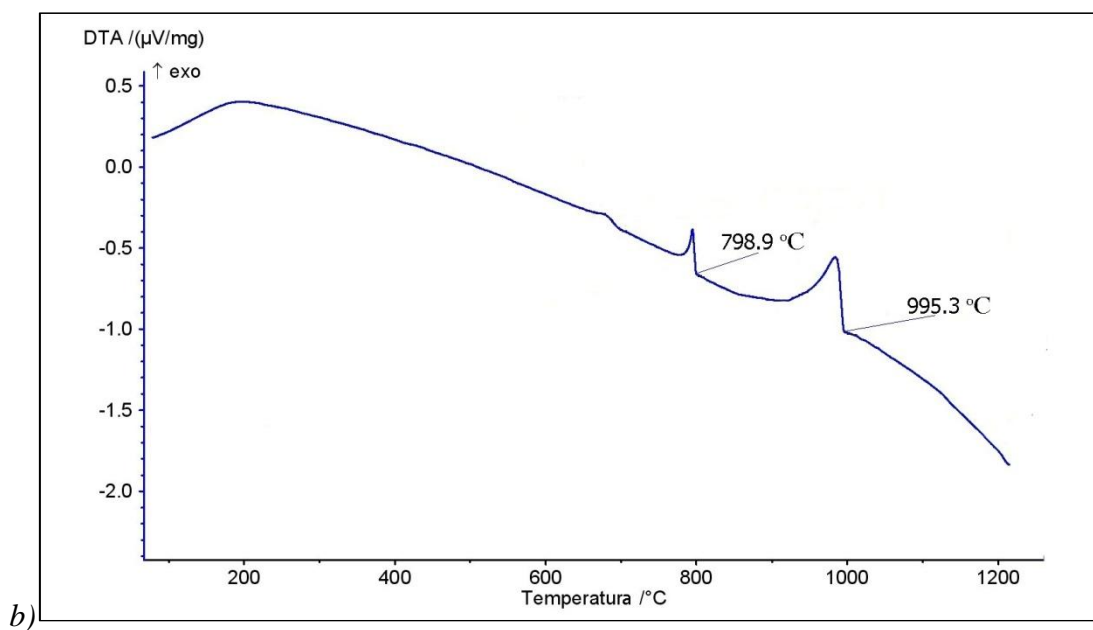
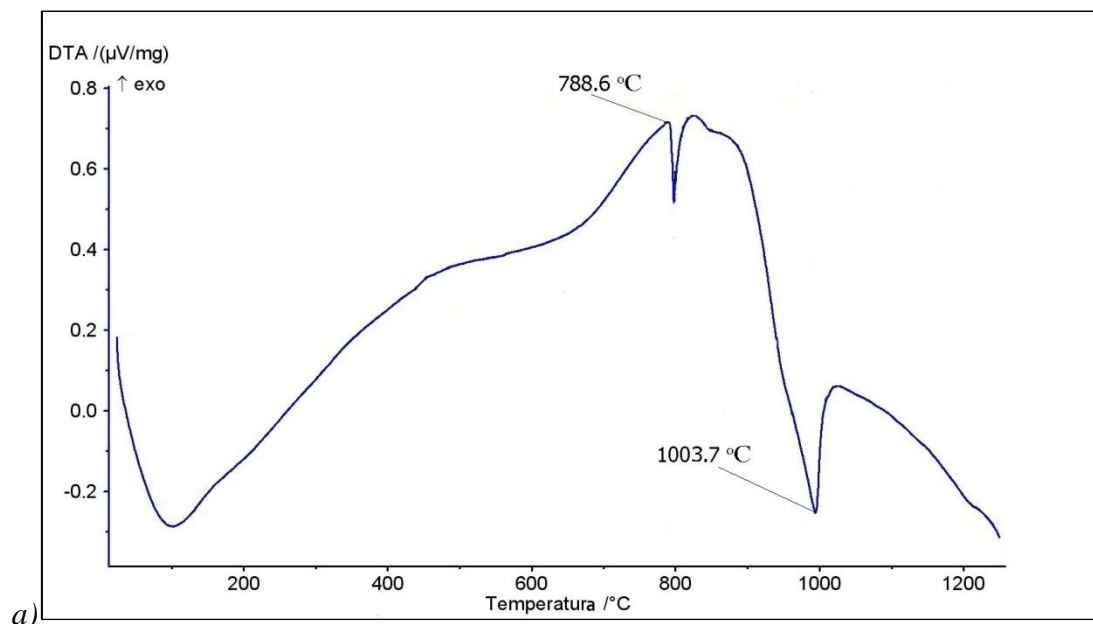
Slika 33. DTA krive za uzorak A4: a) zagrevanje; b) hlađenje



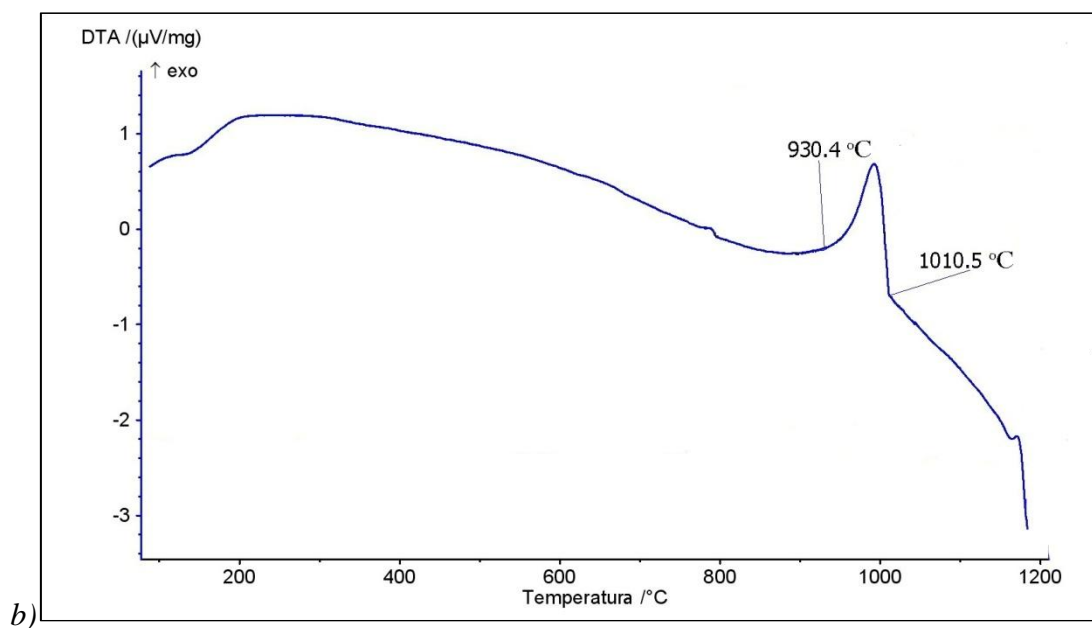
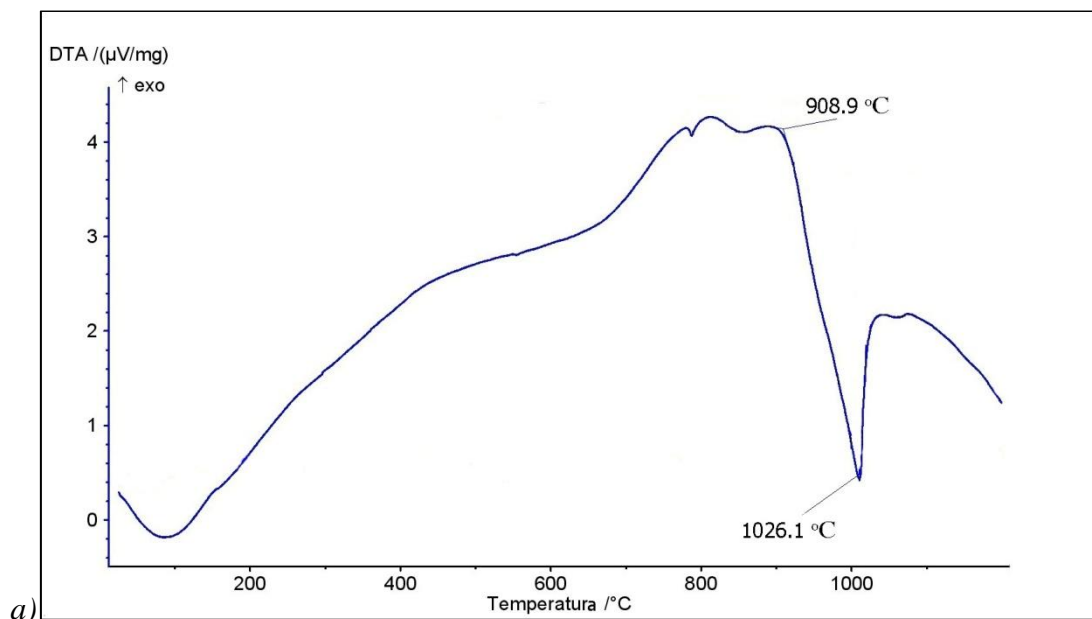
Slika 34. DTA krive za uzorak B1: a) zagrevanje; b) hlađenje



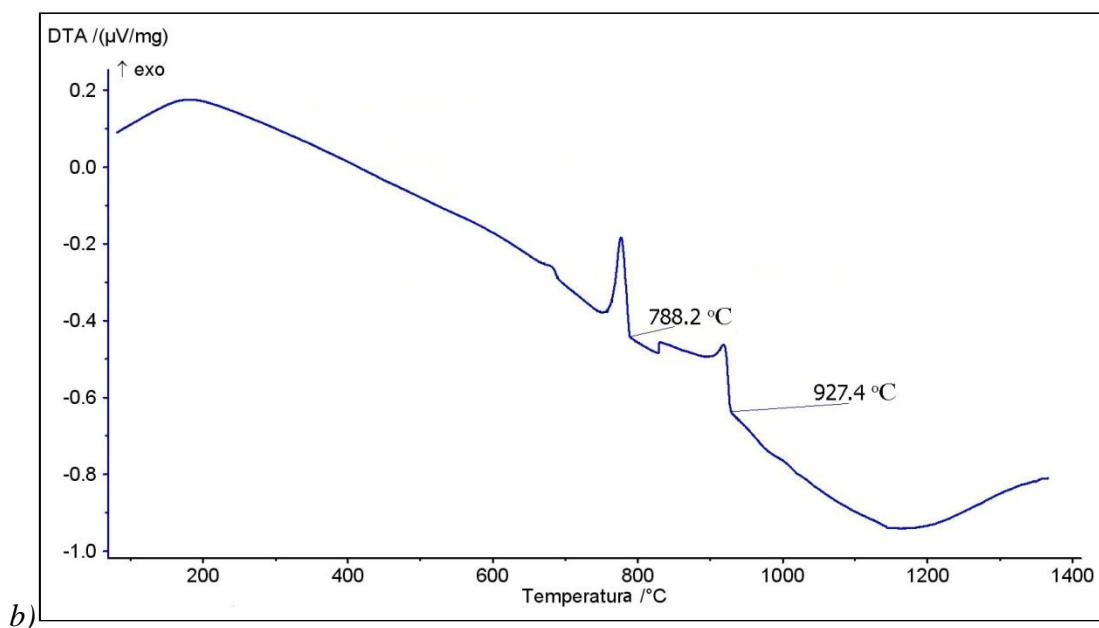
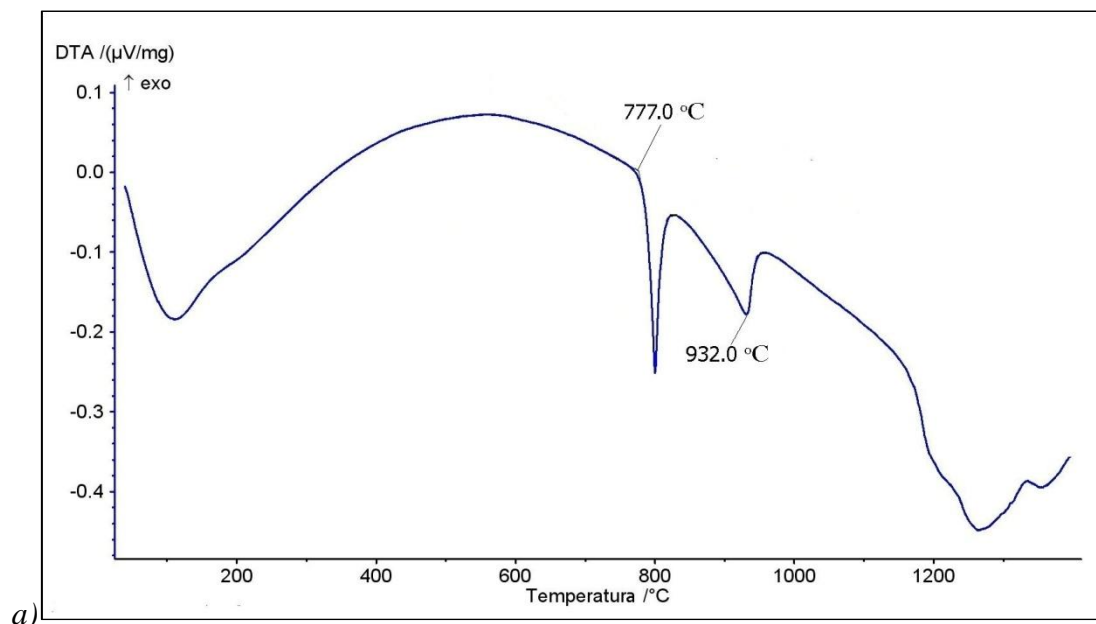
Slika 35. DTA krive za uzorak B2: a) zagrevanje; b) hlađenje



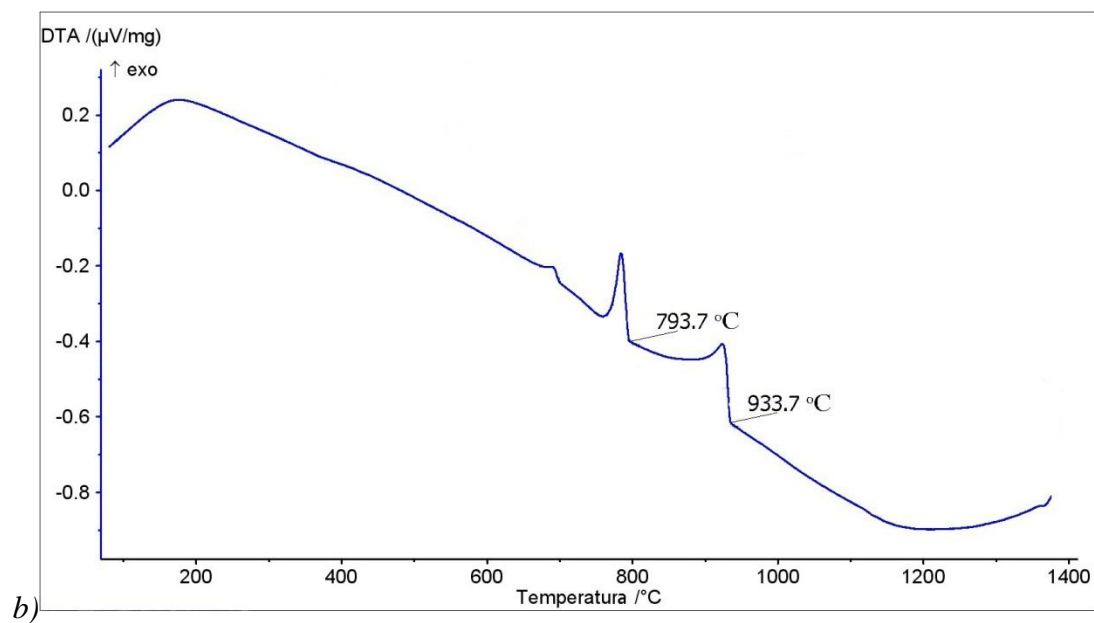
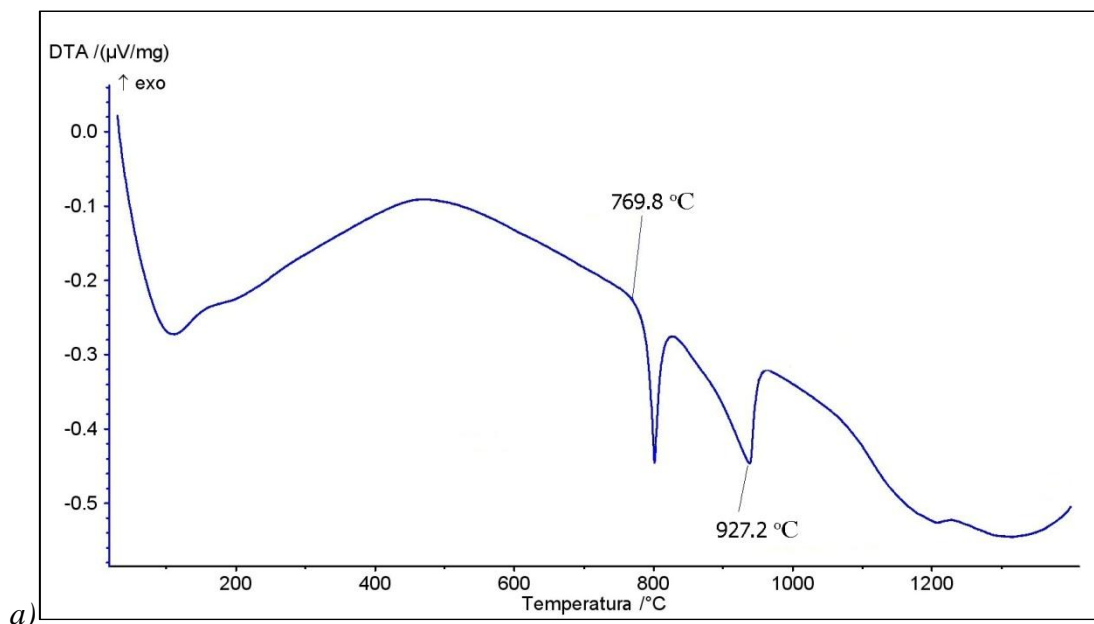
Slika 36. DTA krive za uzorak B3: a) zagrevanje; b) hlađenje



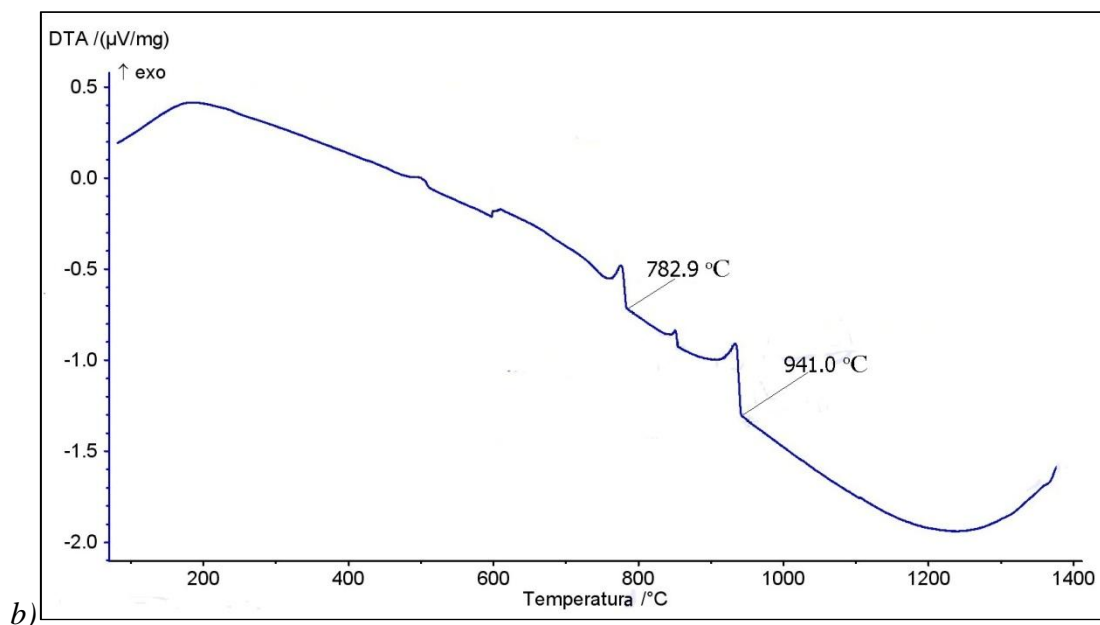
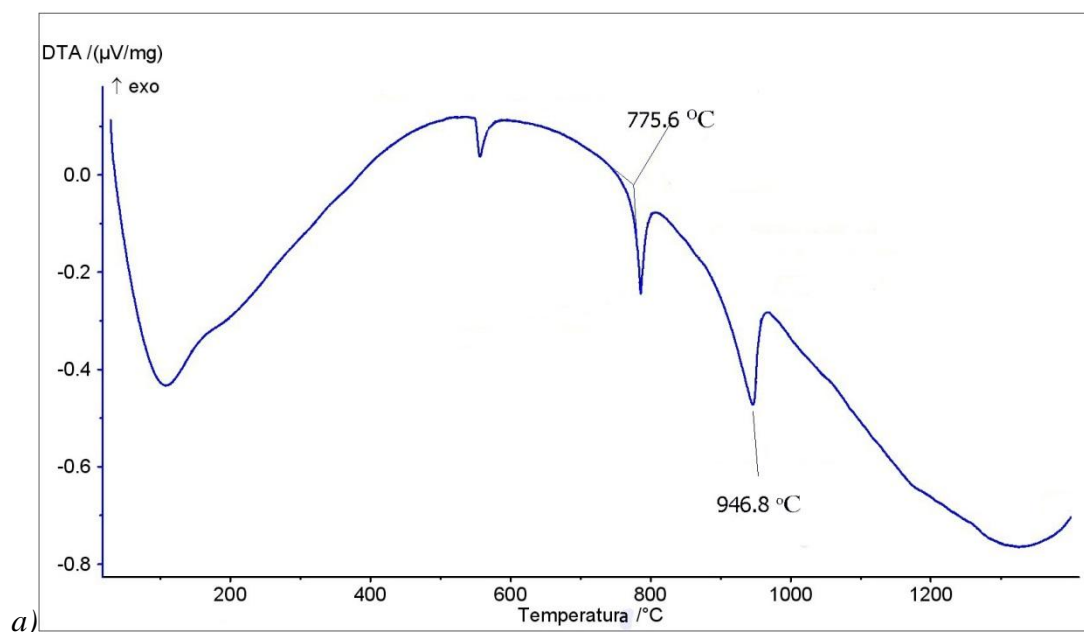
Slika 37. DTA krive za uzorak B4: a) zagrevanje; b) hlađenje



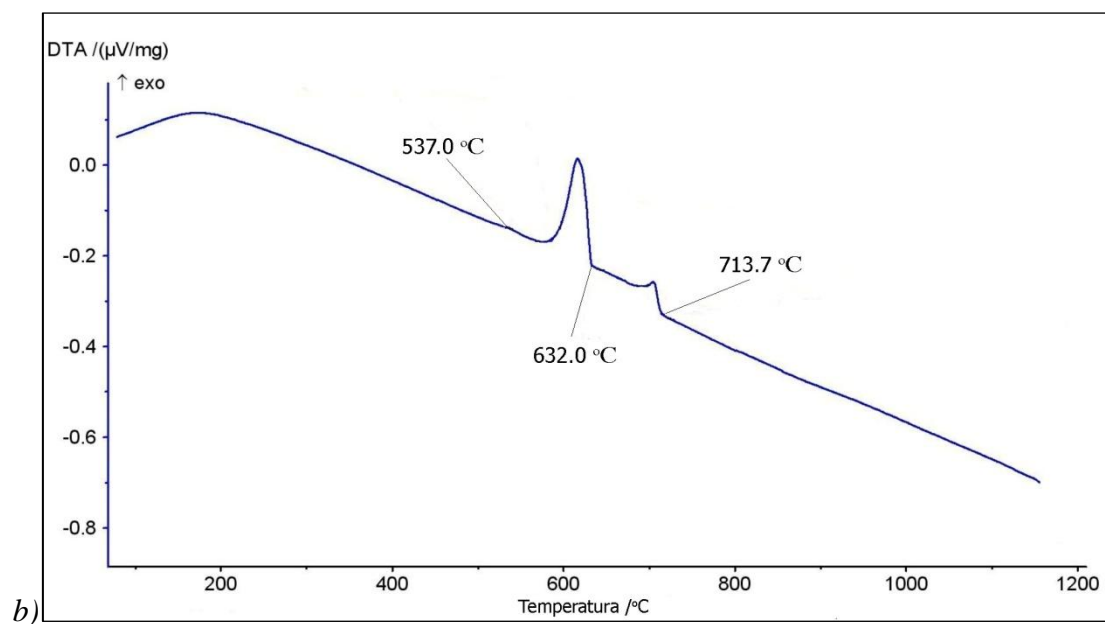
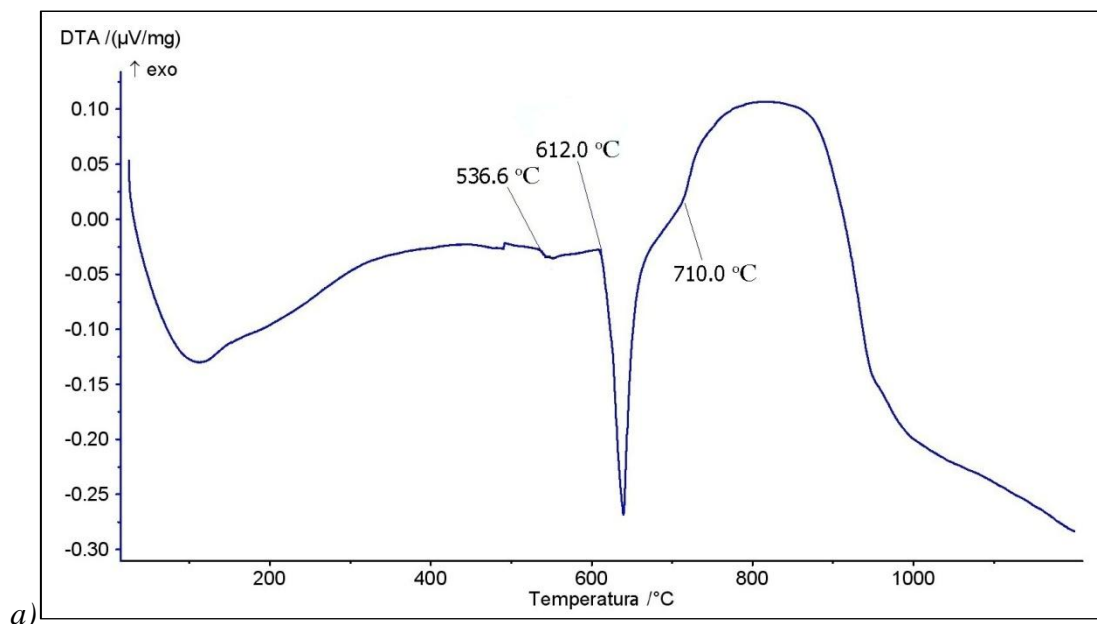
Slika 38. DTA krive za uzorak C1: a) zagrevanje; b) hlađenje



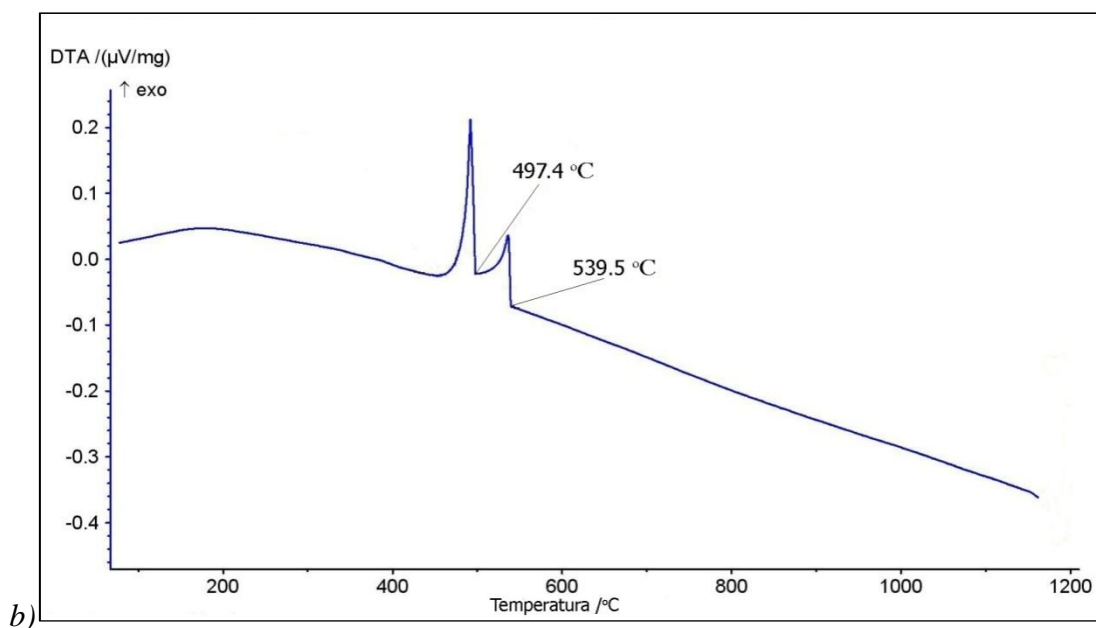
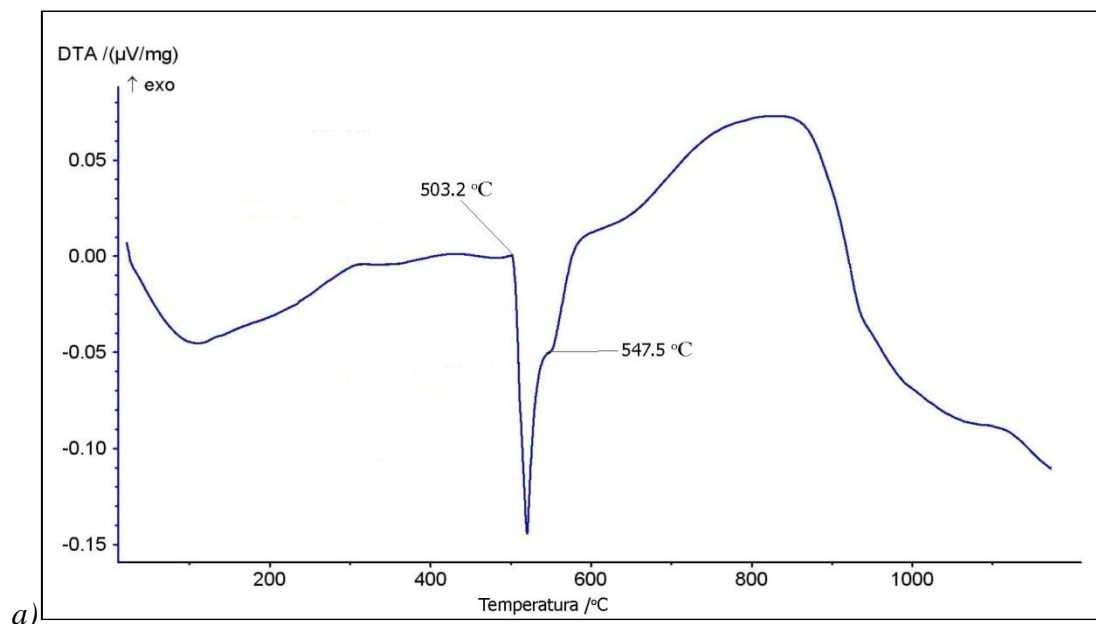
Slika 39. DTA krive za uzorak C2: a) zagrevanje; b) hlađenje



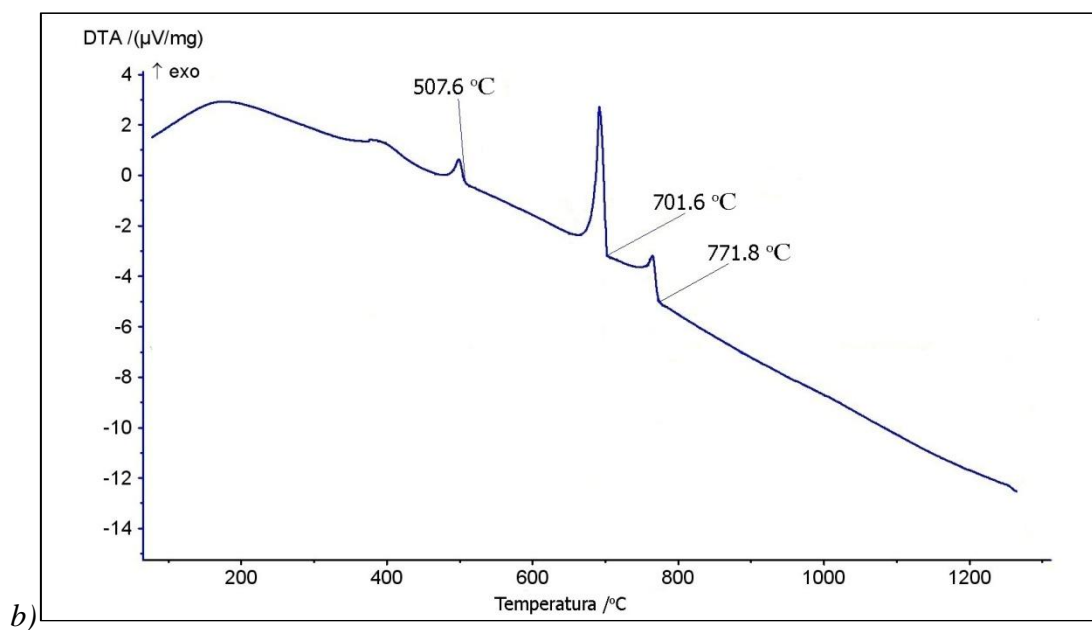
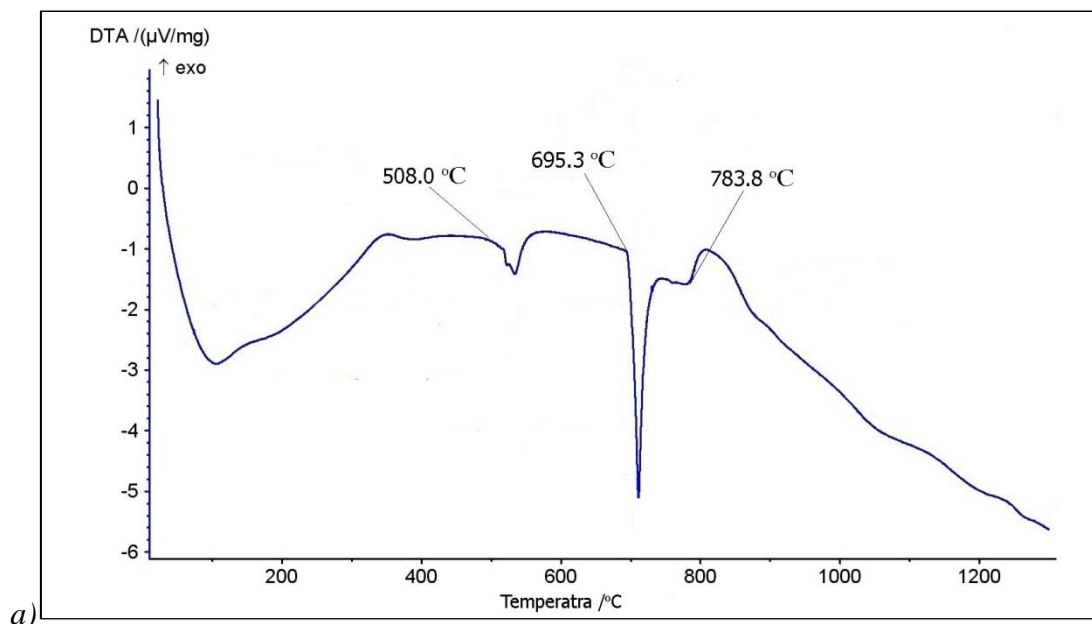
Slika 40. DTA krive za uzorak C3: a) zagrevanje; b) hlađenje



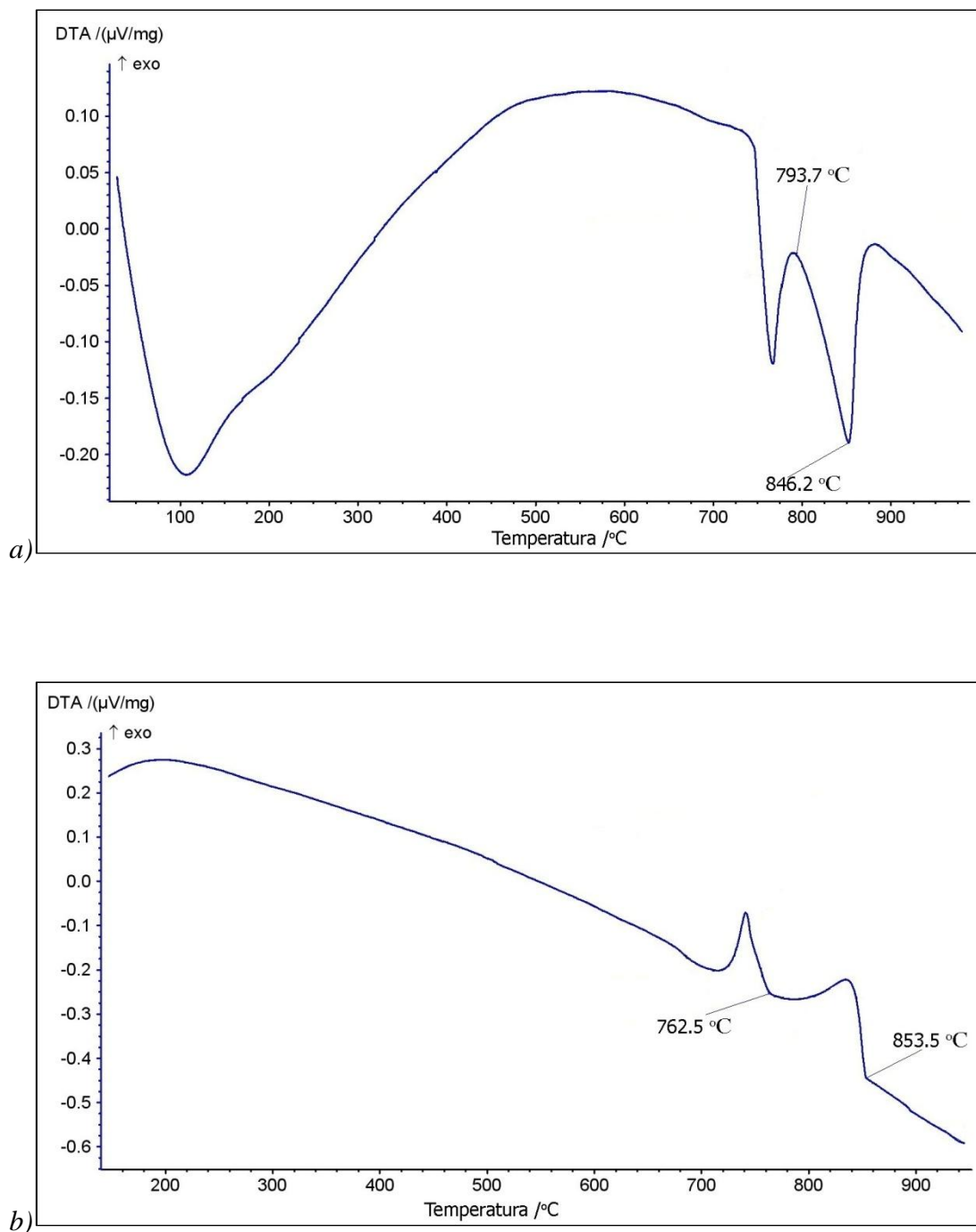
Slika 41. DTA krive za uzorak D2: a) zagrevanje; b) hlađenje



Slika 42. DTA krive za uzorak D4: a) zagrevanje; b) hlađenje

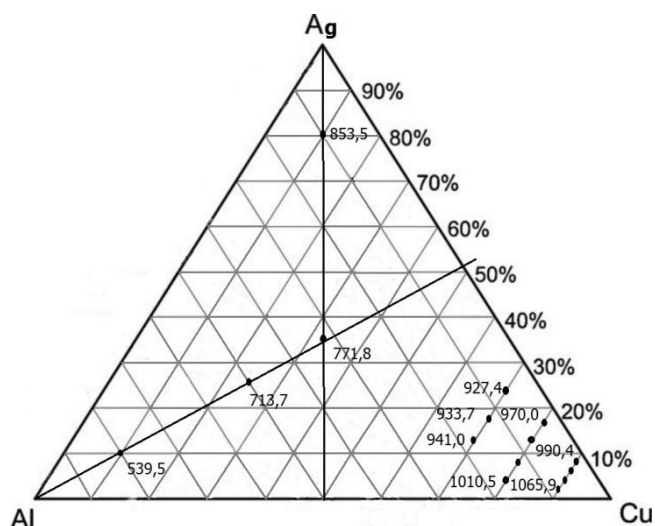


Slika 43. DTA krive za uzorak F2: a) zagrevanje; b) hlađenje



Slika 44. DTA krive za uzorak F4: a) zagrevanje; b) hlađenje

Na osnovu rezultata DTA merenja tokom hlađenja izvršena je konstrukcija dijagrama likvidus površine za sistem Cu-Al-Ag prikazanog na slici 45., pri čemu su temperature likvidusa izražene u $^{\circ}\text{C}$.



Slika 45. Likvidus površina za sistem Cu-Al-Ag dobijena na osnovu rezultata DTA merenja (hlađenje)

7.1.4. Proračun faznog dijagrama ternarnog Cu-Al-Ag sistema

Proračun faznog dijagrama Cu-Al-Ag ternarnog sistema je urađen primenom CALPHAD metode [270,271]. Na osnovu minimizacije Gibbsove energije sistema za datu temperaturu, pritisak i ukupni sastav proračunate su fazne ravnoteže u sistemu.

Prema polaznim termodinamičkim podacima koji su korišćeni za termodinamičke proračune, u ispitivanom Cu-Al-Ag ternarnom sistemu se javlja četrnaest faza: (LIQUID)-tečna faza, FCC_A1-površinski centrirani kubni neuređeni čvrsti rastvori na bazi bakra (Cu), aluminijuma (Al) i srebra (Ag), BCC_A2-prostorno centrirana kubna neuređena β faza, HCP_A3-heksagonalna gusto pakovana neuređena ξ faza, CUB_A13 – kubnaneuređena μ faza, uređene θ , η , ζ , ε , δ , γ D8 faze, i visokotemperaturna γ faza. Razmatrane faze sa odgovarajućim kristalografskim podacima [46,246,278,279] date su u tabeli 5.

Tabela 5. Razmatrane faze, kristalografski podaci, nazivi i termodinamički modelifaza

| Faza | TD naziv faze | Pearson-ov simbol | Prostorne grupe | TD model |
|---------------------|---------------|-------------------|---------------------------|---|
| Tečna faza (Liquid) | LIQUID | - | - | (Ag,Al,Cu) ₁ |
| (Ag) (Al) (Cu) | FCC_A1 | <i>cF4</i> | <i>Fm3m</i> | (Ag,Al,Cu) ₁ (Va) ₁ |
| β | BCC_A2 | <i>cI2</i> | <i>Im3m</i> | (Ag,Al,Cu,Va) ₁ (Va) ₃ |
| ξ | HCP_A3 | <i>hP2</i> | <i>P6₃/mmc</i> | (Ag,Al,Cu) ₁ (Va) _{0.5} |
| μ | CUB_A13 | <i>cP20</i> | <i>P4₁32</i> | (Ag,Al,Cu) ₁ (Va) ₁ |
| θ | XZ2_C16 | <i>tI12</i> | <i>I4/mcm</i> | (Ag,Al,Cu) ₁ (Al) ₂ |
| η | ALCU_ETA | <i>mC20</i> | <i>C2/m</i> | (Al,Cu) ₁ (Ag,Cu) ₁ |
| ζ | ALCU_ZETA | - | - | (Al) ₉ (Ag,Cu) ₁₁ |
| ε | ALCU_EPS | <i>hP4</i> | <i>P6₃/mm</i> | (Al,Cu) ₁ (Cu) ₁ |
| δ | ALCU_DEL | - | - | (Al) ₂ (Cu) ₃ |
| γD8 | GAMMA_D83 | <i>cP52</i> | <i>P43m</i> | (Al) ₄ (Al,Cu) ₁ (Ag,Cu) ₈ |
| γ | GAMMA_H | - | - | (Al) ₄ (Al,Cu) ₁ (Ag,Cu) ₈ |

Za svaku od navedenih faza (tab.5.), vrši se termodinamička optimizacija, pri čemu se najpre bira termodinamički model za dotičnu fazu. Sledi analiza raspoloživih eksperimentalnih podataka, a zatim se primenjuje metoda nelinearne regresije da bi se odredio set termodinamičkih parametara kojima se minimizira ukupno odstupanje između eksperimentalnih podataka i proračunatih vrednosti.

Gibbsova energija tečne faze, čvrstih rastvora (FCC_A1), na bazi bakra (Cu), aluminijuma (Al) i srebra (Ag), βfaze (BCC_A2), ξ (HCP_A3) i μ faze (CUB_A13) opisuje se termodinamičkim modelom neuređenog supstitucijskog rastvora:

$$G_m^\varphi = \sum_i x_i^\circ G_i^\varphi + RT \sum_i x_i \ln x_i + \Delta G_{Al-Ag-Cu}^E \quad (1)$$

gde je eksena Gibbsova energija $\Delta G_{Al-Ag-Cu}^E$, zbir energija tri sastavna binarna sistema izražena osnovnom jednačinom Redlich-Kister Muggianu metode.

Za Gibbsovu energiju uređenih θ , η , ζ , ε i δ faza koristi se termodinamički model podrešetke koji su predložili Hillert i Staffansson [276], a koji su kasnije proširili Sundman i Ågren [277]. Po ovom modelu kristalna rešetka gore navedenih faza se sastoji od dve podrešetke.

Termodinamički model podrešetke se koristi i kod uređene γ D8 i visokotemperaturne γ faze [246], pri određivanju Gibbsove energije. Po ovom modelu γ D8 i γ faza se sastoje od tri podrešetke - $(Al)_4(Al,Cu)_1(Ag,Cu)_8$.

Izrazi za Gibbsovu energiju svake od prisutnih faza prezentovani su u Appendixu na kraju rada.

U tabeli 6. su prikazani optimizirani binarni i ternarni termodinamički parametri preuzeti iz literature.

Tabela 6. Optimizirani binarni i ternarni termodinamički parametri Cu-Al-Ag sistema iz literature korišćeni u ovom radu

| Faza i termodinamički model | Termodinamički parametri | Literatura |
|--------------------------------------|---|------------|
| LIQUID (Ag,Al,Cu) ₁ | ${}^0 L_{Ag,Al}^{LIQUID} = -15021.6 - 20.5379T$ | [46] |
| | ${}^1 L_{Ag,Al}^{LIQUID} = -20455.6 - 17.2912T$ | [46] |
| | ${}^2 L_{Ag,Al}^{LIQUID} = -3821 - 17.169T$ | [46] |
| | ${}^3 L_{Ag,Al}^{LIQUID} = 7027.6 - 12.2469T$ | [46] |
| | ${}^4 L_{Ag,Al}^{LIQUID} = 7660.6 - 5.8572T$ | [46] |
| | ${}^0 L_{Ag,Cu}^{LIQUID} = 14462.47 - 1.5159T$ | [46] |
| | ${}^1 L_{Ag,Cu}^{LIQUID} = -934.13 + 0.3188T$ | [46] |
| | ${}^0 L_{Al,Cu}^{LIQUID} = -66622 + 8.1T$ | [278] |
| | ${}^1 L_{Al,Cu}^{LIQUID} = 46800 - 90.8T + 10T \ln T$ | [278] |

| | | |
|---|--|-------|
| | ${}^2 L_{Al,Cu}^{LIQUID} = -2812$ | [278] |
| | ${}^0 L_{Ag,Al,Cu}^{LIQUID} = -133982$ | [246] |
| | ${}^1 L_{Ag,Al,Cu}^{LIQUID} = 30555.6 - 72.096T$ | [246] |
| | ${}^2 L_{Ag,Al,Cu}^{LIQUID} = -165118 + 78.691T$ | [246] |
| FCC_A1 (Ag,Al,Cu)₁(Va)₁ | ${}^0 L_{Ag,Al:Va}^{FCC_A1} = -7153.7 - 19.5619T$ | [46] |
| | ${}^1 L_{Ag,Al:Va}^{FCC_A1} = -16540.8 - 21.694T$ | [46] |
| | ${}^2 L_{Ag,Al:Va}^{FCC_A1} = 4273.8 - 27.8392T$ | [46] |
| | ${}^3 L_{Ag,Al:Va}^{FCC_A1} = -8100.2$ | [46] |
| | ${}^0 L_{Ag,Cu:Va}^{FCC_A1} = 34816.85 - 8.8758T$ | [46] |
| | ${}^1 L_{Ag,Cu:Va}^{FCC_A1} = -3206.71 - 0.57034T$ | [46] |
| | ${}^0 L_{Al,Cu:Va}^{FCC_A1} = -53520 + 2T$ | [278] |
| | ${}^1 L_{Al,Cu:Va}^{FCC_A1} = 38590 - 2T$ | [278] |
| | ${}^2 L_{Al,Cu:Va}^{FCC_A1} = 1170$ | [278] |
| | ${}^0 L_{Ag,Al,Cu:Va}^{FCC_A1} = 72814 - 270.009T$ | [246] |
| | ${}^1 L_{Ag,Al,Cu:Va}^{FCC_A1} = -7437.2$ | [246] |
| | ${}^2 L_{Ag,Al,Cu:Va}^{FCC_A1} = -124167.34$ | [246] |
| BCC_A2 (Ag,Al,Cu,Va)₁(Va)₃ | ${}^0 L_{Ag,Va:Va}^{BCC_A2} = 50000$ | [46] |
| | ${}^0 L_{Ag,Al:Va}^{BCC_A2} = -31689.8381 - 8.2147T$ | [46] |
| | ${}^1 L_{Ag,Al:Va}^{BCC_A2} = -52755.6444$ | [46] |
| | ${}^2 L_{Ag,Al:Va}^{BCC_A2} = 66460.6673 - 84.6018133T$ | [46] |
| | ${}^0 L_{Ag,Cu:Va}^{BCC_A2} = 12500$ | [46] |
| | ${}^0 L_{Al,Cu:Va}^{BCC_A2} = -73554 + 4T$ | [278] |

| | | |
|--|---|-------|
| | ${}^1 L_{Al,Cu:Va}^{BCC_A2} = 51500 - 11.84T$ | [278] |
| | ${}^0 L_{Ag,Al,Cu:Va}^{BCC_A2} = -9336.6 - 71.008T$ | [246] |
| | ${}^1 L_{Ag,Al,Cu:Va}^{BCC_A2} = -83662.3 + 19.3248T$ | [246] |
| | ${}^2 L_{Ag,Al,Cu:Va}^{BCC_A2} = -17673.5 - 19.3249T$ | [246] |
| HCP_A3 (Ag,Al,Cu)₁(Va)_{0.5} | ${}^0 L_{Ag,Al:Va}^{HCP_A3} = 10711.2 - 24.2233T$ | [46] |
| | ${}^1 L_{Ag,Al:Va}^{HCP_A3} = -328502.3 + 27.2062T$ | [46] |
| | ${}^2 L_{Ag,Al:Va}^{HCP_A3} = 973509.5$ | [46] |
| | ${}^3 L_{Ag,Al:Va}^{HCP_A3} = -1386464.7 - 175.7596T$ | [46] |
| | ${}^4 L_{Ag,Al:Va}^{HCP_A3} = 881517.7$ | [46] |
| | ${}^0 L_{Ag,Cu:Va}^{HCP_A3} = 21000$ | [46] |
| | ${}^0 L_{Al,Cu:Va}^{HCP_A3} = -43225.5769 + 10T$ | [46] |
| | ${}^1 L_{Al,Cu:Va}^{HCP_A3} = 60000$ | [46] |
| | ${}^0 L_{Ag,Al,Cu:Va}^{HCP_A3} = -12485 - 10.754T$ | [246] |
| | ${}^1 L_{Ag,Al,Cu:Va}^{HCP_A3} = -836677.4 + 193.822T$ | [246] |
| | ${}^2 L_{Ag,Al,Cu:Va}^{HCP_A3} = -199490 + 159.98T$ | [246] |
| CUB_A13 (Ag,Al,Cu)₁(Va)₁ | ${}^0 L_{Ag,Al:Va}^{CUB_A13} = 49535.9831 - 20.4T$ | [46] |
| | ${}^1 L_{Ag,Al:Va}^{CUB_A13} = -307070 - 28.4519T$ | [46] |
| | ${}^2 L_{Ag,Al:Va}^{CUB_A13} = 178684.4 + 110.4597T$ | [46] |
| | ${}^0 L_{Ag,Cu:Va}^{CUB_A13} = 69850$ | [46] |
| | ${}^0 L_{Ag,Al,Cu:Va}^{CUB_A13} = -495000$ | [246] |
| | ${}^1 L_{Ag,Al,Cu:Va}^{CUB_A13} = -520000$ | [246] |
| | ${}^2 L_{Ag,Al,Cu:Va}^{CUB_A13} = -495000$ | [246] |

| | | |
|---|---|-------|
| XZ2_C16 (Ag,Al,Cu)₁(Al)₂ | ${}^0G_{Ag,Al}^{XZ2_C16} = 873 + 5.732T + 2GHSERAL + GHSERAG$ | [279] |
| | ${}^0G_{Al,Al}^{XZ2_C16} = 30249 - 14.439T + 3GHSERAL$ | [278] |
| | ${}^0G_{Cu,Al}^{XZ2_C16} = -47406 + 6.75T + 2GHSERAL + GHSERCU$ | [278] |
| | ${}^0L_{Ag,Cu:Al}^{XZ2_C16} = 16306$ | [279] |
| | ${}^0L_{Al,Cu:Al}^{XZ2_C16} = 2211$ | [246] |
| ALCU_ETA (Al,Cu)₁(Ag,Cu)₁ | ${}^0G_{Al,Ag}^{ALCU_ETA} = 18000 - 8T + GHSERAL + GHSERAG$ | [246] |
| | ${}^0G_{Cu,Ag}^{ALCU_ETA} = 75000 + GHSERCU + GHSERAG$ | [246] |
| | ${}^0G_{Al,Cu}^{ALCU_ETA} = -40560 + 3.14T + GHSERAL + GHSERCU$ | [278] |
| | ${}^0G_{Cu,Cu}^{ALCU_ETA} = 8034 - 2.51T + 2GHSERCU$ | [278] |
| | ${}^0L_{Al,Cu:Ag}^{ALCU_ETA} = -25740 - 20T$ | [246] |
| | ${}^0L_{Al,Cu:Cu}^{ALCU_ETA} = -25740 - 20T$ | [278] |
| ALCU_ZETA (Al)₉(Ag,Cu)₁₁ | ${}^0G_{Al,Ag}^{ALCU_ZETA} = 112000 + 9GHSERAL + 11GHSERAG$ | [246] |
| | ${}^0G_{Al,Cu}^{ALCU_ZETA} = -420000 + 18T + 9GHSERAL + 11GHSERCU$ | [278] |
| ALCU_EPS (Al,Cu)₁(Cu)₁ | ${}^0G_{Al,Cu}^{ALCU_EPS} = -36976 + 1.2T + GHSERAL + GHSERCU$ | [278] |
| | ${}^0G_{Cu,Cu}^{ALCU_EPS} = 8034 - 2.51T + 2GHSERCU$ | [278] |
| | ${}^0L_{Al,Cu:Cu}^{ALCU_EPS} = 7600 - 24T$ | [278] |
| | ${}^1L_{Al,Cu:Cu}^{ALCU_EPS} = -72000$ | [278] |
| ALCU_DEL (Al)₂(Cu)₃ | ${}^0G_{Al,Cu}^{ALCU_DEL} = -106700 + 3T + 2GHSERAL + 3GHSERCU$ | [278] |
| GAMMA_D83 (Al)₄(Al,Cu)₁(Ag,Cu)₈ | ${}^0G_{Al:Al:Ag}^{GAMMA_D83} = -10000 + 5GHSERAL + 8GHSERAG$ | [278] |

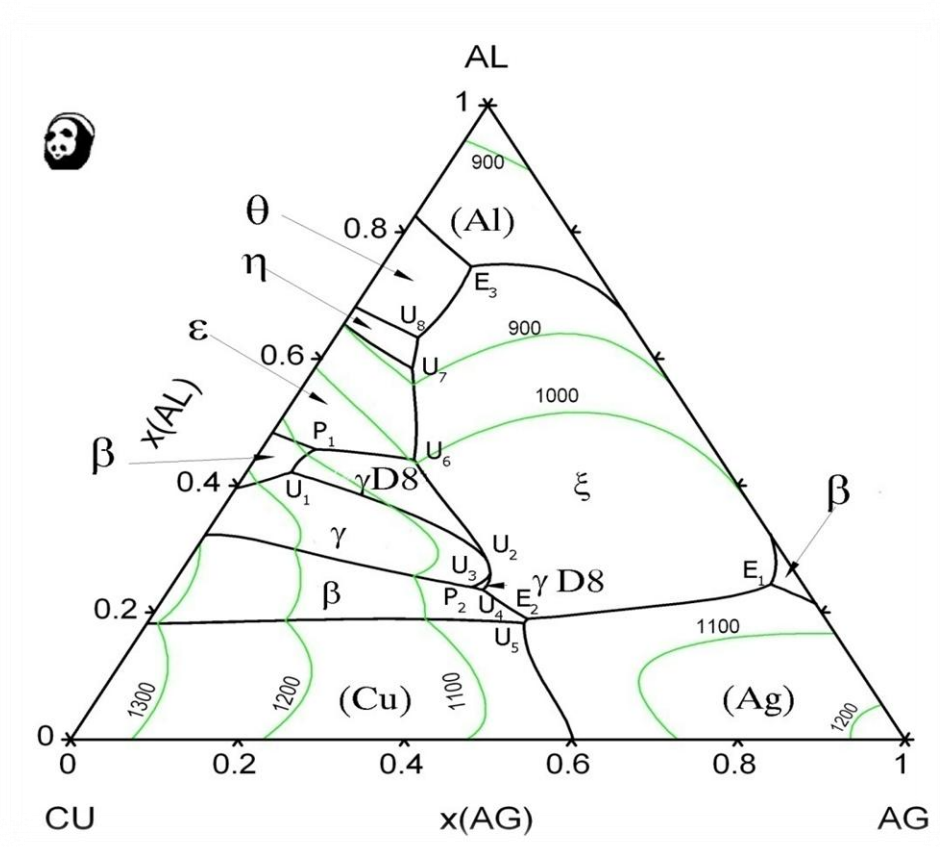
| | | |
|---|--|-------|
| | ${}^0G_{Al:Cu:Ag}^{GAMMA_D83} = 183000 + 4430T - 766T \ln(T) + 0.8T^2$ $+ 4GHSERAL + GHSERAG + 8GHSERAG$ | [278] |
| | ${}^0G_{Al:Al:Cu}^{GAMMA_D83} = -300716 + 390T - 52T \ln(T)$ $+ 5GHSERAL + 8GHSERCU$ | [278] |
| | ${}^0G_{Al:Al:Cu}^{GAMMA_D83} = -280501 + 379.6T - 52T \ln(T)$ $+ 4GHSERAL + 9GHSERCU$ | [278] |
| | ${}^0L_{Al:Al,Cu:Ag}^{GAMMA_D83} = 23000 + 6110T - 1061T \ln(T) + 1.115T^2$ | [246] |
| | ${}^0L_{Al:Cu:Ag,Cu}^{GAMMA_D83} = 23000 + 6110T - 1061T \ln(T) + 1.115T^2$ | [246] |
| GAMMA_H (Al)₄(Al,Cu)₁(Ag,Cu)₈ | ${}^0G_{Al:Al:Ag}^{GAMMA_H} = -10000 + 5GHSERAL + 8GHSERAG$ | [246] |
| | ${}^0G_{Al:Cu:Ag}^{GAMMA_H} = 183000 + 4430T - 766T \ln(T) + 0.8T^2$ $+ 4GHSERAL + GHSERCU + 8GHSERAG$ | [246] |
| | ${}^0G_{Al:Al:Cu}^{GAMMA_H} = -219258 - 45.5T$ $+ 5GHSERAL + 8GHSERCU$ | [278] |
| | ${}^0G_{Al:Cu:Cu}^{GAMMA_H} = -200460 - 58.5T$ $+ 4GHSERAL + 9GHSERCU$ | [278] |
| | ${}^0L_{Al:Al,Cu:Ag}^{GAMMA_H} = 23000 + 6110T - 1061T \ln(T) + 1.115T^2$ | [246] |
| | ${}^0L_{Al:Cu:Ag,Cu}^{GAMMA_H} = 23000 + 6110T - 1061T \ln(T) + 1.115T^2$ | [246] |

7.1.4.1. Rezultati proračuna faznog dijagrama ternarnog Cu-Al-Ag sistema

7.1.4.1.1. Likvidus projekcija i nonvarijantne reakcije

Proračunata likvidus projekcija ispitivanog Cu-Al-Ag ternarnog sistema, uz korišćenje termodinamičkog softvera Pandat, grafički je prikazana na slici 46. U ovom ternarnom sistemu su proračunate tri invarijantne ternarne eutektičke reakcije (E₁, E₂, E₃), dve ternarne peritektičke reakcije (P₁, P₂) i osam kvazi – peritektičkih reakcija (U₁-U₈). Takođe je uočljivo i prisustvo trinaest područja primarne kristalizacije: (Al), (Ag), (Cu), θ, η, ε, ξ, γ, γD8 i β faza.

Proračunate temperature invarijantnih reakcija, uključujući tečnu fazu i sastave tečne faze, date su u tabeli 7.



Slika 46. Proračunata likvidus projekcija ternarnog sistema Cu-Al-Ag

Tabela 7. Proračunate invarijantne reakcije Cu-Al-Ag ternarnog sistema

| T/°C | Reakcija | Tip reakcije | Sastav tečne faze | | |
|--------|---|----------------|-------------------|--------|--------|
| | | | xAg | xAl | xCu |
| 869,54 | $\beta + \gamma \rightarrow L + \gamma D8$ | U ₁ | 0,0533 | 0,4208 | 0,5259 |
| 808,30 | $\beta \rightarrow L + \varepsilon + \gamma D8$ | P ₁ | 0,0647 | 0,4569 | 0,4784 |
| 789,18 | $L + \gamma D8 \rightarrow \gamma + \xi$ | U ₂ | 0,3538 | 0,2859 | 0,3603 |
| 781,41 | $\gamma + \xi \rightarrow L + \gamma D8$ | U ₃ | 0,3718 | 0,2609 | 0,3673 |
| 776,51 | $\gamma \rightarrow L + \gamma D8 + \beta$ | P ₂ | 0,3601 | 0,2395 | 0,4004 |
| 766,08 | $L + \gamma D8 \rightarrow \xi + \beta$ | U ₄ | 0,3765 | 0,2351 | 0,3884 |
| 746,97 | $L \rightarrow \xi + (Ag) + \beta$ | E ₁ | 0,7168 | 0,2441 | 0,0391 |
| 741,98 | $L + (Cu) \rightarrow \beta + (Ag)$ | U ₅ | 0,4516 | 0,1829 | 0,3655 |
| 736,66 | $L \rightarrow \xi + \beta + (Ag)$ | E ₂ | 0,4522 | 0,1898 | 0,3579 |
| 721,78 | $L + \gamma D8 \rightarrow \xi + \varepsilon$ | U ₆ | 0,1911 | 0,4402 | 0,3686 |
| 602,27 | $L + \varepsilon \rightarrow \xi + \eta$ | U ₇ | 0,1167 | 0,5842 | 0,2990 |
| 562,31 | $L + \eta \rightarrow \theta + \xi$ | U ₈ | 0,0993 | 0,6330 | 0,2677 |
| 517,81 | $L \rightarrow (Al) + \theta + \xi$ | E ₃ | 0,1069 | 0,7452 | 0,1478 |

U tabeli 8. su izdvojene proračunate temperature i sastavi tečnih faza invarijantnih reakcija koje su eksperimentalno potvrđene DTA merenjima u ovom radu.

Tabela 8. Poređenje proračunatih invarijantnih reakcija i eksperimentalno dobijenih DTA merenjima iz ovog rada sa literaturom

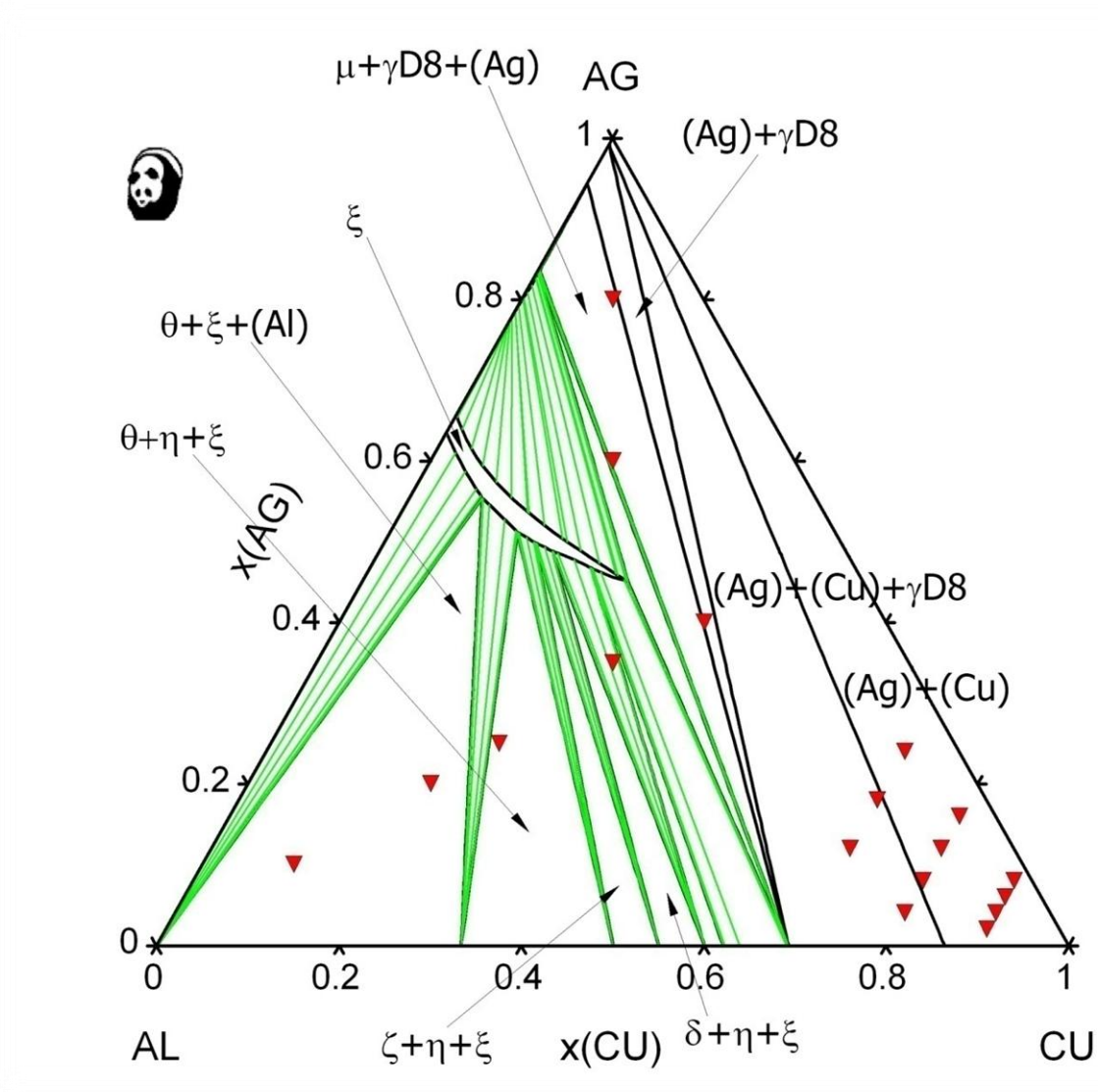
| T/°C | Reakcija | Tip reakcije | Sastav tečne faze | | |
|---|--|----------------|--------------------------------------|--------------------------------------|--------------------------------------|
| | | | xAg | xAl | xCu |
| 602,27 proračunato 612,0 ovaj rad | $L + \varepsilon \rightarrow \xi + \eta$ | U ₇ | 0,1167 0,2500 | 0,5842 0,5000 | 0,2990 0,2500 |
| 562,31 proračunato 536,6 ovaj rad 534,7 Ref. [246] | $L + \eta \rightarrow \theta + \xi$ | U ₈ | 0,0993 0,2500 0,1960 | 0,6330 0,5000 0,5850 | 0,2677 0,2500 0,2190 |
| 517,81 proračunato 503,2 ovaj rad 504,8 ovaj rad 500,5 Ref. [246] | $L \rightarrow (Al) + \theta + \xi$ | E ₃ | 0,1069 0,1000 0,2000 0,1810 | 0,7452 0,8000 0,6000 0,6910 | 0,1478 0,1000 0,2000 0,1280 |

Proračunate vrednosti temperatura invarijantne ternarne eutektičke reakcije E₃ i kvazi peritektičke reakcije U₈ (tab. 8.), su znatno više u odnosu na eksperimentalno dobijene vrednosti koje su u većoj saglasnosti sa temperaturama istih reakcija u Ref. [246]. Iz tabele 8. se takođe vidi da je eksperimentalno dobijena vrednost temperature kvazi pritektičke reakcije U₇ desetak stepeni viša od proračunate vrednosti.

7.1.4.1.2. Izotermalni presek

Izotermalni presek ternarnog Cu-Al-Ag sistema na 25°C je proračunat CALPHAD metodom i optimiziran korišćenjem termodinamičkih parametara sastavnih binarnih sistema iz tabele 6.

Na slici 47. je prikazan izotermalni presekternarnog Cu-Al-Ag sistema na 25°C sa označenim nominalnim sastavom ispitivanih uzoraka.



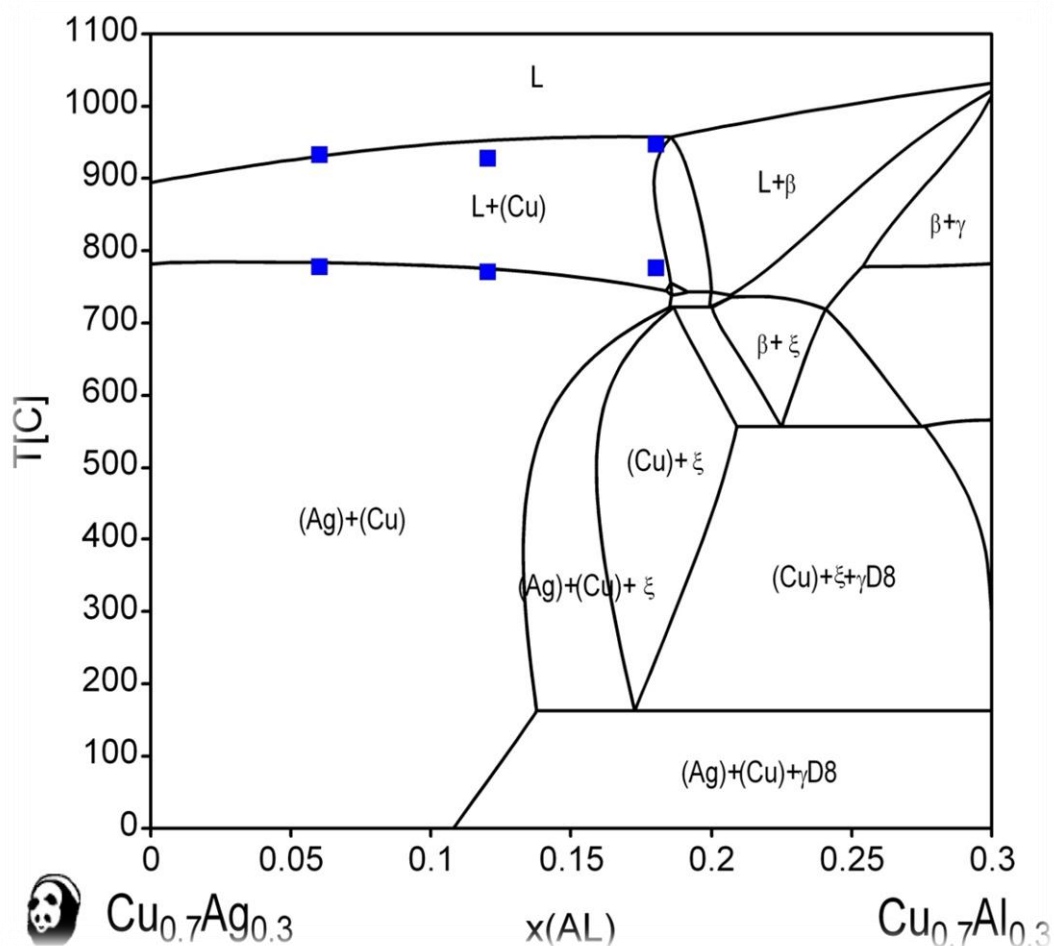
Slika 47. Proračunati izotermalni presek ternarnog Cu-Al-Ag sistema na 25°C sa označenim nominalnim sastavom ispitivanih uzoraka

7.1.4.1.3. Vertikalni preseki

Proračun karakterističnih vertikalnih preseka Cu-Al-Ag ternarnog sistema na 25°C izvršen je zatri preseka iz ugla bakra sa konstantinim sadržajem Cu - 70,80 i 90at.%, i

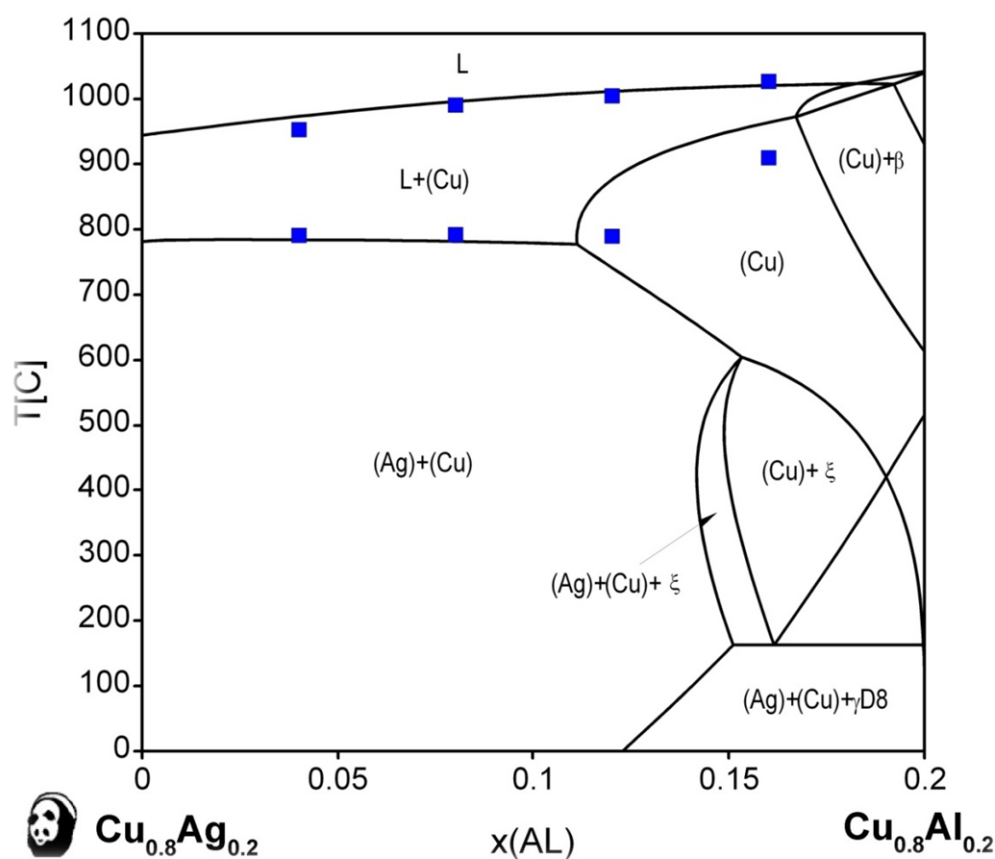
dva preseka sa molskim odnosima Al:Cu=1:1 (iz ugla srebra) i Cu:Ag=1:1 (iz ugla aluminijuma).

Proračunati fazni dijagrami, zajedno sa rezultatima DTA merenja iz ovog rada, prikazani su na slikama 48 - 52.



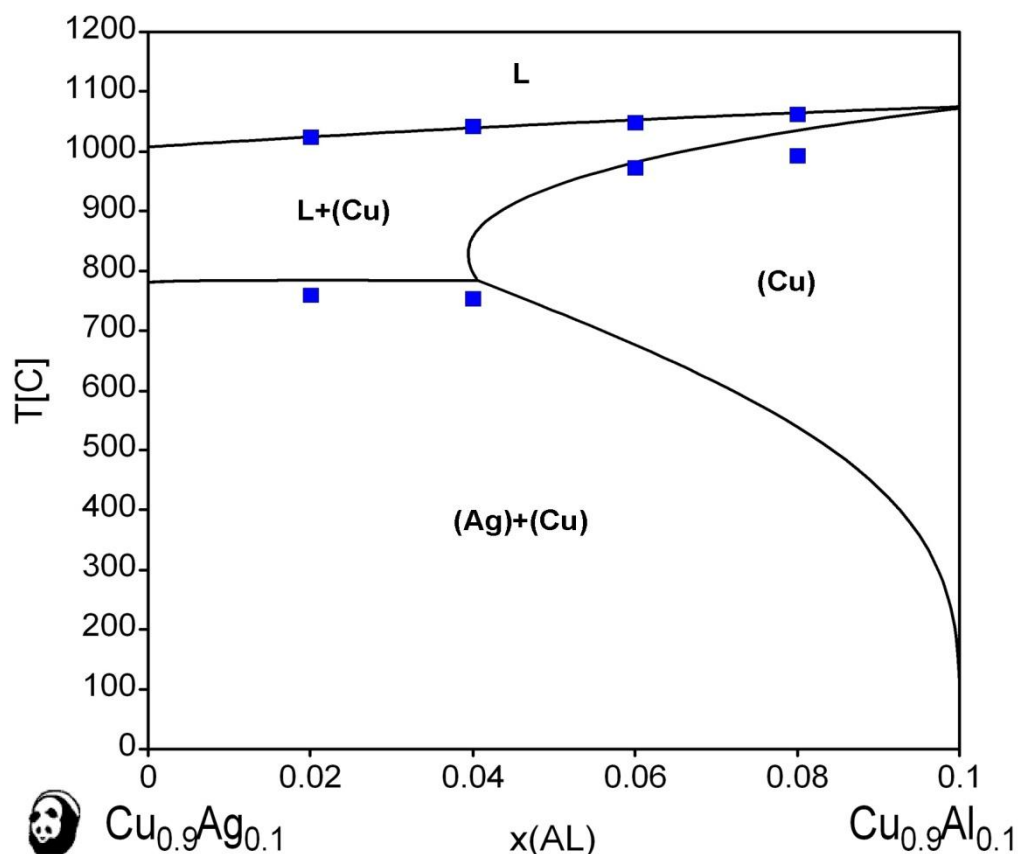
Slika48. Proračunati vertikalni presek Cu-Al-Ag sistema sa 70at.%Cu upoređen sa rezultatima termijske analize iz ovog rada

U vertikalnom preseku Cu-Al-Ag sistema sa konstantnim sadržajem 70at.% bakra (sl.48.), javljaju se dva područja primarne kristalizacije: Liquidus + (Cu) i Liquidus + β . Između proračunatih likvidus i solidus temperatura i temperatura dobijenih DTA merenjima je postignuto dobro slaganje.



Slika 49. Proračunati vertikalni presek Cu-Al-Ag sistema sa 80at.%Cu upoređen sa rezultatima termijske analize iz ovog rada

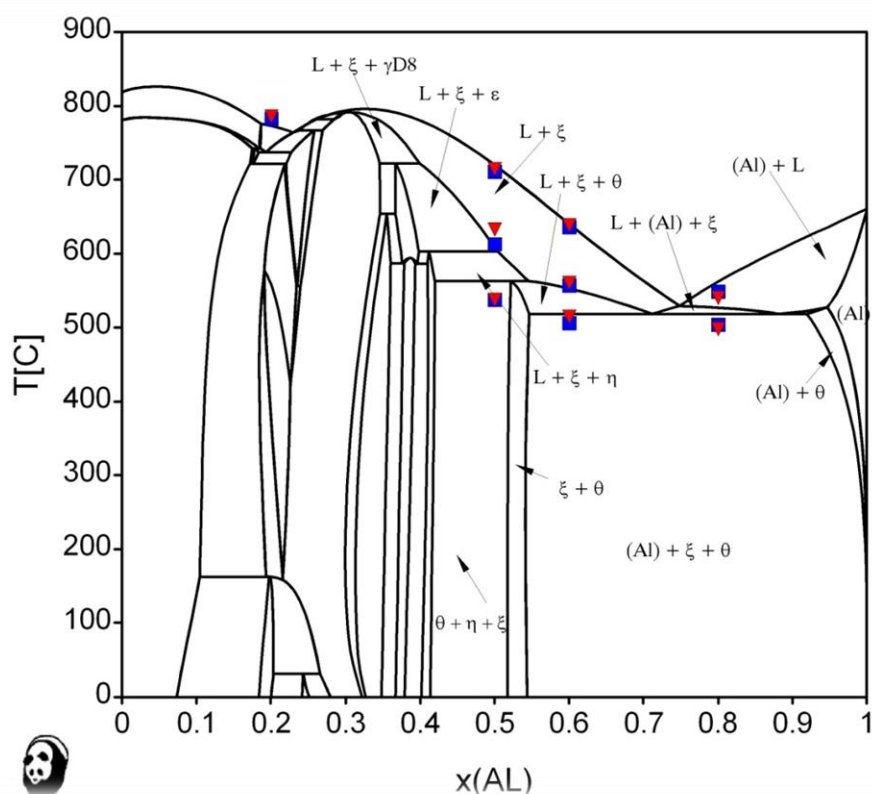
Proračunati vertikalni presek sistema Cu-Al-Ag sa konstantnim sadržajem 80 at.% bakra (sl.49.), sadrži široko područje primarne kristalizacije Liquidus + (Cu) i mnogo manje područje Liquidus + β . U ovom preseku je takodje prisutna i oblast čvrstog rastvora na bazi bakra (Cu). Sa slike 48. je uočljivo da su eksperimentalno određene solidus temperature nešto niže od proračunatih vrednosti ovih temperatura u oblasti čvrstog rastvora na bazi bakra (Cu).



Slika 50. Proračunati vertikalni presek Cu-Al-Ag sistema sa 90at.%Cu upoređen sa rezultatima termijske analize iz ovog rada

Vertikalni presek Cu-Al-Ag sistema sa 90 at.% bakra je prikazan na slici 50. U okviru ovog preseka postoji jedno područje primarne kristalizacije Likvidus + (Cu), visokotemperaturna oblast čvrstog rastvora na bazi bakra (Cu) i široka oblast dve koegzistirajuće čvrste faze: čvrst rastvor na bazi srebra (Ag) i čvrst rastvor na bazi bakra (Cu).

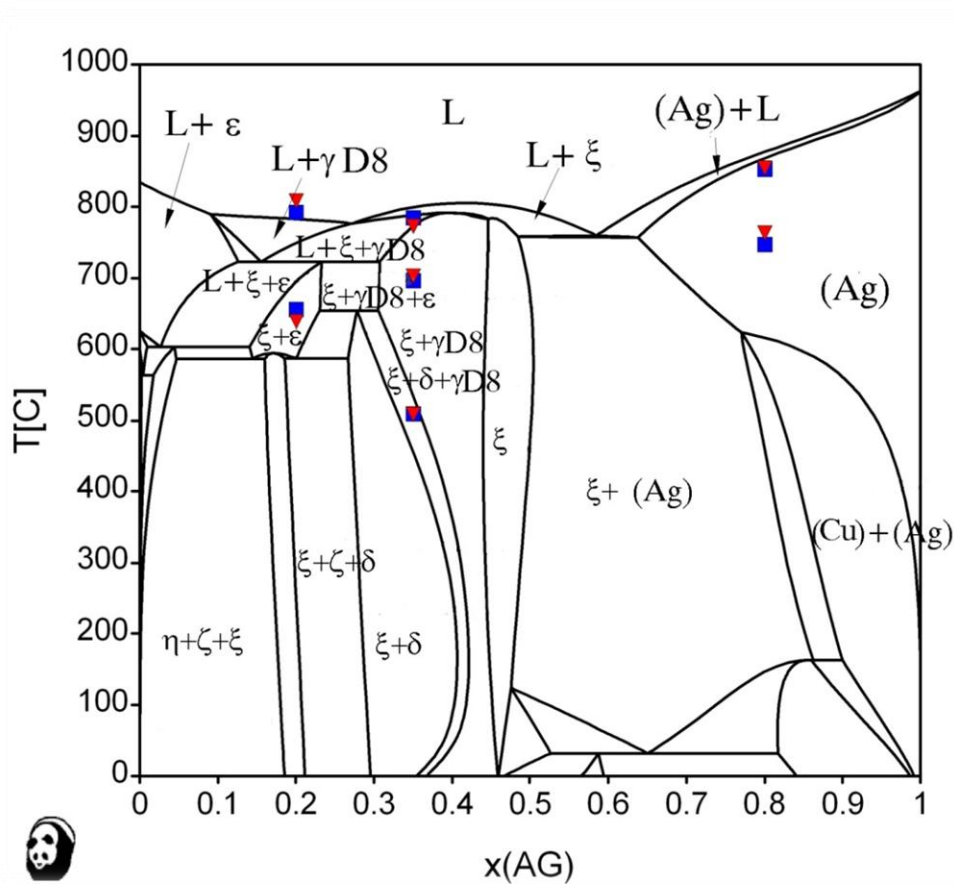
Između proračunatih likvidusi eksperimentalno dobijenih temperatura kod ovog vertikalnog preseka, je postignuto dobro slaganje, dok su solidus temperature dobijene DTA merenjem nešto niže u odnosu na proračunate.



Slika 51. Proračunati vertikalni presek $\text{Cu}_{0,5}\text{Ag}_{0,5}\text{-Al}$ sistema Cu-Al-Ag za odnos $x_{\text{Cu}}:x_{\text{Ag}}=1:1$ upoređjen sa rezultatima termijske analize iz ovog rada (plavi kvadrati - zagrevanje; crveni trouglovi - hlađenje)

Kod vertikalnog preseka $\text{Cu}_{0,5}\text{Ag}_{0,5}\text{-Al}$ (sl.51.), sa odnosom $x_{\text{Cu}}:x_{\text{Ag}}=1:1$, javljaju se dva područja primarne kristalizacije, $L + \xi$ i $L + (\text{Al})$, kao i četiri kristalizaciona područja: $L + \xi + \epsilon$; $L + \xi + \eta$; $L + \xi + \theta$; $L + (\text{Al}) + \xi$.

Kroz ovaj presek prolazi i ravan nonvarijantne ternarne eutektičke reakcije $L \leftrightarrow (\text{Al}) + \xi + \theta$, na proračunatoj temperaturi $517,8^\circ\text{C}$.



Slika 52. Proračunati vertikalni presek $\text{Cu}_{0,5}\text{Al}_{0,5}\text{-Ag}$ sistema Cu-Al-Ag za odnos $x_{\text{Cu}}:x_{\text{Al}}=1$: Iuporedjen sa rezultatima termijske analize iz ovog rada (plavi kvadrati - zagrevanje; crveni trouglovi - hlađenje)

Proračunati vertikalni presek $\text{Cu}_{0,5}\text{Al}_{0,5}\text{-Ag}$ sistema Cu-Al-Ag (sl.52.), je kompleksnog sastava gde se odigrava veliki broj faznih transformacija što dovodi do pojave više faza. Kod ovog preseka postoje četiri područja primarne kristalizacije $L+\epsilon$, $L+\gamma\text{D8}$, $L+\xi$, $L+(\text{Ag})$, kao i dva kristalizaciona područja $L+\epsilon+\gamma\text{D8}$ i $L+\epsilon+\xi$. Takođe je prisutna oblast čvrstog rastvora na bazi srebra i oblast u kojoj su prisutna dva koegzistirajuća čvrsta rastvora na bazi srebra (Ag) i na bazi bakra (Cu).

7.1.5. Rezultati merenja tvrdoće legura ternarnog sistema Cu-Al-Ag

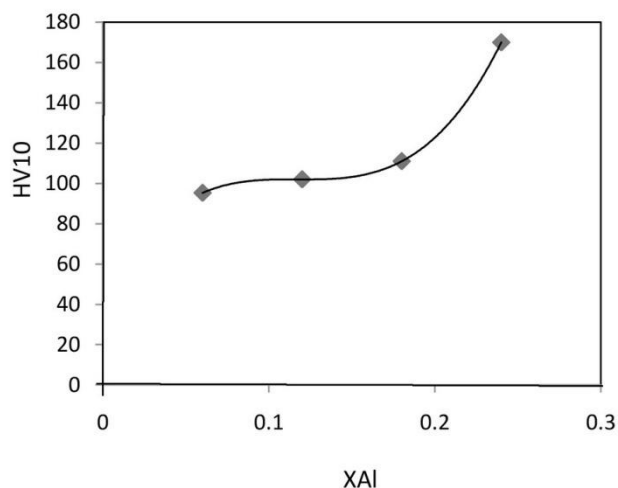
Karakterizacija ispitivanih legura sistema Cu-Al-Ag je uključivala i merenje tvrdoće metodom Vikersa. Merenje tvrdoće je vršeno na uzorcima sa konstantnim sadržajem bakra - 70,80 i 90 at.%Cu, i iz dva preseka sa molskim odnosima Al:Cu=1:1 (iz ugla srebra) i Cu:Ag=1:1 (iz ugla aluminijuma).

7.1.5.1. Rezultati merenja tvrdoće legura u preseka sa 70 at.%Cu

Rezultati merenja tvrdoće uzoraka duž vertikalnog preseka sa 70 at.%Cu su prezentovani u tabeli 9. Kriva na slici 53. predstavlja promenu tvrdoće ispitivanih uzoraka u zavisnosti od promene sadržaja aluminijuma. Na osnovu tabele 9. i slike 52., uočljivo je da sa porastom sadržaja aluminijuma raste vrednost tvrdoće ispitivanih legura.

Tabela 9. Rezultati merenja tvrdoće ispitivanih uzoraka preseka sa 70 at.%Cu

| Oznaka uzorka | Uzorak | HV10 |
|---------------|--|------|
| C1 | $\text{Cu}_{70}\text{Al}_6\text{Ag}_{24}$ | 95 |
| C2 | $\text{Cu}_{70}\text{Al}_{12}\text{Ag}_{18}$ | 102 |
| C3 | $\text{Cu}_{70}\text{Al}_{18}\text{Ag}_{12}$ | 111 |
| C4 | $\text{Cu}_{70}\text{Al}_{24}\text{Ag}_6$ | 164 |



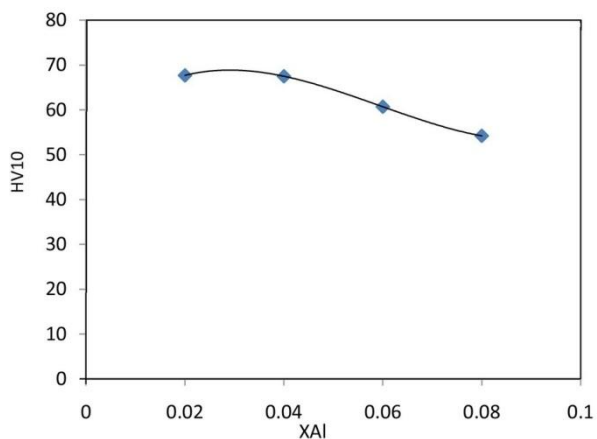
Slika 53. Promena tvrdoće uzoraka u zavisnosti od sadržaja aluminijuma preseka sa 70 at.%Cu

7.1.5.2. Rezultati merenja tvrdoće legura u preseku sa 80 at.%Cu

Izmerene vrednosti tvrdoće ispitivanih uzoraka duž vertikalnog preseka sa 80 at.%Cu, prikazane u tabeli 10. i na slici 54., pokazuju da sa porastom sadržaja aluminijuma vrednost tvrdoće opada.

Tabela 10. Rezultati merenja tvrdoće ispitivanih uzoraka preseka sa 80 at.%Cu

| Oznaka uzorka | Uzorak | HV10 |
|---------------|---|-------|
| B1 | $\text{Cu}_{80}\text{Al}_4\text{Ag}_{16}$ | 102,5 |
| B2 | $\text{Cu}_{80}\text{Al}_8\text{Ag}_{12}$ | 83,2 |
| B3 | $\text{Cu}_{80}\text{Al}_{12}\text{Ag}_8$ | 80 |
| B4 | $\text{Cu}_{80}\text{Al}_{16}\text{Ag}_4$ | 74,5 |



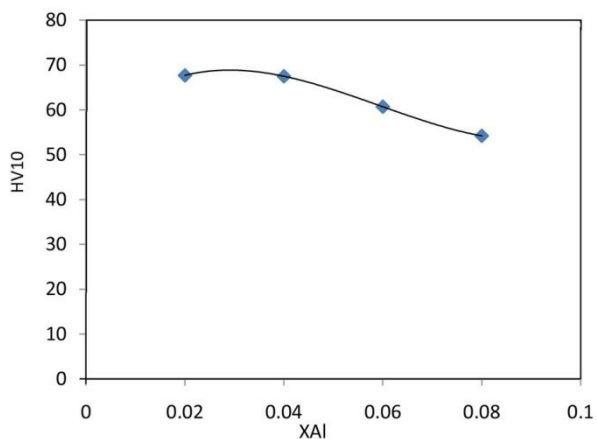
Slika 54. Promena tvrdoće uzoraka u zavisnosti od sadržaja aluminijuma preseka sa 80 at.%Cu

7.1.5.3. Rezultati merenja tvrdoće legura u preseku sa 90 at.%Cu

Iz prikazanih vrednosti izmerene tvrdoće ispitivanih legura duž vertikalnog preseka sa 90 at.%Cu (tab.11, sl.55.) uočava se niža vrednost tvrdoće ispitivanih legura pri većim vrednostima sadržaja aluminijuma.

Tabela 11. Rezultati merenja tvrdoće ispitivanih uzoraka preseka sa 90 at.%Cu

| Oznaka uzorka | Uzorak | HV10 |
|---------------|--|------|
| A1 | $\text{Cu}_{90}\text{Al}_2\text{Ag}_8$ | 67,7 |
| A2 | $\text{Cu}_{90}\text{Al}_4\text{Ag}_6$ | 67,5 |
| A3 | $\text{Cu}_{90}\text{Al}_6\text{Ag}_4$ | 60,7 |
| A4 | $\text{Cu}_{90}\text{Al}_8\text{Ag}_2$ | 54,2 |



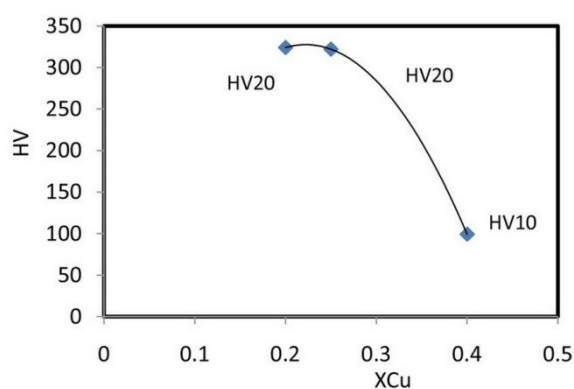
Slika 55. Promena tvrdoće uzoraka u zavisnosti od sadržaja aluminijuma preseka sa 90 at.%Cu

7.1.5.4. Rezultati merenja tvrdoće legura u preseku Cu:Ag=1:1

Izmerene vrednosti tvrdoće ispitivanih uzoraka duž vertikalnog preseka Cu:Ag=1:1, kako se može videti u tabeli 12., su vrlo visoke, ali se uočava pad sa porastom sadržaja bakra. Pri merenju tvrdoće su korišćena opterećenja 10 i 20 kg.

Tabela 12. Rezultati merenja tvrdoće ispitivanih uzoraka preseka Cu:Ag=1:1

| Oznaka uzorka | Uzorak | HV |
|---------------|--|-------------|
| D1 | Cu ₄₀ Al ₂₀ Ag ₄₀ | 99,3 (HV20) |
| D2 | Cu ₂₅ Al ₅₀ Ag ₂₅ | 322 (HV20) |
| D3 | Cu ₂₀ Al ₆₀ Ag ₂₀ | 324 (HV10) |



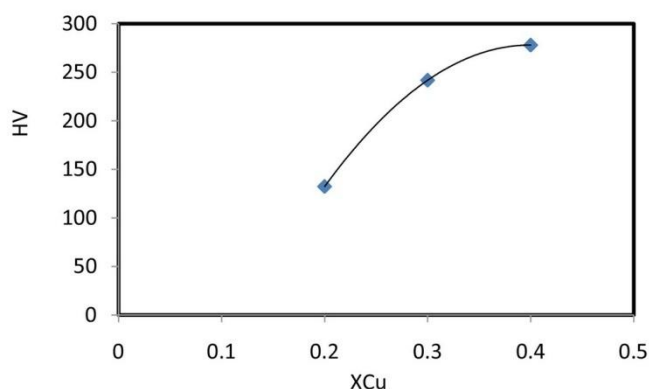
Slika 56. Promena tvrdoće uzoraka u zavisnosti od sadržaja bakra preseka Cu:Ag=1:1

7.1.5.5. Rezultati merenja tvrdoće legura u preseku Cu:Al=1:1

Izmerene vrednosti tvrdoće uzoraka duž preseka Cu:Al=1:1 su visoke, i uočava se porast sa porastom sadržaja bakra. Kao i za uzorke duž preseka Cu:Ag=1:1, korišćena su opterećenja 10 i 20kg.

Tabela 13. Rezultati merenja tvrdoće ispitivanih uzoraka preseka Cu:Al=1:1

| Oznaka uzorka | Uzorak | HV |
|---------------|--|--------------|
| F1 | $\text{Cu}_{40}\text{Al}_{40}\text{Ag}_{20}$ | 278 (HV20) |
| F2 | $\text{Cu}_{32,5}\text{Al}_{32,5}\text{Ag}_{35}$ | 241,5 (HV10) |
| F3 | $\text{Cu}_{20}\text{Al}_{20}\text{Ag}_{60}$ | 132,3 (HV20) |



Slika 57. Promena tvrdoće uzoraka u zavisnosti od sadržaja bakra preseka Cu:Al=1:1

7.1.6. Rezultati merenja mikrotvrdoćelegura ternarnog sistema Cu-Al-Ag

Korišćeno opterećenje pri merenju mikrotvrdoće uzoraka kod svih preseka je bilo 100g. Dobijeni rezultati merenja su prezentovani u tabelama 14 - 18. Najveća vrednost mikrotvrdoće je izmerena kod legure iz oblasti vertikalnog preseka Cu:Al=1:1, sastava $40Cu40Al20Ag$, i iznosila je na tri merna mesta respektivno (tab. 18.), 555, 618 i 519 HV_{0,1}. Najmanje vrednosti mikrotvrdoće su izmerene kod legure sastava $90Cu8Al2Ag$ vertikalnog preseka Cu=90, i iznosila je mereno na tri merna mesta respektivno 58, 60, 56 HV_{0,1} (tab. 14.).

Tabela 14. Rezultati merenja mikrotvrdoće uzoraka za preseksa 90 at.%Cu

| Oznaka uzoraka | Uzorak | HV _{0.1} | | |
|----------------|-------------------|-------------------|---------------|---------------|
| | | Merno mesto 1 | Merno mesto 2 | Merno mesto 3 |
| A1 | $Cu_{90}Al_2Ag_8$ | 95 | 103 | 116 |
| A2 | $Cu_{90}Al_4Ag_6$ | 111 | 109 | 109 |
| A3 | $Cu_{90}Al_6Ag_4$ | 109 | 101 | 98 |
| A4 | $Cu_{90}Al_8Ag_2$ | 58 | 60 | 56 |

Tabela 15. Rezultati merenja mikrotvrdoće uzoraka za presek sa 80 at.%Cu

| Oznaka uzorka | Uzorak | HV0.1 | | |
|---------------|---|---------------|---------------|---------------|
| | | Merno mesto 1 | Merno mesto 2 | Merno mesto 3 |
| B1 | Cu ₈₀ Al ₄ Ag ₁₆ | 106 | 109 | 118 |
| B2 | Cu ₈₀ Al ₈ Ag ₁₂ | 116 | 116 | 101 |
| B3 | Cu ₈₀ Al ₁₂ Ag ₈ | 109 | 119 | 116 |
| B4 | Cu ₈₀ Al ₁₆ Ag ₄ | 73 | 73 | 52 |

Tabela 16. Rezultati merenja mikrotvrdoće uzoraka za presek sa 70 at.%Cu

| Oznaka uzorka | Uzorak | HV0.1 | | |
|---------------|--|---------------|---------------|---------------|
| | | Merno mesto 1 | Merno mesto 2 | Merno mesto 3 |
| C1 | Cu ₇₀ Al ₆ Ag ₂₄ | 83 | 93 | 78 |
| C2 | Cu ₇₀ Al ₁₂ Ag ₁₈ | 91 | 128 | 86 |
| C3 | Cu ₇₀ Al ₁₈ Ag ₁₂ | 166 | 151 | 190 |
| C4 | Cu ₇₀ Al ₂₄ Ag ₆ | 309 | 211 | 323 |

Tabela 17. Rezultati merenja mikrotvrdoće uzoraka za presek Cu:Ag=1:1

| Oznaka uzorka | Uzorak | HV0.1 | | |
|---------------|--|---------------|---------------|---------------|
| | | Merno mesto 1 | Merno mesto 2 | Merno mesto 3 |
| D1 | Cu ₄₀ Al ₂₀ Ag ₄₀ | 99 | 169 | 114 |
| D2 | Cu ₂₅ Al ₅₀ Ag ₂₅ | 323 | 371 | 381 |
| D3 | Cu ₂₀ Al ₆₀ Ag ₂₀ | 271 | 299 | 371 |

Tabela 18. Rezultati merenja mikrotvrdoće uzoraka za presek Cu:Al=1:1

| Oznaka uzorka | Uzorak | HV0.1 | | |
|---------------|--|---------------|---------------|---------------|
| | | Merno mesto 1 | Merno mesto 2 | Merno mesto 3 |
| F1 | Cu ₄₀ Al ₄₀ Ag ₂₀ | 555 | 618 | 519 |
| F2 | Cu _{32,5} Al _{32,5} Ag ₃₅ | 259 | 195 | 537 |
| F3 | Cu ₂₀ Al ₂₀ Ag ₆₀ | 198 | 173 | 198 |

7.1.7. Rezultati merenja elektroprovodljivosti legura ternarnog sistema Cu-Al-Ag

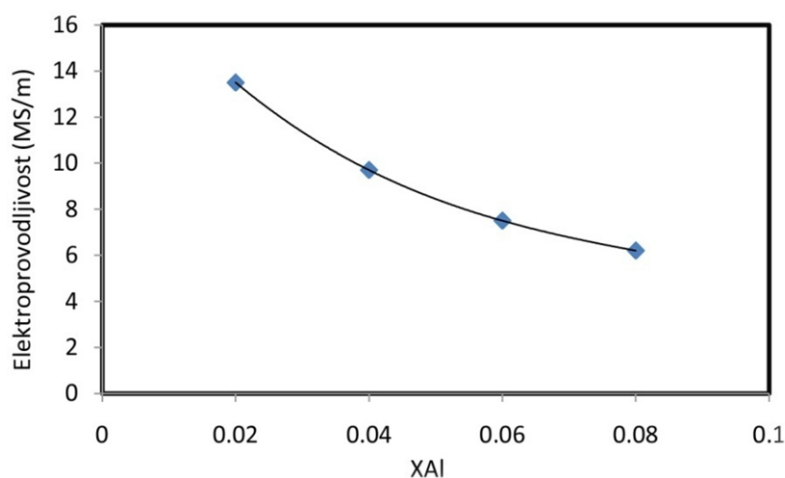
Merenje električne provodljivosti legura, još jedna dodatna metoda karakterizacije ternarnog sistema Cu-Al-Ag, je vršeno duž tri vertikalna preseka sa konstantnim sadržajem bakra 70, 80 i 90at.% pri čemu su za svaku ispitivanu leguru rađena po tri seta merenja.

7.1.7.1. Rezultati merenja elektroprovodljivosti legura preseka sa 90 at.%Cu

Dobijeni rezultati merenja električne provodljivosti su dati u tabeli 19., a zavisnost promene električne provodljivosti od sadržaja aluminijuma predstavljena je krivom na slici 57. Kod legure sa najmanjim sadržajem aluminijuma i najvećim sadržajem srebra (tab.19.), izmerena je najviša vrednost električne provodljivosti. Sa krive zavisnosti elektroprovodljivosti od sadržaja aluminijuma (sl. 58.), vidi se da sa porastom sadržaja aluminijuma električna provodljivost ispitivanih legure opada.

Tabela 19. Rezultati merenja elektroprovodljivosti ispitivanih uzoraka preseka sa 90 at.%Cu

| Oznaka uzoraka | Uzorak | Elektroprovodljivost (MS/m) | | |
|----------------|--|-----------------------------|------|------|
| | | | | |
| A1 | Cu ₉₀ Al ₂ Ag ₈ | 13,8 | 14,4 | 12,2 |
| A2 | Cu ₉₀ Al ₄ Ag ₆ | 9,4 | 9,9 | 9,7 |
| A3 | Cu ₉₀ Al ₆ Ag ₄ | 7,7 | 7,4 | 7,4 |
| A4 | Cu ₉₀ Al ₈ Ag ₂ | 6,1 | 5,8 | 6,7 |



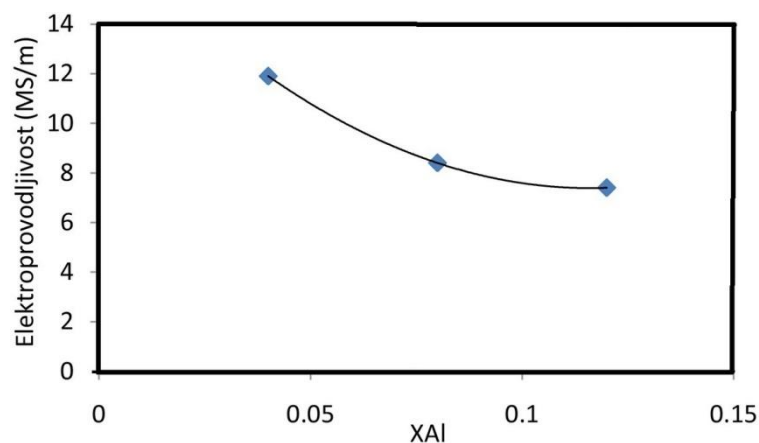
Slika 58. Zavisnost promene električne provodljivosti uzoraka od sadržaja aluminijuma preseka sa 90 at.%Cu

7.1.7.2. Rezultati merenja elektroprovodljivosti legura preseka sa 80 at.%Cu

Rezultati merenja električne provodljivosti ispitivanih legura duž preseka sa 80 at.%Cu su prezentovani u tabeli 20., dok je na slici 58. predstavljena kriva zavisnosti električne provodljivosti od sadržaja aluminijuma. Sa slike 58. se može videti da duž preseka sa 80 at.%Cu električna otpornost opada sa povećanjem sadržaja aluminijuma.

Tabela 20. Rezultati merenja elektroprovodljivosti ispitivanih uzoraka za presek sa 80 at.%Cu

| Oznaka uzoraka | Uzorak | Elektroprovodljivost (MS/m) | | |
|----------------|---|-----------------------------|------|------|
| | | | | |
| B1 | Cu ₈₀ Al ₄ Ag ₁₆ | 12,2 | 11,7 | 11,9 |
| B2 | Cu ₈₀ Al ₈ Ag ₁₂ | 8,5 | 8,5 | 8,2 |
| B3 | Cu ₈₀ Al ₁₂ Ag ₈ | 7,1 | 7,3 | 7,7 |



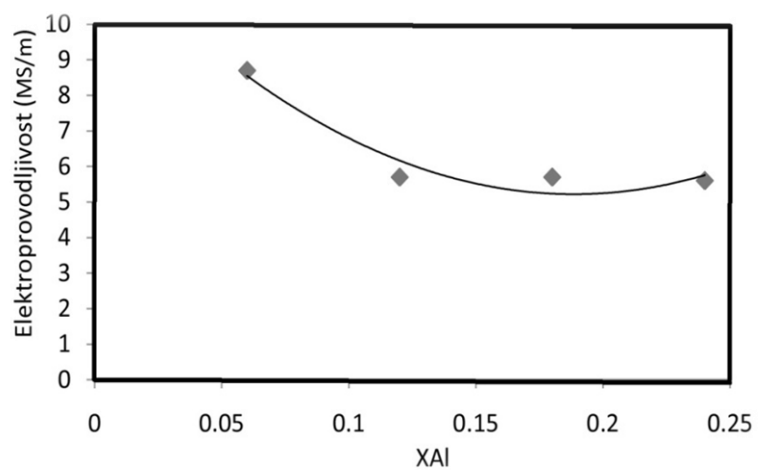
Slika 59. Zavisnost promene električne provodljivosti uzoraka od sadržaja aluminijuma preseka sa 90 at.%Cu

7.1.7.3. Rezultati merenja elektroprovodljivosti legura preseka sa 70 at.%Cu

U tabeli 21. su dati rezultati merenja električne provodljivosti legura za vertikalni presek sa 70 at.%Cu, a zavisnost električne provodljivosti od sadržaja aluminijuma predstavljena na slici 59. Kao i duž preseka sa 90 at.%Cu i sa 80 at.%Cu, i u ovom slučaju sa povećanjem sadržaja aluminijuma vrednosti električne provodljivosti ispitivanih legura opadaju.

Tabela 21. Rezultati merenja elektroprovodljivosti ispitivanih uzoraka za presek sa 70 at.%Cu

| Oznaka uzoraka | Uzorak | Elektroprovodljivost (MS/m) | | |
|----------------|--|-----------------------------|-----|-----|
| | | | | |
| C1 | Cu ₇₀ Al ₆ Ag ₂₄ | 8,4 | 8,9 | 8,9 |
| C2 | Cu ₇₀ Al ₁₂ Ag ₁₈ | 5,8 | 5,8 | 5,4 |
| C3 | Cu ₇₀ Al ₁₈ Ag ₁₂ | 5,4 | 5,9 | 5,8 |
| C4 | Cu ₇₀ Al ₂₄ Ag ₆ | 5,6 | 5,6 | 5,7 |



Slika 60. Zavisnost promene električne provodljivosti uzoraka od sadržaja aluminijuma preseka sa 70 at.%Cu

7.2. Cu-Al-Au TERNARNI SISTEM

7.2.1. Polazni podaci o ispitivanim legurama

Za eksperimentalna istraživanja u koncentracionom području Cu-Al-Au ternarnog sistema izabrana su tri preseka sa molskim odnosom Al:Au=1:1 iz ugla bakra, Au:Cu=1:1 iz ugla aluminijuma i Cu:Al=1:1 iz ugla zlata, kao i presek sa konstantnim sadržajem zlata Au= 50at.%. U svim ispitivanjima su korišćene livene legure, po četiri iz svakog od odabranih preseka sa molskim odnosom 1:1 i dve legure sa konstantnim sadržajem zlata 50at.%Au, trokomponentnog Cu-Al-Au sistema. Sastavi i mase ispitivanih legura su dati u tabeli 22.

Tabela 22. Sastav i masa ispitivanih legura (u g) ternarnog sistema Cu-Al-Au

| Oznaka uzorka | X_{Cu} | X_{Al} | X_{Au} | m_{Cu} | m_{Al} | m_{Au} |
|------------------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|
| Al:Au=1:1 | | | | | | |
| G1 | 0,2 | 0,4 | 0,4 | 0,3764 | 0,3196 | 2,3339 |
| G2 | 0,4 | 0,3 | 0,3 | 0,8315 | 0,2648 | 1,9336 |
| G3 | 0,6 | 0,2 | 0,2 | 1,3931 | 0,1972 | 1,4397 |
| G4 | 0,8 | 0,1 | 0,1 | 2,1032 | 0,1116 | 0,8151 |
| Au:Cu=1:1 | | | | | | |
| H1 | 0,4 | 0,2 | 0,4 | 0,7026 | 0,1492 | 2,1783 |
| H2 | 0,3 | 0,4 | 0,3 | 0,6493 | 0,3676 | 2,0131 |
| H3 | 0,2 | 0,6 | 0,2 | 0,5638 | 0,7182 | 1,7480 |
| H4 | 0,1 | 0,8 | 0,1 | 0,4041 | 1,3728 | 1,2530 |
| Cu:Al=1:1 | | | | | | |
| J1 | 0,4 | 0,4 | 0,2 | 1,0185 | 0,4325 | 1,5789 |
| J2 | 0,3 | 0,3 | 0,4 | 0,5451 | 0,2315 | 2,2534 |
| J3 | 0,2 | 0,2 | 0,6 | 0,2825 | 0,1199 | 2,6275 |
| J4 | 0,1 | 0,1 | 0,8 | 0,1155 | 0,0491 | 2,8654 |
| Au=50 | | | | | | |
| M1 | 0,3 | 0,2 | 0,5 | 0,4697 | 0,1329 | 2,4273 |
| M2 | 0,35 | 0,15 | 0,5 | 0,5400 | 0,0982 | 2,3917 |

7.2.2. Karakterizacija legura i ispitivanje mikrostrukture

Za karakterizaciju legura u ternarnom sistemu Cu-Al-Au, korišćene su sledeće metode: optička mikroskopija (LOM), skenirajuća elektronska mikroskopija sa EDS analizom (SEM-EDS), diferencijalno-termijska analiza (DTA), merenje mikrotvrdoće i tvrdoće po Vikersu i merenje električne provodljivosti.

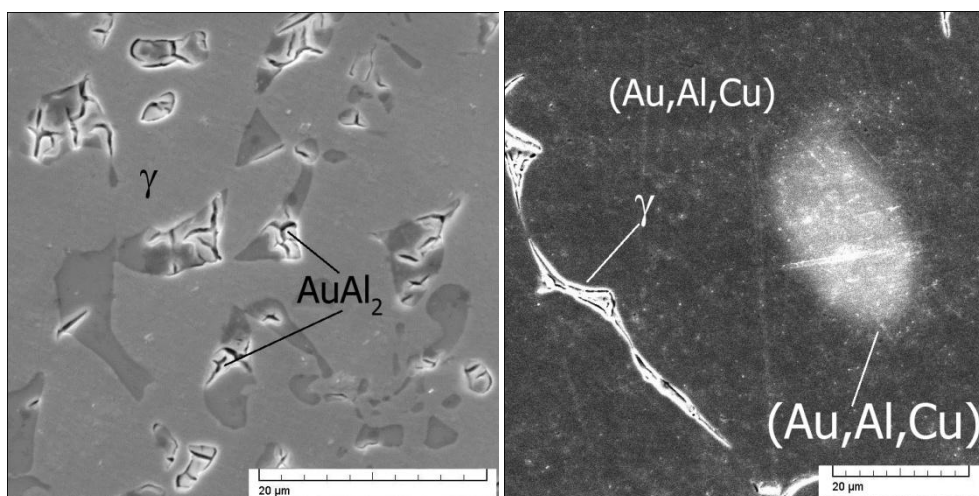
7.2.2.1. Rezultati SEM-EDS analize

SEM-EDS analiza izvršena je na legurama G1, G3, G4, H1, H2, H3, H4, J2, J3, J4, M1 i M2. Dobijeni EDS rezultati su dati u tabeli 23., dok su dobijene SEM mikrofotografije predstavljene na slici 61.

Tabela 23. Pregled rezultata EDS analize

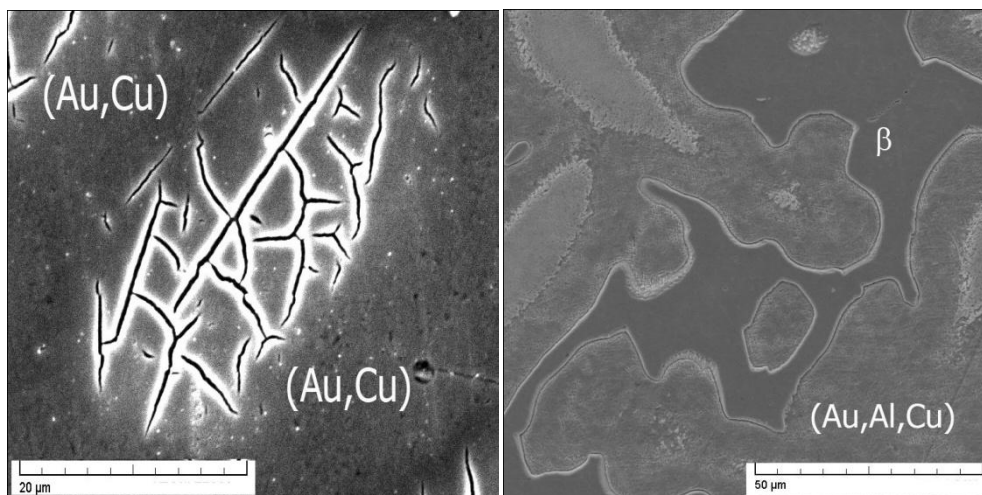
| Uzorak | Ukupni sastav (at.%) | | Ukupni sastav na osnovu literaturnih rezultata [254,265,266] | Eksp. određene faze | Eksp. određen sastav faza (at.%) | | |
|--------|----------------------|----|--|------------------------|----------------------------------|----|------|
| | | | | | Cu | Al | Au |
| G1 | Cu | 20 | γ | γ | 24 | 31 | 45 |
| | Al | 40 | AuAl_2 | AuAl_2 | 13 | 41 | 46 |
| | Au | 40 | | | | | |
| G3 | Cu | 60 | (Au,Al,Cu) | (Au,Al,Cu) | 61 | 14 | 25 |
| | Al | 20 | γ | γ | 58 | 12 | 30 |
| | Au | 20 | | | | | |
| G4 | Cu | 80 | (Au,Cu) | (Au,Cu) | 65 | 2 | 33 |
| | Al | 10 | | | | | |
| | Au | 10 | | | | | |
| H1 | Cu | 40 | β | β | 35 | 18 | 47 |
| | Al | 20 | (Au,Al,Cu) | (Au,Al,Cu) | 43 | 14 | 43 |
| | Au | 40 | | | | | |
| H2 | Cu | 30 | γ | γ | 40 | 26 | 34 |
| | Al | 40 | | | | | |
| | Au | 30 | | | | | |
| H3 | Cu | 20 | AuAl_2 | AuAl_2 | 4 | 61 | 35 |
| | Al | 60 | ϵ | ϵ | 63 | 33 | 4 |
| | Au | 20 | AlCu | AlCu | 40 | 51 | 9 |
| H4 | Cu | 10 | AuAl_2 | AuAl_2 | 3,5 | 62 | 34,5 |
| | Al | 80 | Al_2Cu | Al_2Cu | 32 | 66 | 2 |
| | Au | 10 | (Al) | (Al) | 3 | 96 | 1 |

| | | | | | | | |
|----|----|----|----------|----------|----|----|----|
| J2 | Cu | 30 | γ | γ | 28 | 26 | 46 |
| | Al | 30 | | | | | |
| | Au | 40 | | | | | |
| J3 | Cu | 20 | β | β | 22 | 21 | 57 |
| | Al | 20 | | | | | |
| | Au | 60 | | | | | |
| J4 | Cu | 10 | (Au) | (Au) | 7 | 11 | 82 |
| | Al | 10 | | | | | |
| | Au | 80 | | | | | |
| M2 | Cu | 35 | β | β | 36 | 14 | 50 |
| | Al | 15 | | | | | |
| | Au | 50 | | | | | |



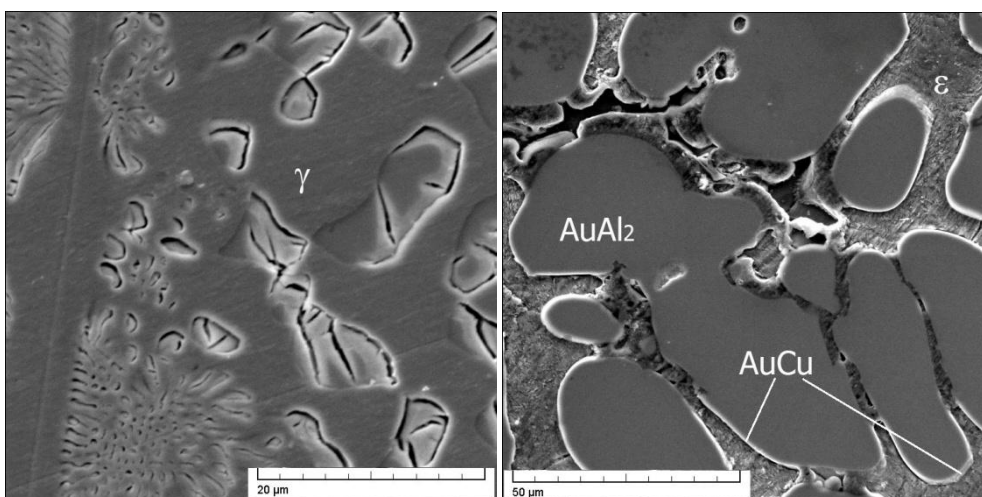
a) Legura G1 ($Cu_{20}Al_{40}Au_{40}$)

b) Legura G3 ($Cu_{60}Al_{20}Au_{20}$)



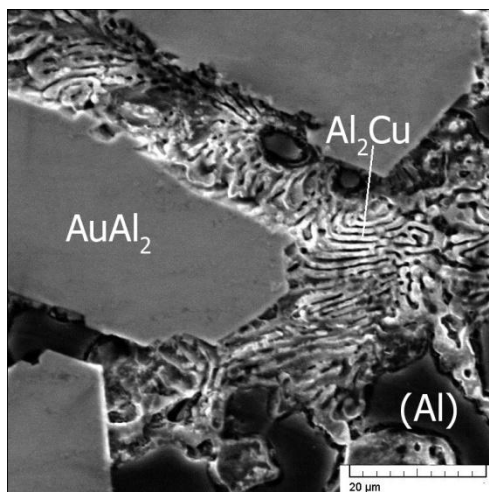
c) Legura G4 ($Cu_{80}Al_{10}Au_{10}$)

d) Legura H1 ($Cu_{40}Al_{20}Au_{40}$)

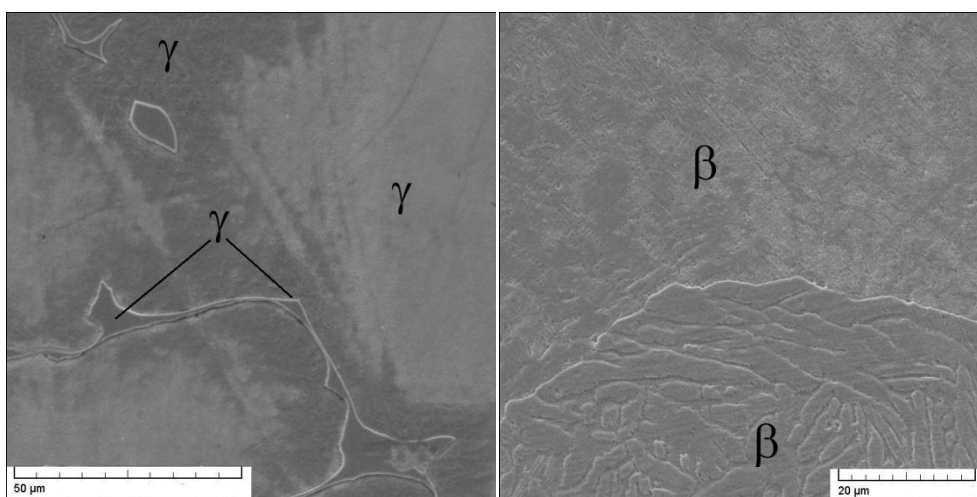


e) Legura H2 ($Cu_{30}Al_{40}Au_{30}$)

f) Legura H3 ($Cu_{20}Al_{60}Au_{20}$)

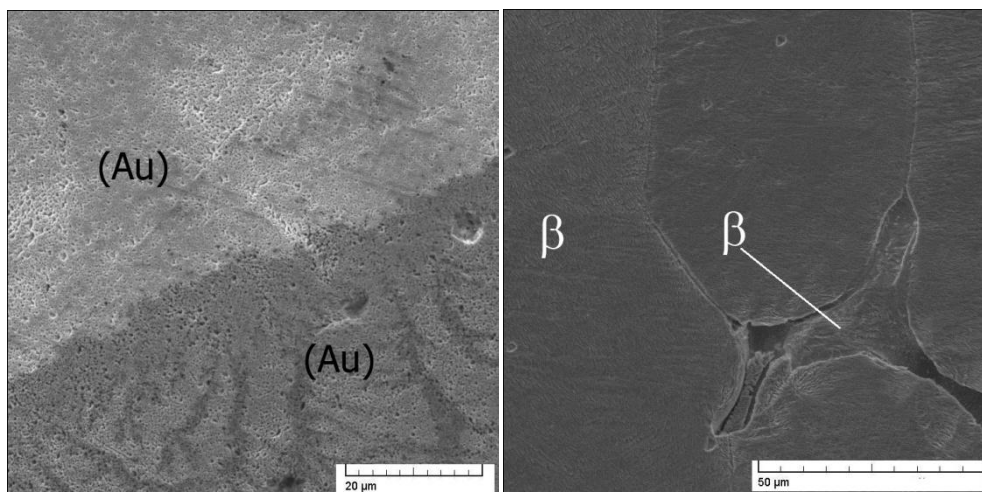


g) Legura H4 ($Cu_{10}Al_{80}Au_{10}$)



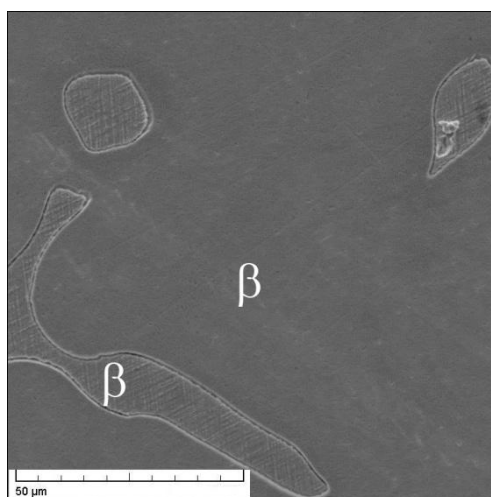
h) Legura J2 ($Cu_{30}Al_{30}Au_{40}$)

i) Legura J3 ($Cu_{20}Al_{40}Au_{40}$)



j) Legura J4 ($Cu_{10}Al_{10}Au_{80}$)

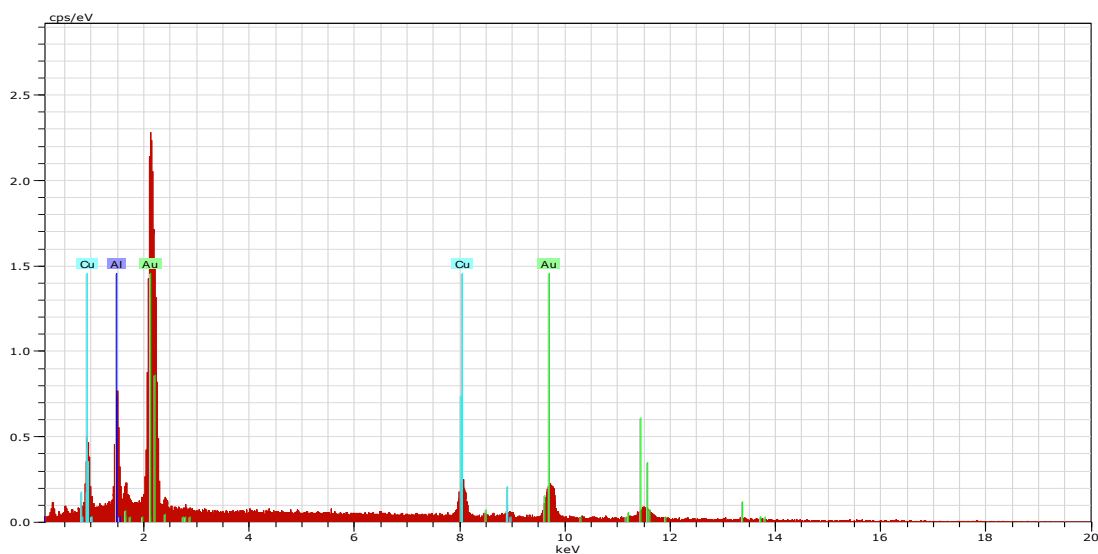
k) Legura M1 ($Cu_{30}Al_{20}Au_{50}$)



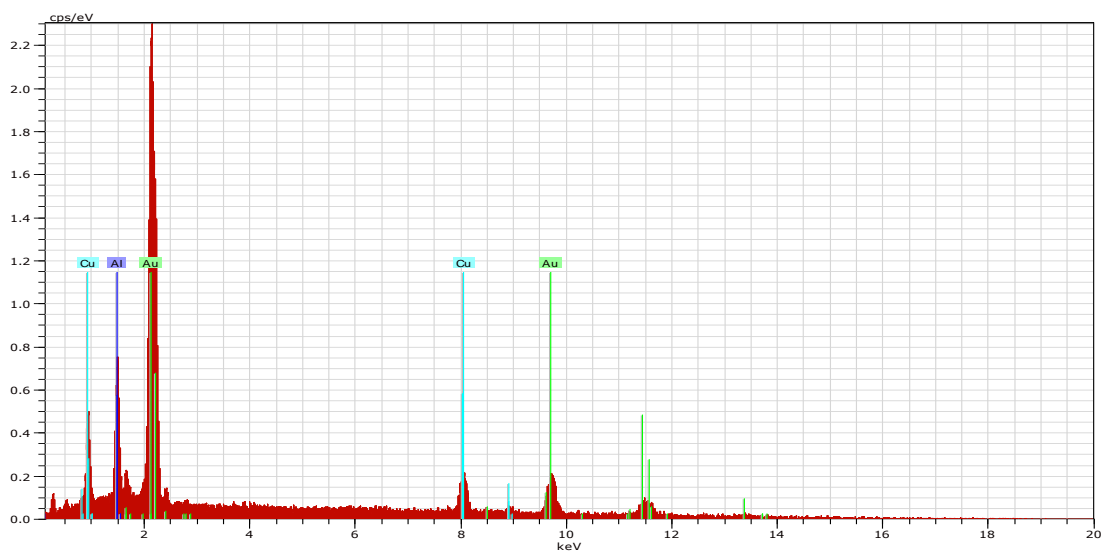
m) Legura M2 ($Cu_{35}Al_{15}Au_{50}$)

Slika 61. SEM fotografije ispitivanih uzoraka (a – m)

Spektri ispitivanih uzoraka G1, G3, H3, H4, J2, J4, M1, odnosno njihovih karakterističnih faza, prikazani su na slikama 62-68.

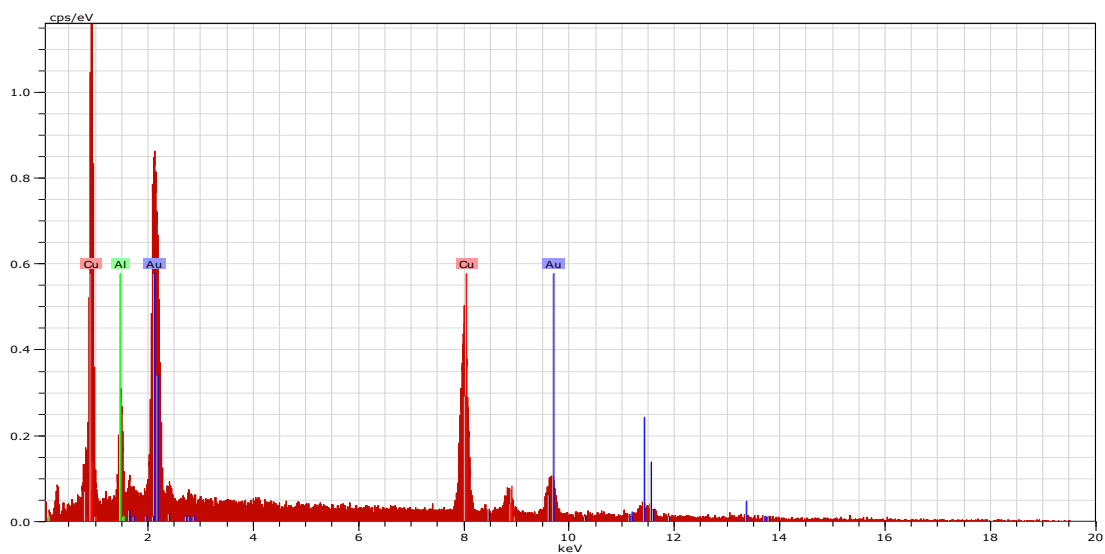


a) Legura G1 – γ faza ($\text{Cu}_{24}\text{Al}_{31}\text{Au}_{45}$)

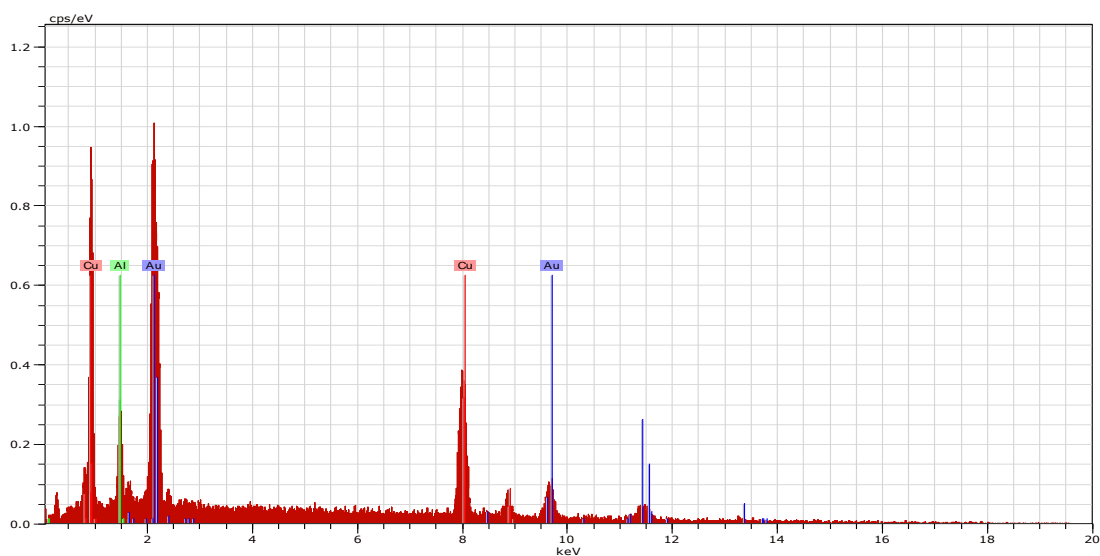


b) Legura G1 – AuAl_2 ($\text{Cu}_{13}\text{Al}_{41}\text{Au}_{46}$)

Slika 62. Rezultati EDS analize legure G1

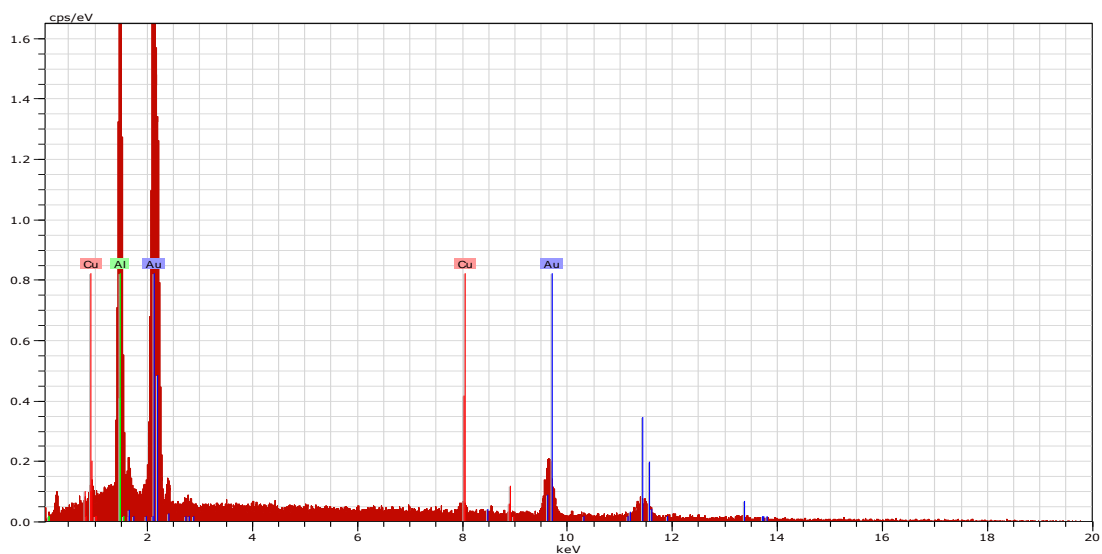


a) Legura G3 – (Au,Al,Cu) faza ($Cu_{61}Al_{14}Au_{25}$)

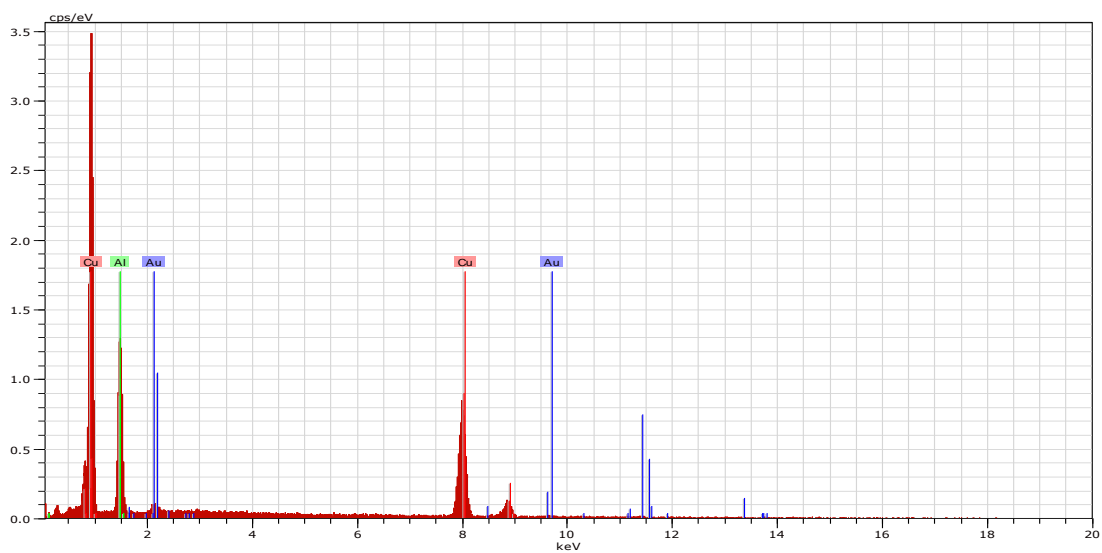


b) Legura G3 - γ faza ($Cu_{58}Al_{12}Au_{30}$)

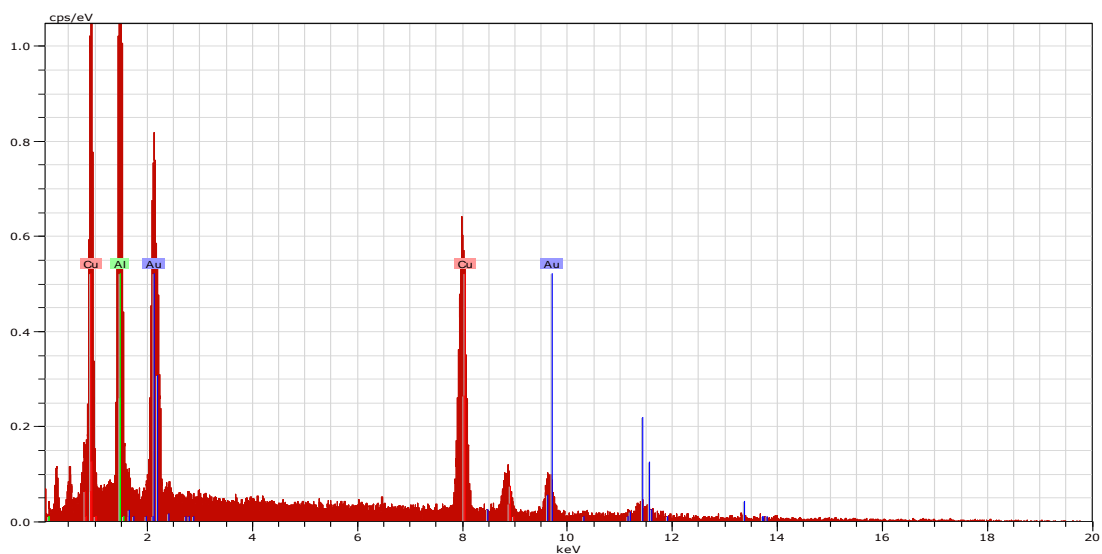
Slika 63. Rezultati EDS analize legure G3



a) Legura H3 – AuAl₂ (Cu₄Al₆₁Au₃₅)

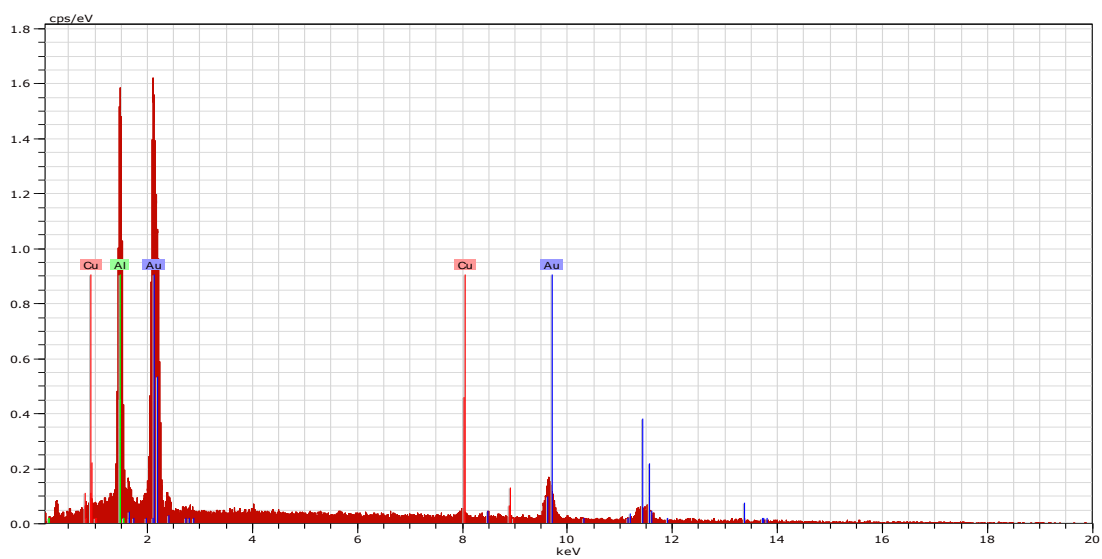


b) Legura H3 – ε faza (Cu₆₃Al₃₃Au₄)

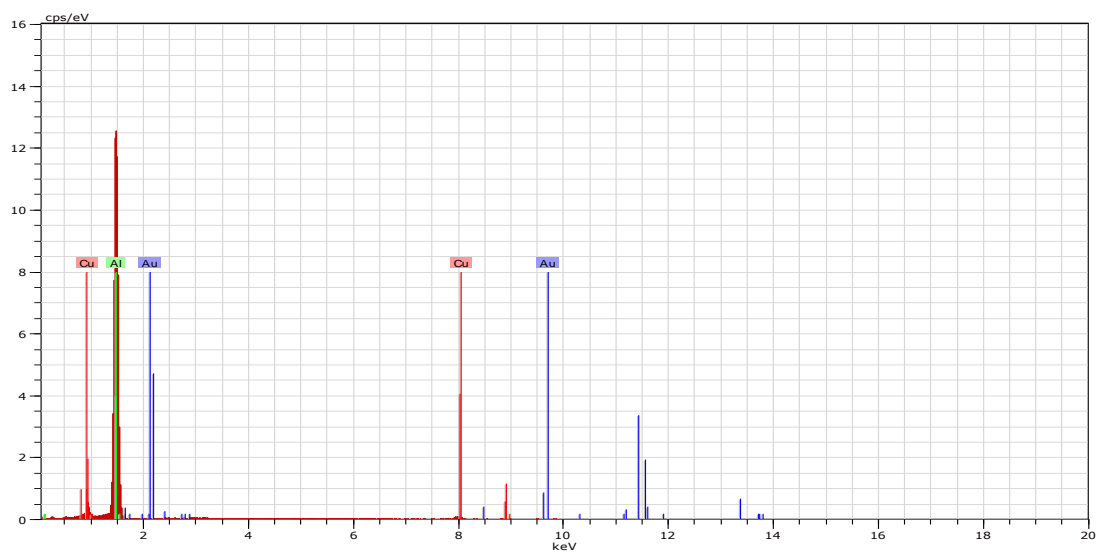


c) Legura H3 – AlCu ($Cu_{40}Al_{51}Au_9$)

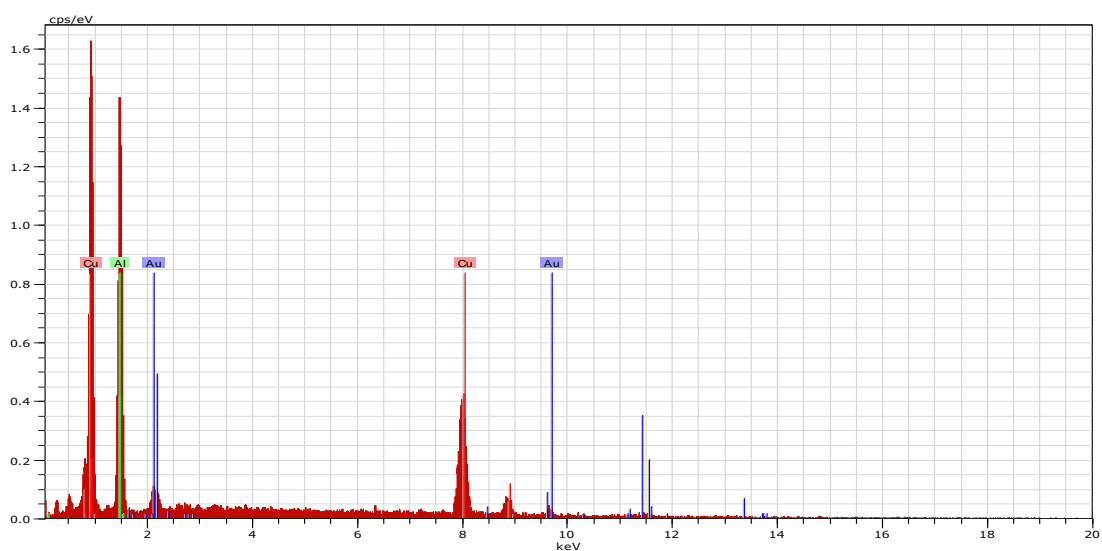
Slika 64. Rezultati EDS analize legure H3



a) Legura H4 – AuAl₂ ($Cu_{3,5}Al_{62}Au_{34,5}$)

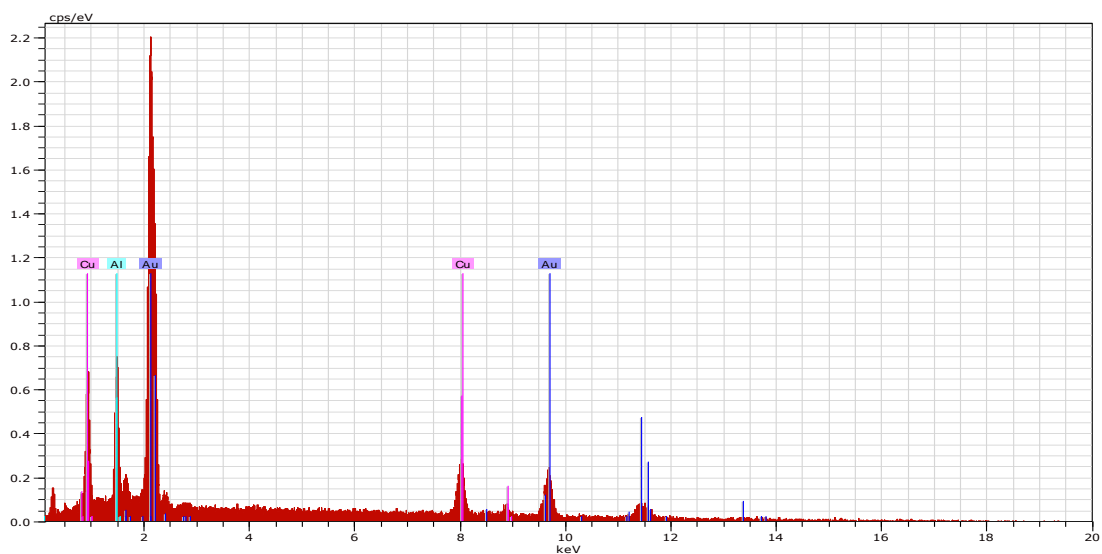


b) Legura H4 – (Al) faza ($Cu_3Al_{96}Au_1$)

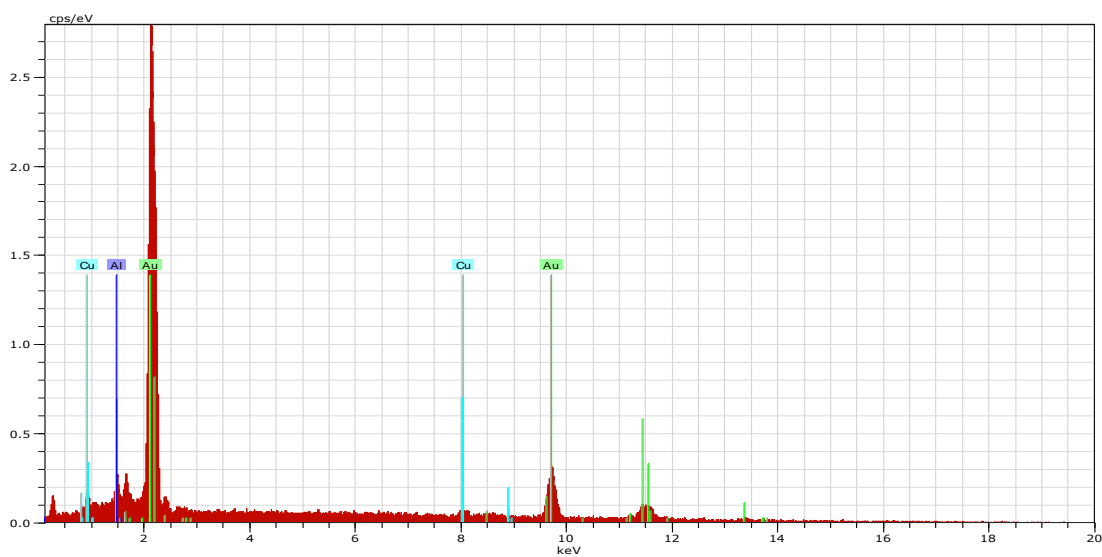


c) Legura H4 – Al_2Cu ($Cu_{32}Al_{66}Au_2$)

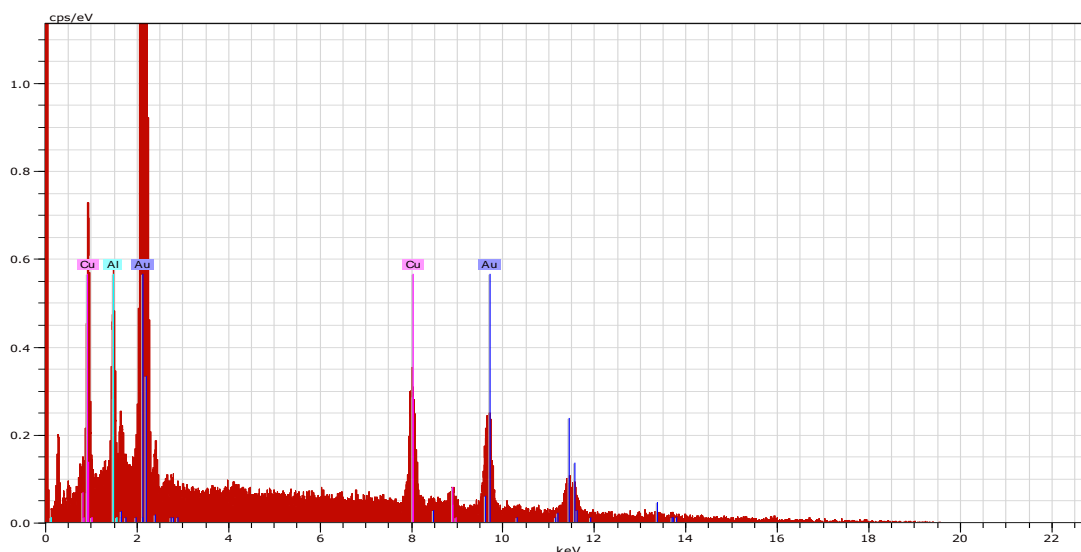
Slika 65. Rezultati EDS analize legure H4



Slika 66. Rezultati EDS analize legure J2 - γ faza ($\text{Cu}_{28}\text{Al}_{26}\text{Au}_{46}$)



Slika 66. Rezultati EDS analize legure J4 - (Au) faza ($\text{Cu}_7\text{Al}_{11}\text{Au}_{82}$)



Slika 68. Rezultati EDS analize legure M1 - β faza ($\text{Cu}_{36}\text{Al}_{14}\text{Au}_{50}$)

Na osnovu izvršene strukturne analize, korišćenjem SEM-EDS metode, potvrđeno je prisustvo, odnosno postojanje svih očekivanih faza u Cu-Al-Au ternarnom sistemu.

Kod legura iz preseka Al:Au= 1:1 sa oznakama G1, G3, G4, SEM-EDS analizom je potvrđeno postojanje čvrstih rastvora na bazi bakra, aluminijuma i zlata, (Cu, Al, Au), γ faze i intermetalnog jedinjenja AuAl_2 .

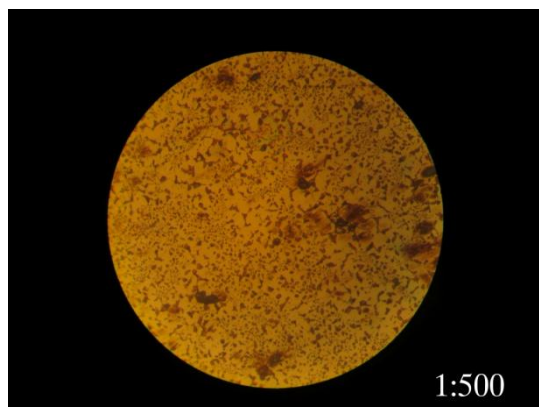
Faze koje su identifikovane kod legura H1, H2, H3, H4, iz preseka Cu:Au=1:1, su β , ϵ i γ faza, čvrsti rastvor na bazi aluminijuma, (Al), čvrsti rastvor na bazi zlata, aluminijuma i bakra, (Au, Al, Cu), kao i intermetalna jedinjenja AuAl_2 , Al_2Cu i AlCu .

Kod legura J2, J3, J4, iz preseka Al:Cu= 1:1, potvrđeno je prisustvo β i γ faze, kao i čvrstog rastvora na bazi zlata (Au).

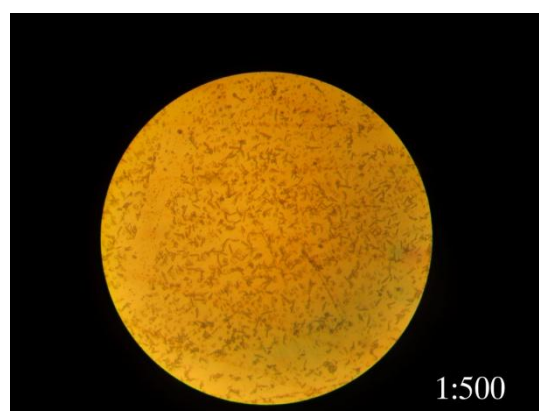
Za legure M1 i M2 preseka sa 50 at.%Au, potvrđeno je prisustvo β faze.

7.2.2.2. Rezultati optičke mikroskopije

Razvijanje strukture kod optičke mikroskopije vršeno je rastvorima FeCl_3 sa metanolom, hrom (III) oksida, carskom vodom i Dix Keller rastvorom. Struktura legura je snimana optičkim mikroskopom pri uvećanjima 200 i 500 puta. Mikrostruktura odabranih uzoraka je predstavljena na slikama 69 - 82.



Slika 69. Legura G1 ($Cu_{20}Al_{40}Au_{40}$)



Slika 70. Legura G2 ($Cu_{40}Al_{30}Au_{30}$)

Uzorak G1 je nakon brušenja i poliranja površine nagrizan carskom vodom, a uzorak G2 rastvorom hrom (III) oksida. Oba uzorka (sl. 69. i 70.) karakteriše sitnozrna struktura γ faze i intermetalnog jedinjenja $AuAl_2$ kod legure G1, kao i γ i β faze kod legure G2.

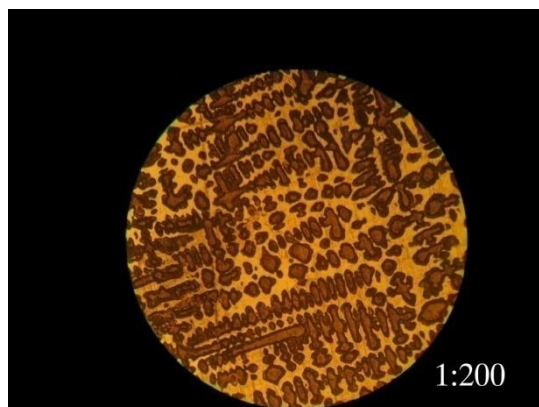


Slika 71. Legura G3 (Cu₆₀Al₂₀Au₂₀)



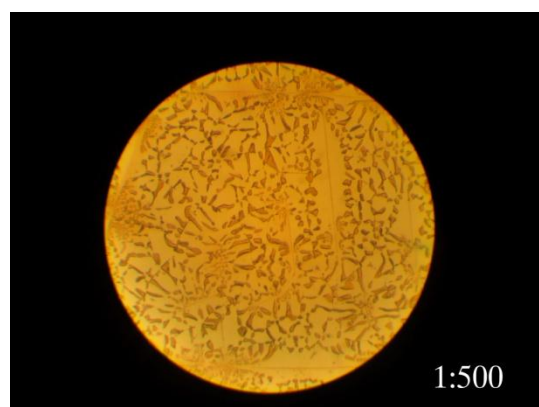
Slika 72. Legura G4 (Cu₈₀Al₁₀Au₁₀)

Površine uzoraka G3 i G4 (sl. 71., 72.), su nagrizane rastvorom FeCl₃. Mikrostrukturu uzorka G3 čine dendriti γ faze uronjeni u osnovu čvrstog rastvora zlata, bakra i aluminijuma (Al,Au,Cu). Mikrostruktura uzorka G4 se sastoji od primarnih kristala čvrstog rastvora zlata i bakra igličastog oblika, (Au, Cu), u tamnoj osnovi na bazi bakra.



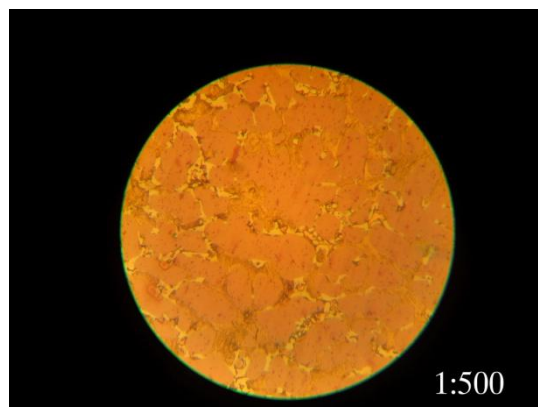
Slika 73. Legura H1 ($Cu_{40}Al_{20}Au_{40}$)

Mikrostrukturu uzorka H1, (sl. 73.), koji je nagrizen carskom vodom, čine sitni, ovalni i izduženi kristali čvrstog rastvora bakra, aluminijuma i zlata, (Cu,Al,Au), i β faza kao osnova.



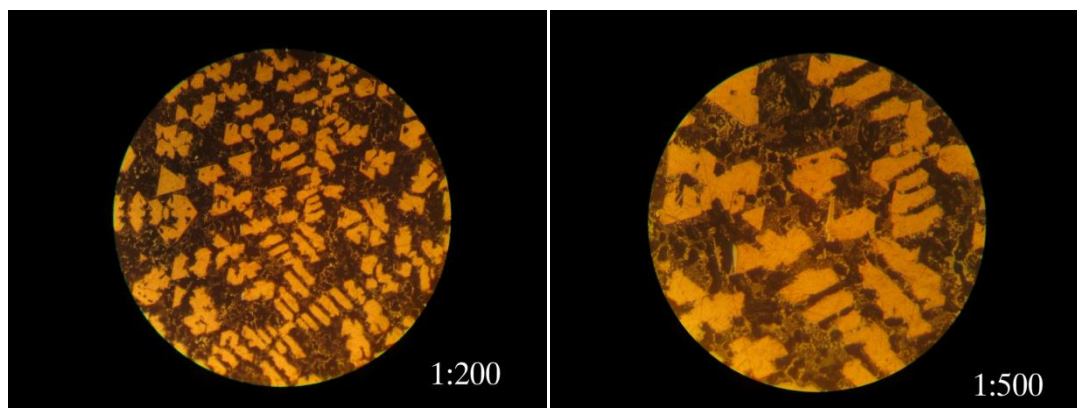
Slika 74. Legura H2 ($Cu_{30}Al_{40}Au_{30}$)

Za nagrivanje površine legure H2 je korišćen rastvor $FeCl_3$ sa metanolom. Sa slike 74. se vidi da se ova legura karakteriše sitnozrnatom strukturom γ faze.



Slika 75. Legura H3 ($Cu_{20}Al_{60}Au_{20}$)

Mikrostruktura legure H3, nagrizane rastvorom $FeCl_3$ (sl. 75.), sastoji se od kristala intermetalnog jedinjenja $AuAl_2$ po čijim se ivicama nalazi intermetalno jedinjenje $AlCu$, i ϵ faze.



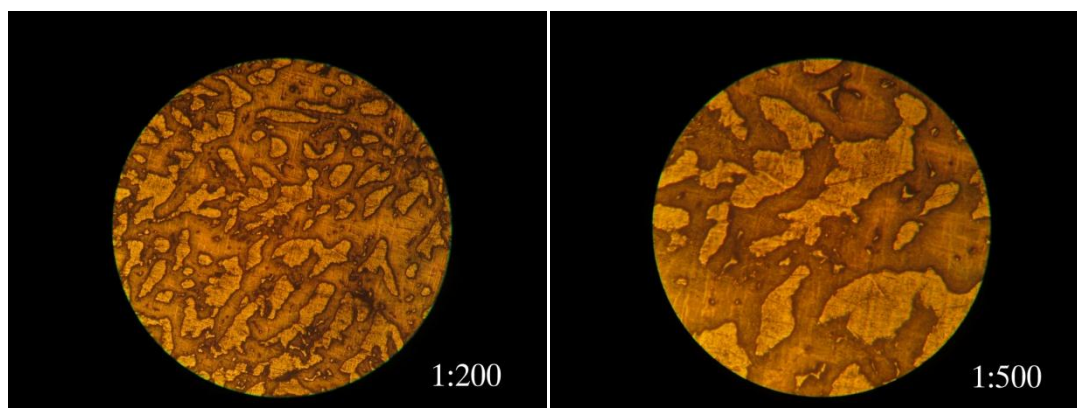
Slika 76. Legura H4 ($Cu_{10}Al_{80}Au_{10}$)

Površina eutektičke legure H4 na slici 76. je nagrizana rastvorom Dix Kellera. Mikrostruktura ove legure se sastoji od primarnih kristala intermetalnog jedinjenja $AuAl_2$, kristala intermetalnog jedinjenja Al_2Cu lamelnog oblika, i kristala čvrstog rastvora alumijuma (Al).



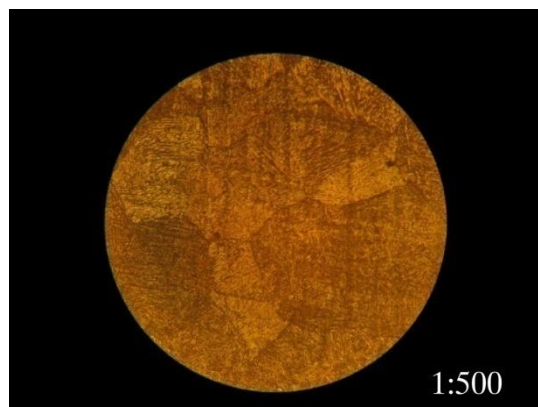
Slika 77. Legura J1 ($Cu_{40}Al_{40}Au_{20}$)

Legura J1 prikazana na slici 77. je sitnozrne strukture veoma slične mikrostrukturi legure G1 i H2, što je u skladu sa činjenicom da sastavi ovih legura pripadaju istoj oblasti faznog dijagrama Cu-Al-Au ternarnog sistema.

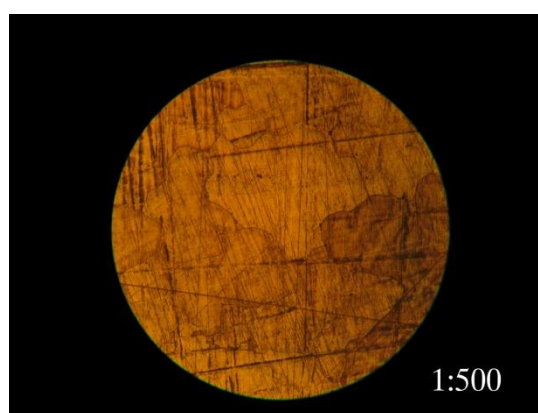


Slika 78. Legura J2 ($Cu_{30}Al_{30}Au_{40}$)

Za nagrivanje legure J2 sa slike 78. je korišćen rastvor $HCl+HNO_3=1:1$. Mikrostrukturu ove legure čine poligonalna zrna γ faze gde je kod nekih došlo do srastanja i gubljenja granice zrna.

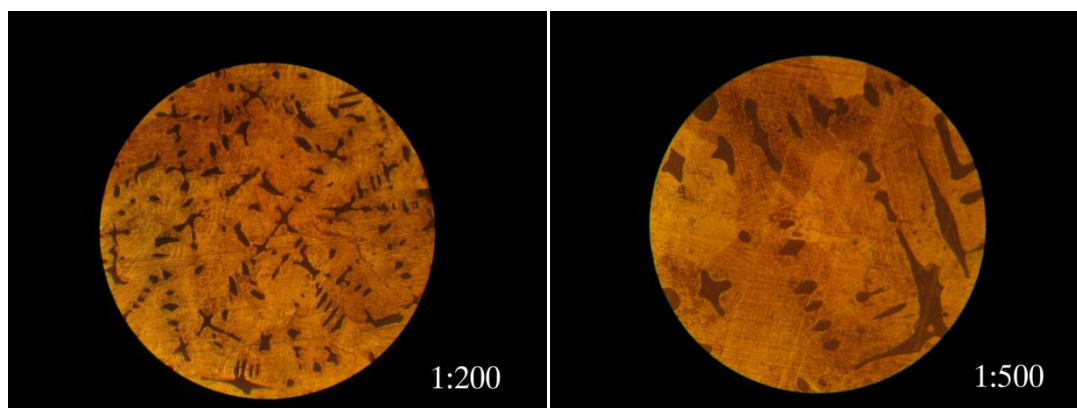


Slika 79. Legura J3 ($\text{Cu}_{20}\text{Al}_{20}\text{Au}_{60}$)

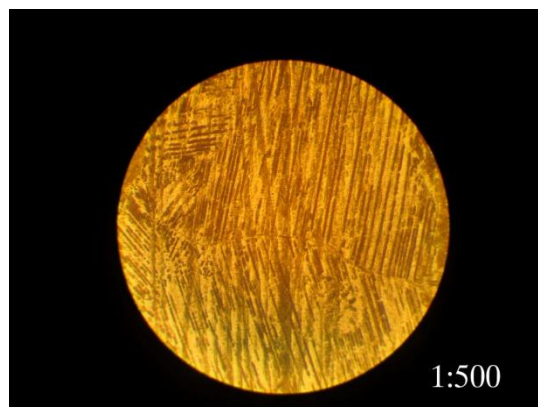


Slika 80. Legura J4 ($\text{Cu}_{10}\text{Al}_{10}\text{Au}_{80}$)

Legure J3 i J4 (sl. 79, 80), su nagrizane carskom vodom. U mikrostrukturi ovih legura se javljaju krupna poligonalna zrna.



Slika 81. Legura M1 ($\text{Cu}_{30}\text{Al}_{20}\text{Au}_{50}$)



Slika 82. Legura M2 ($Cu_{35}Al_{15}Au_{50}$)

Površina legura M1 i M2 (sl. 81.,82.) je nagrizona carskom vodom. Mikrostrukturu legure M1, sastava $30Cu20Al50Au$, karakteriše postojanje poligonalnih, krupnih zrna β faze u kojima, kako se čini, tek započinje stvaranje martenzitne strukture. Kod legure M2, sastava $35Cu15Al50Au$, martenzitna struktura je dobro razvijena, (sl. 82.), što je i očekivano s obzirom da je sastav ove legure u oblasti β faze.

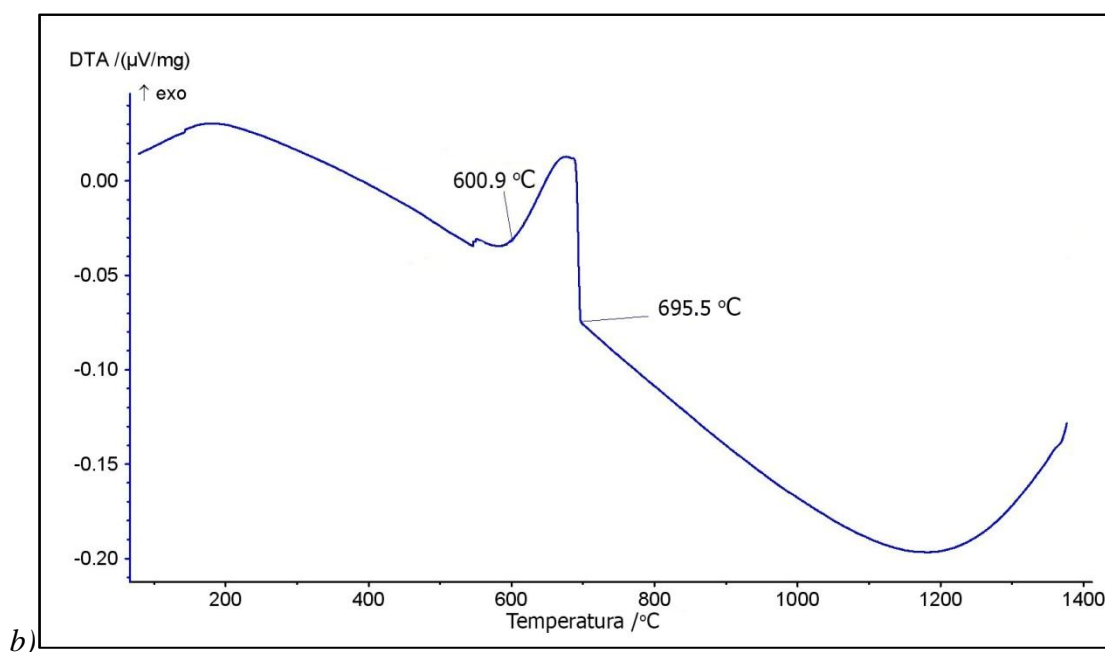
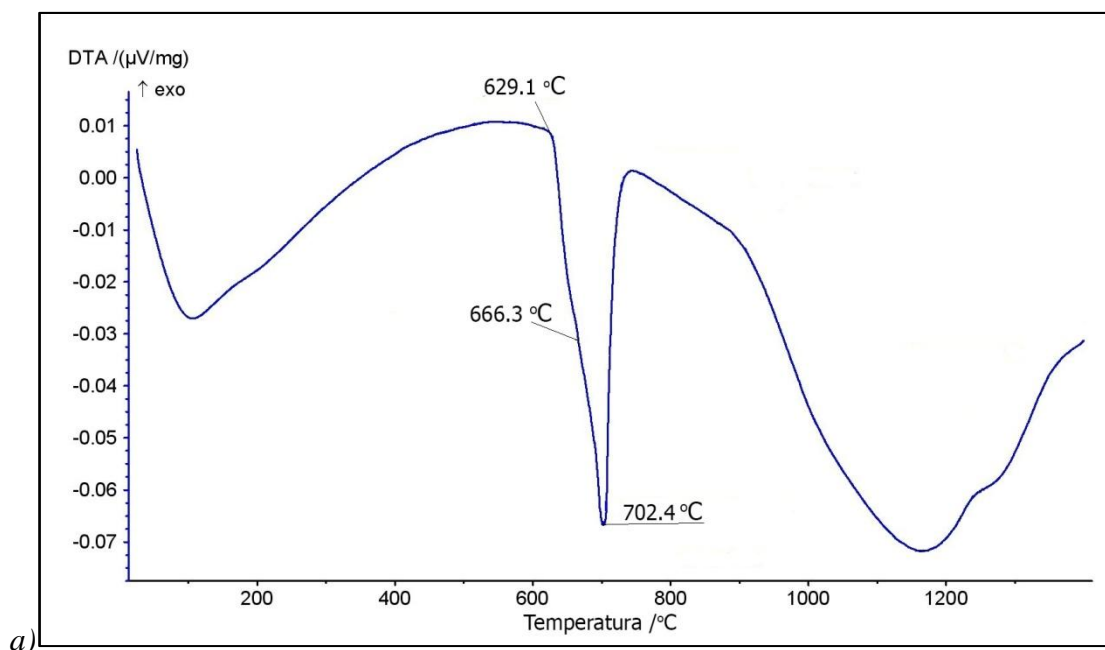
7.2.3. Rezultati termijske analize

Određivanja temperatura faznih transformacija Cu-Al-Au ternarnog sistema vršena su primenom diferencijalne termijske analize (DTA) na uzorcima navedenim u tabeli 22., duž tri preseka sa molaskim odnosima Al:Au=1:1 iz ugla bakra, Au:Cu=1:1 iz ugla aluminijuma i Cu:Al=1:1 iz ugla zlata, kao i preseka sa konstantnim sadržajem zlata od 50at.%. Ispitivani uzorci su nakon homogenizacije zagrevani i hlađeni brzinom zagrevanja i hlađenja od $10^{\circ}C/min$ pri čemu su dobijene krive zagrevanja i hlađenja na osnovu kojih su određene karakteristične temperature faznih transformacija prikazane u tabeli 24. Pri određivanju karakterističnih temperatura faznih transformacija za likvidus i temperature drugih faznih transformacija uzimani su vrhovi pikova, dok je za solidus temperature korišćen onset [275].

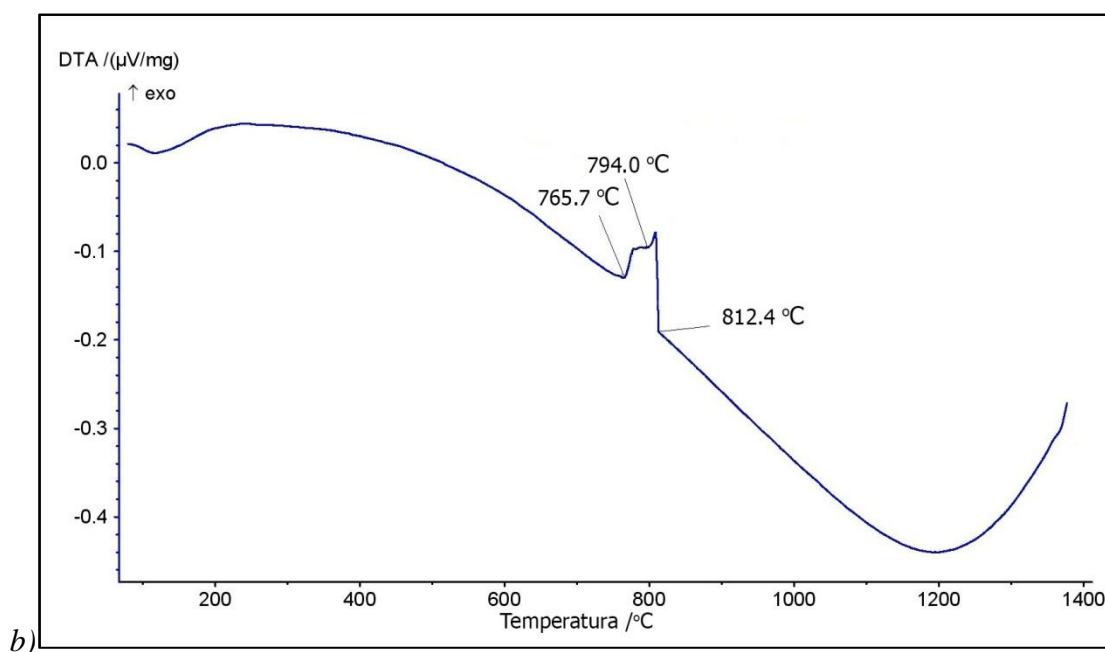
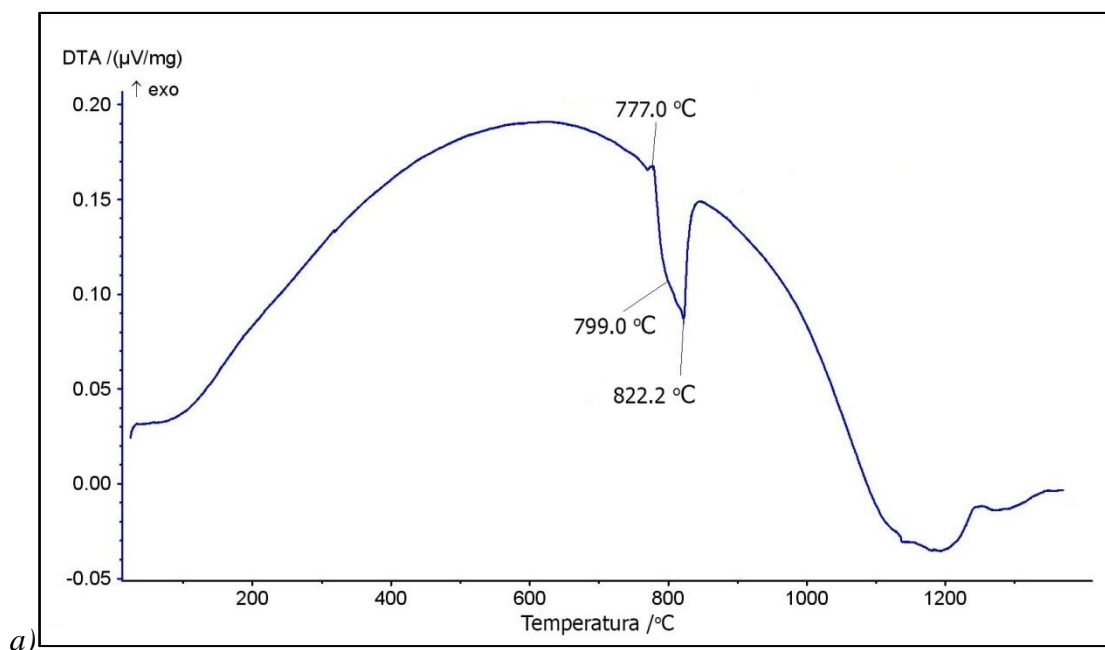
Tabela 24. DTA rezultati ispitivanih uzoraka Cu-Al-Au ternarnog sistema

| Uzorak | Sastav uzorka (at.%) | Temperatura fazne transformacije (°C) | | | | | |
|--------|--|---------------------------------------|----------|-----------------------------|----------------|------------|----------|
| | | Solidus | | Ostale fazne transformacije | | Likvidus | |
| | | Zagrevanje | Hlađenje | Zagrevanje | Hlađenje | Zagrevanje | Hlađenje |
| G1 | Cu ₂₀ Al ₄₀ Au ₄₀ | 629,1 | 600,9 | 666,3 | - | 702,4 | 695,5 |
| G2 | Cu ₄₀ Al ₃₀ Au ₃₀ | 777,0 | 765,7 | 799,0 | 794,0 | 822,2 | 812,4 |
| G3 | Cu ₆₀ Al ₂₀ Au ₂₀ | 860,5 | 852,7 | - | 889,0 | 912,2 | 914,2 |
| G4 | Cu ₈₀ Al ₁₀ Au ₁₀ | 982,4 | 952,0 | - | - | 1020,3 | 1011,7 |
| H1 | Cu ₄₀ Al ₂₀ Au ₄₀ | 346,8 | 329,0 | - | 754,0 | 818,3 | 821,6 |
| H2 | Cu ₃₀ Al ₄₀ Au ₃₀ | 541,4 | 540,0 | - | - | 775,1 | 762,3 |
| H3 | Cu ₂₀ Al ₆₀ Au ₂₀ | 553,8 | 541,2 | 632,4 731,7 | 624,0 757,8 | 967,4 | 951,5 |
| H4 | Cu ₁₀ Al ₈₀ Au ₁₀ | 541,7 | 541,0 | - | - | 892,7 | 900,1 |
| J1 | Cu ₄₀ Al ₄₀ Au ₂₀ | 783,6 | 796,7 | 783,6 | 796,7 | 840,6 | 838,1 |
| J2 | Cu ₃₀ Al ₃₀ Au ₄₀ | 719,4 | 698,0 | - | - | 756,6 | 746,0 |
| J3 | Cu ₂₀ Al ₂₀ Au ₆₀ | 423,1 | 423,0 | 435,2 510,2 | 467,1 504,9 | 690,4 | 686,6 |
| J4 | Cu ₁₀ Al ₁₀ Au ₈₀ | 707,8 | 812,9 | - | - | 855,8 | 872,1 |
| M1 | Cu ₃₀ Al ₂₀ Au ₅₀ | 728,0 | 738,3 | | | 755 | 754,6 |
| M2 | Cu ₃₅ Al ₁₅ Au ₅₀ | 725,0 | 728,7 | | | 773,9 | 780,8 |

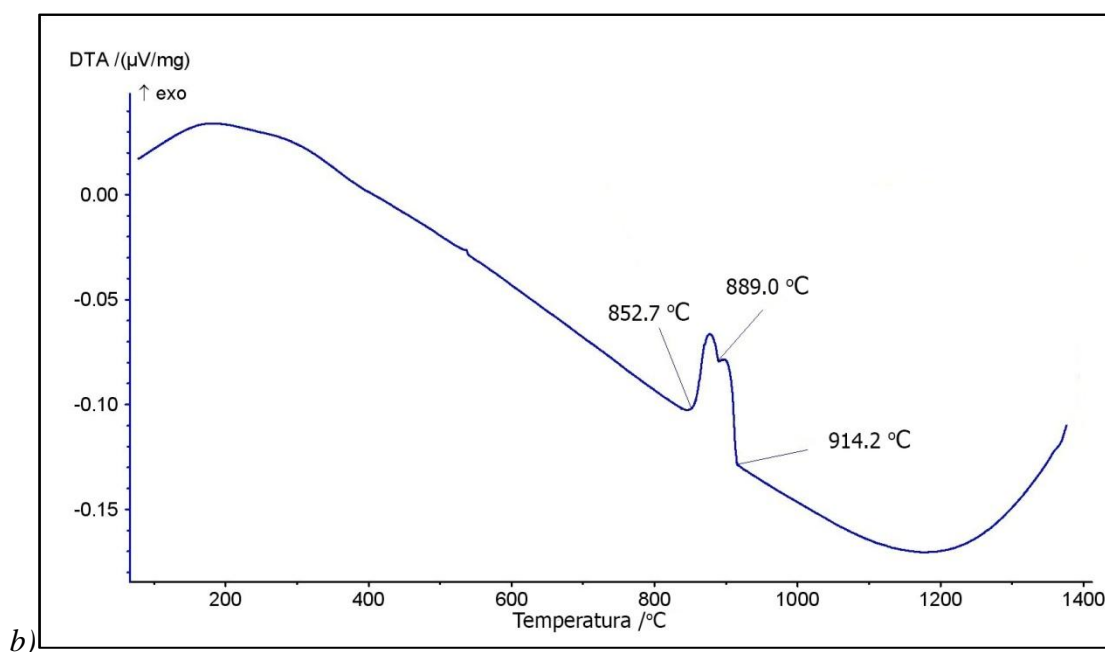
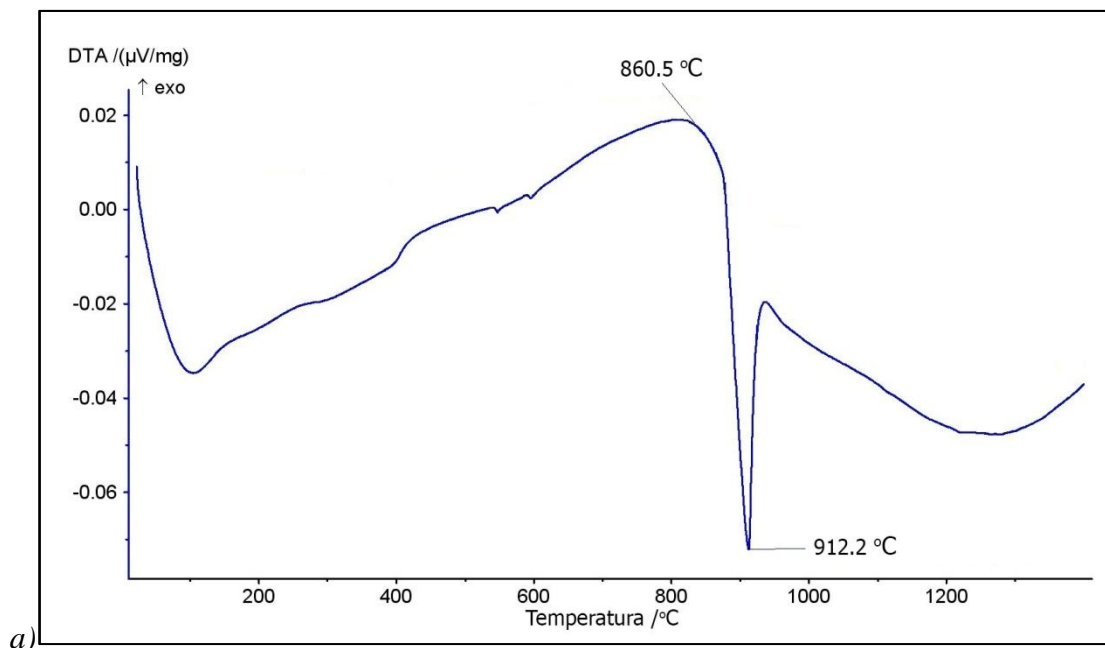
DTA krive zagrevanja i hlađenja odabranih uzoraka legura Cu-Al-Au ternarnog sistema su prikazane na slikama 83-96.



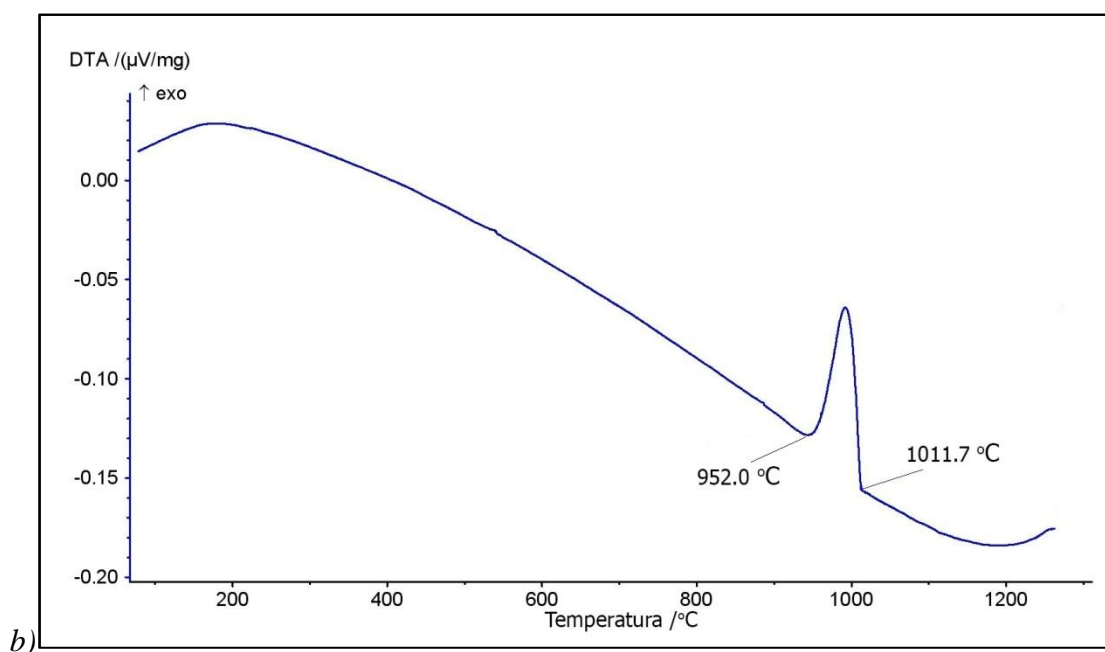
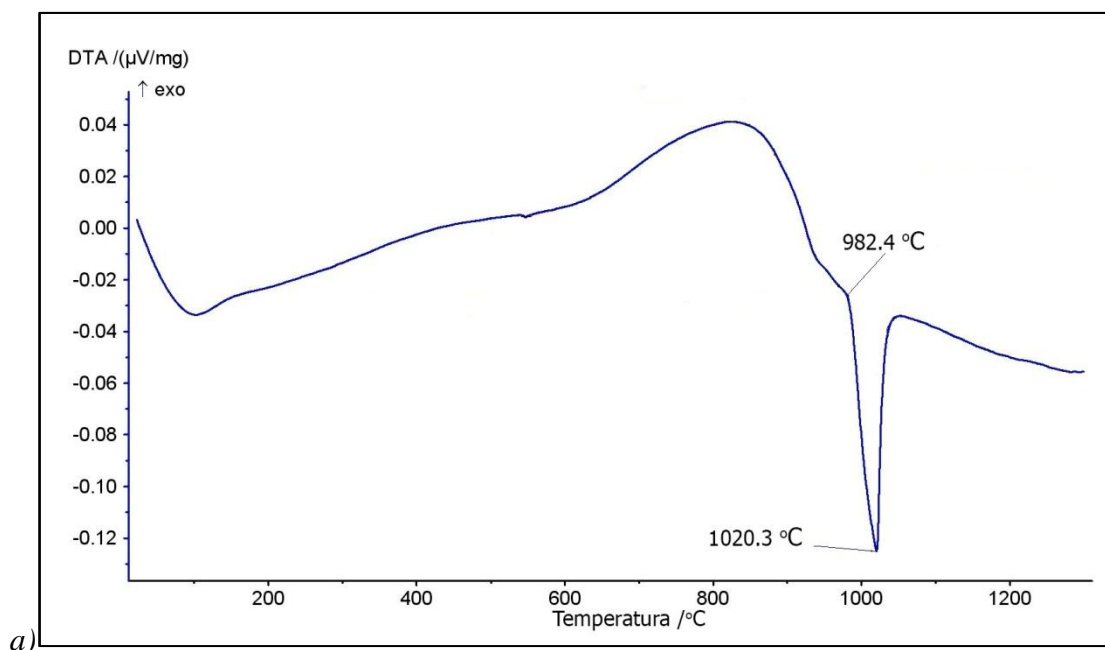
Slika 83. DTA krive za uzorak G1: (a) zagrevanje; b) hlađenje



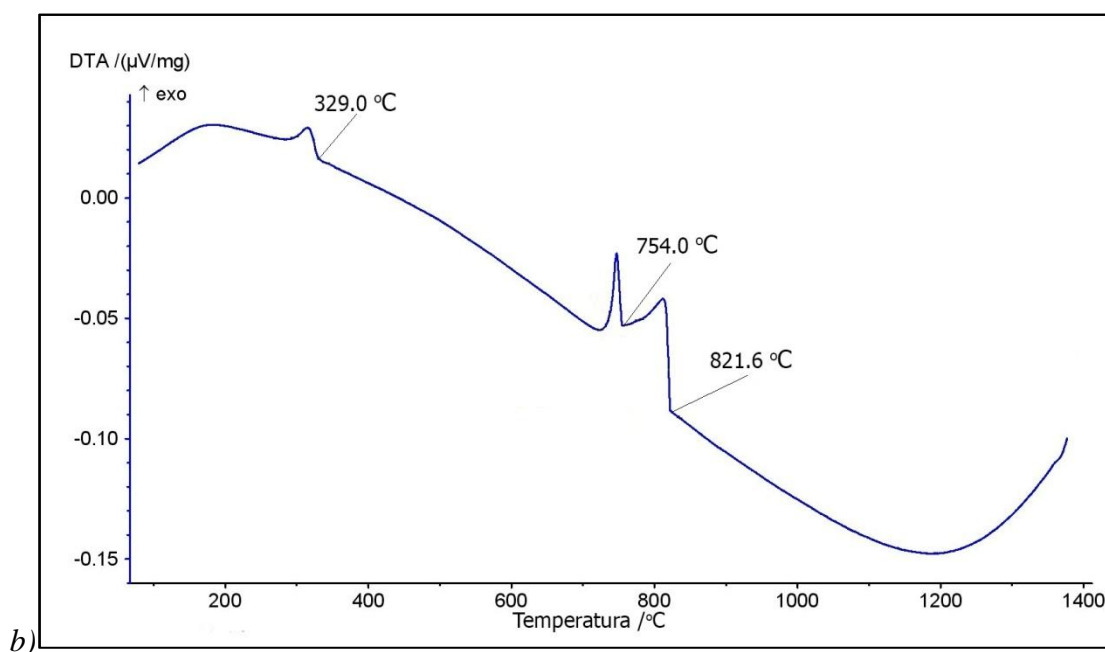
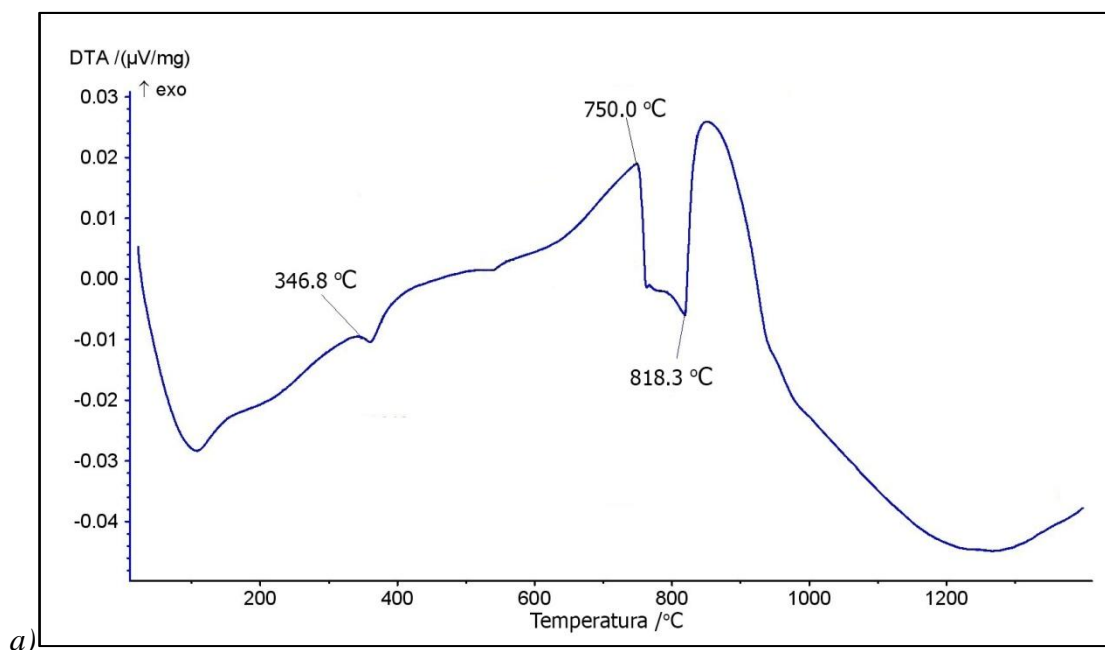
Slika 84. DTA krive za uzorak G2: (a) zagrevanje; b) hlađenje



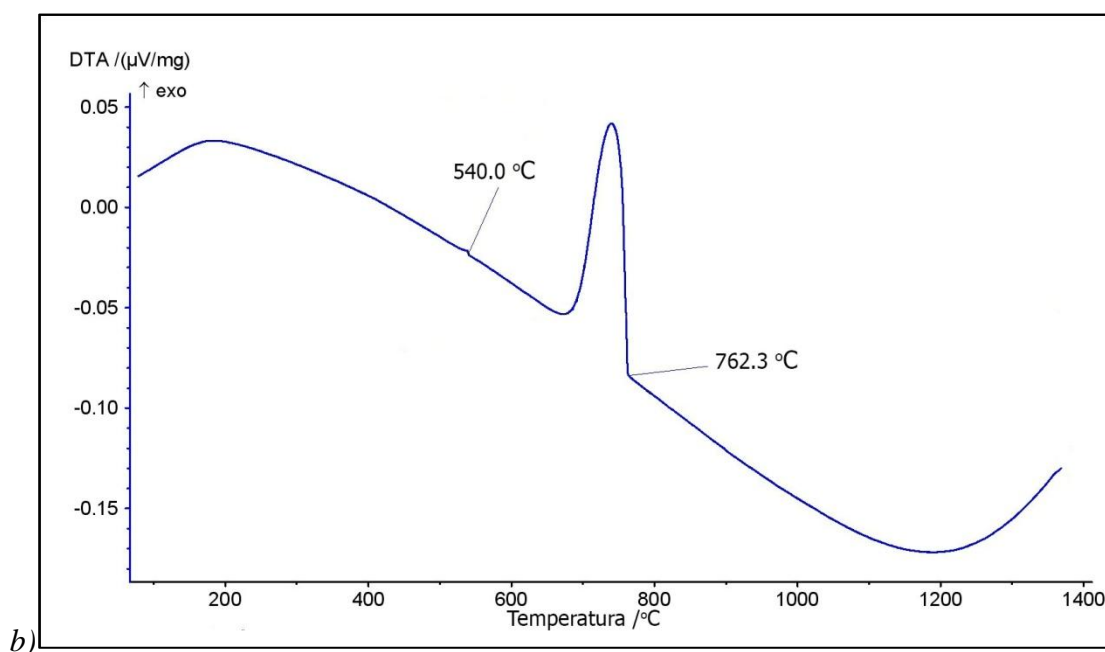
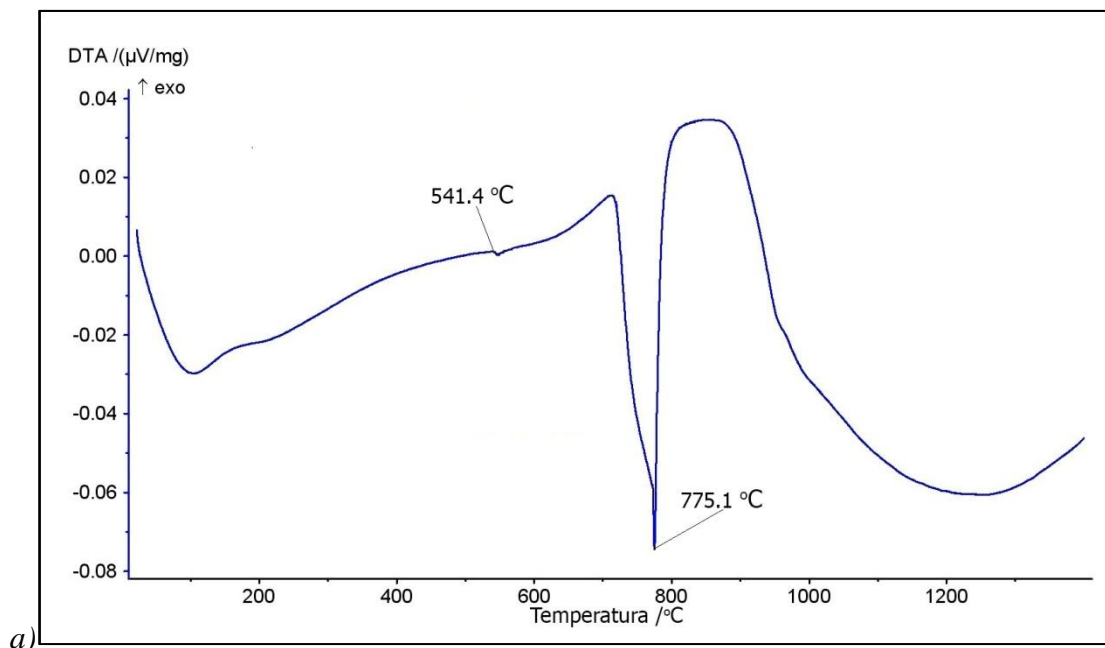
Slika 85. DTA krive za uzorak G3: (a) zagrevanje; b) hlađenje



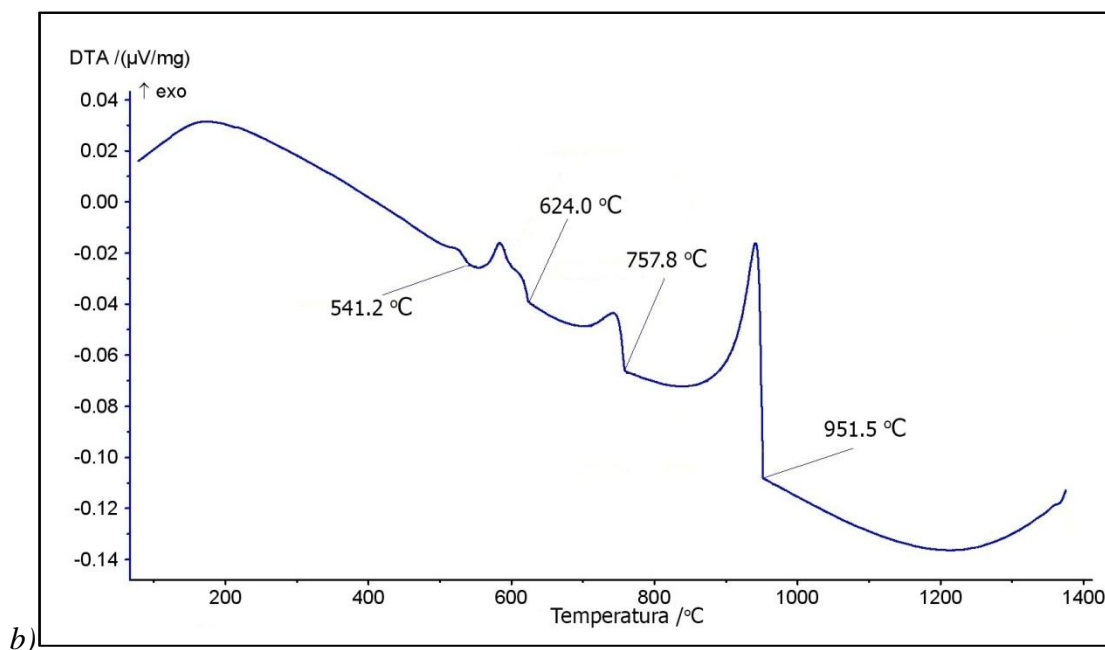
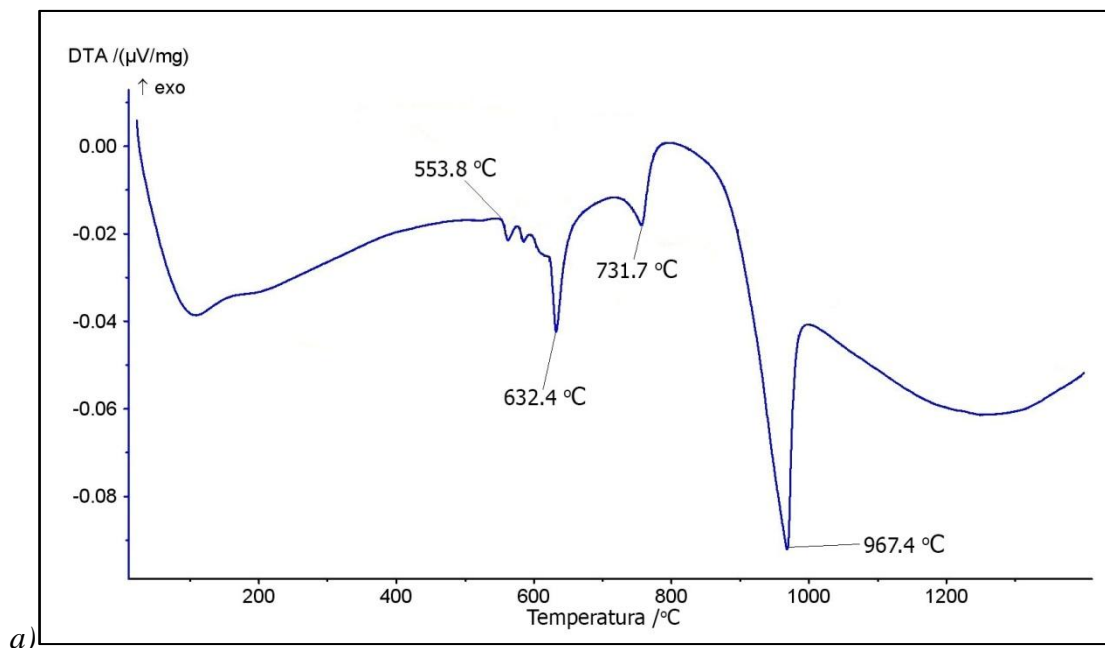
Slika 86. DTA krive za uzorak G4: (a) zagrevanje; b) hlađenje



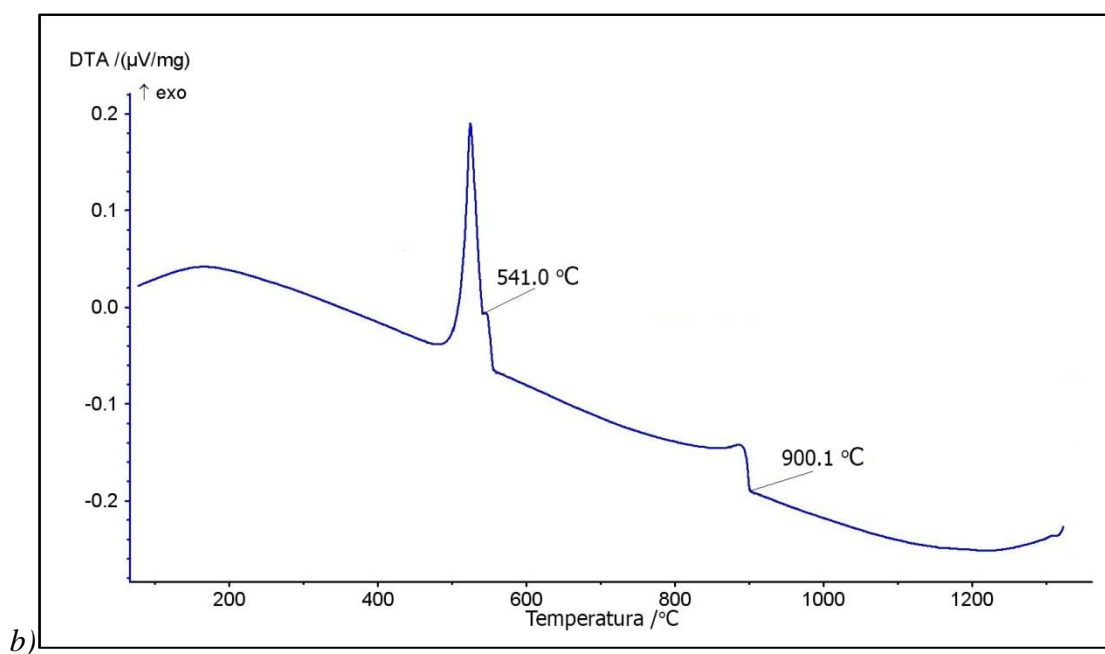
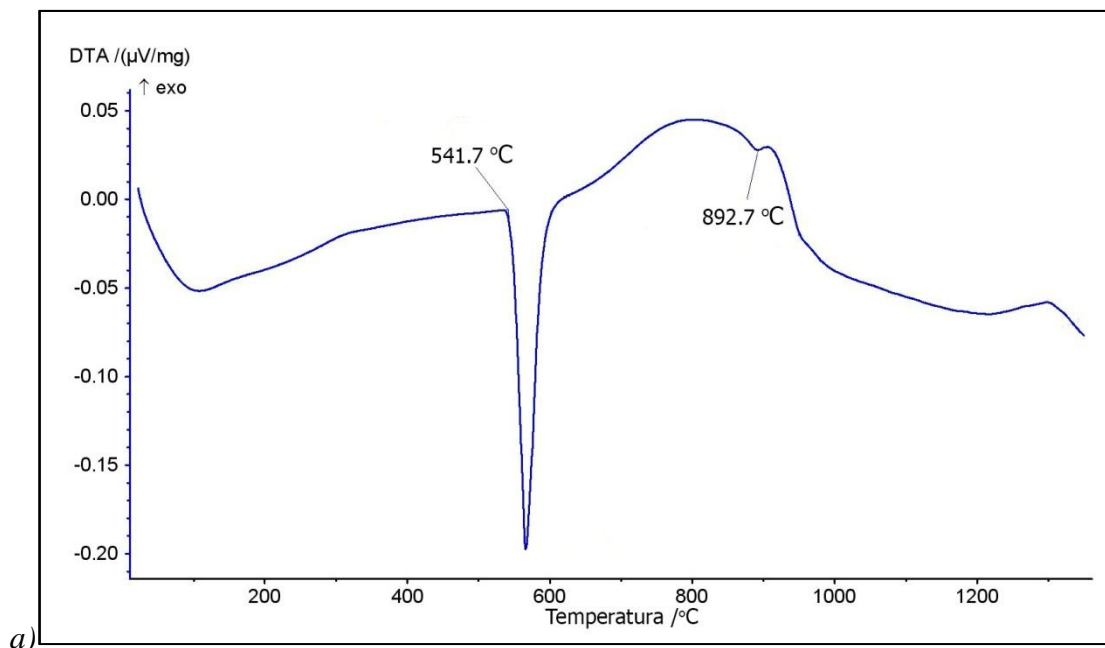
Slika 87. DTA krive za uzorak H1: (a) zagrevanje; b) hlađenje



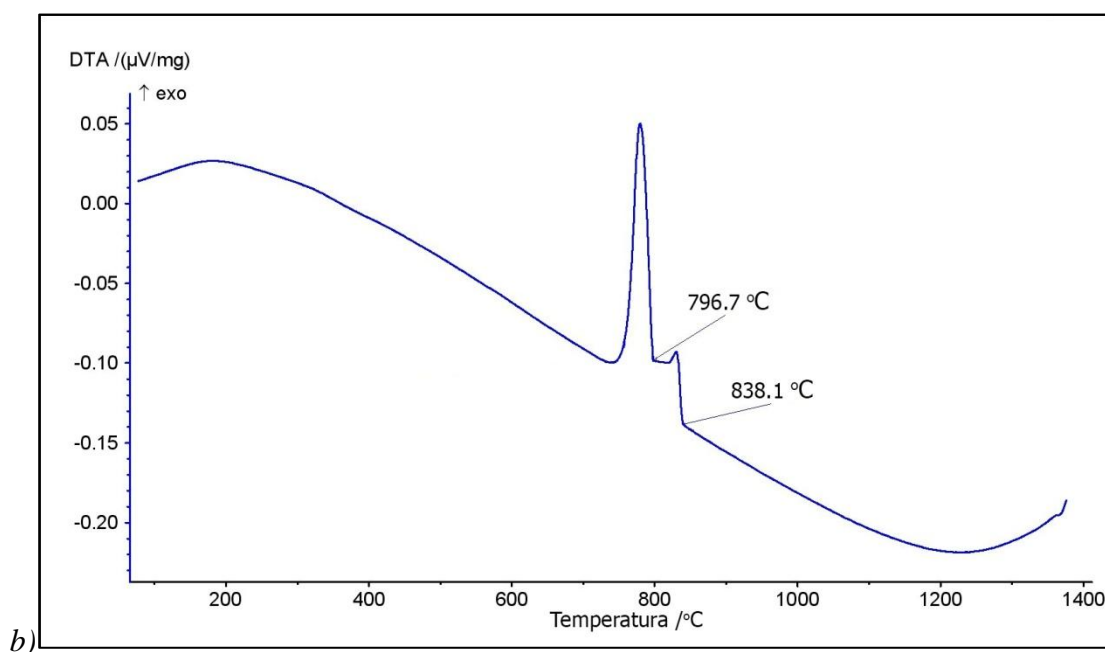
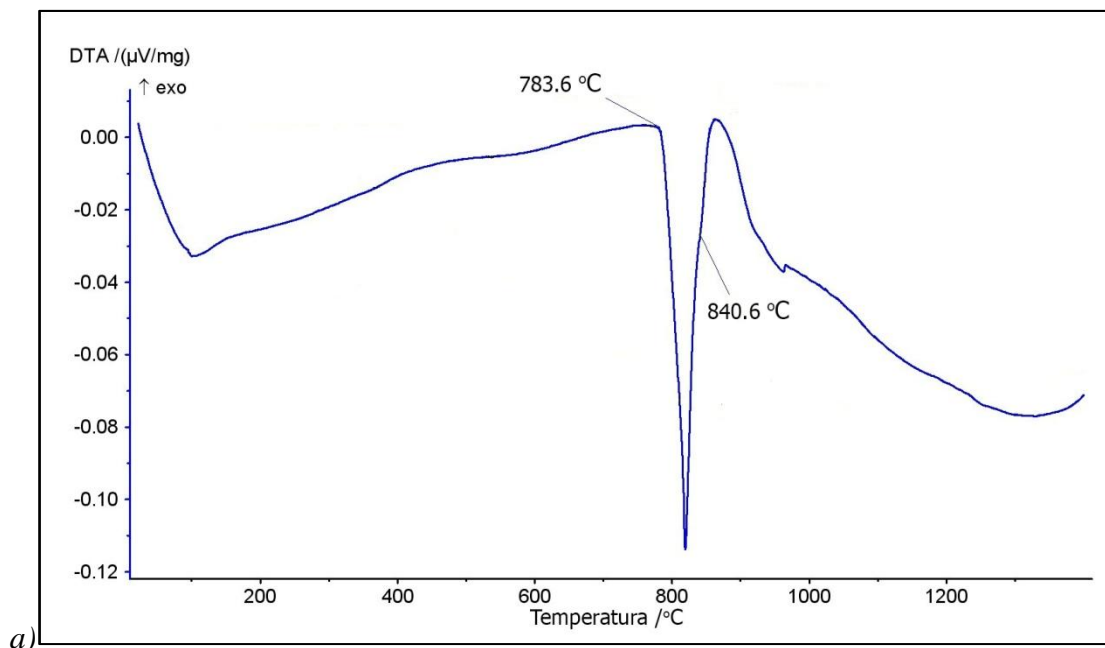
Slika 88. DTA krive za uzorak H2: (a) zagrevanje; b) hlađenje



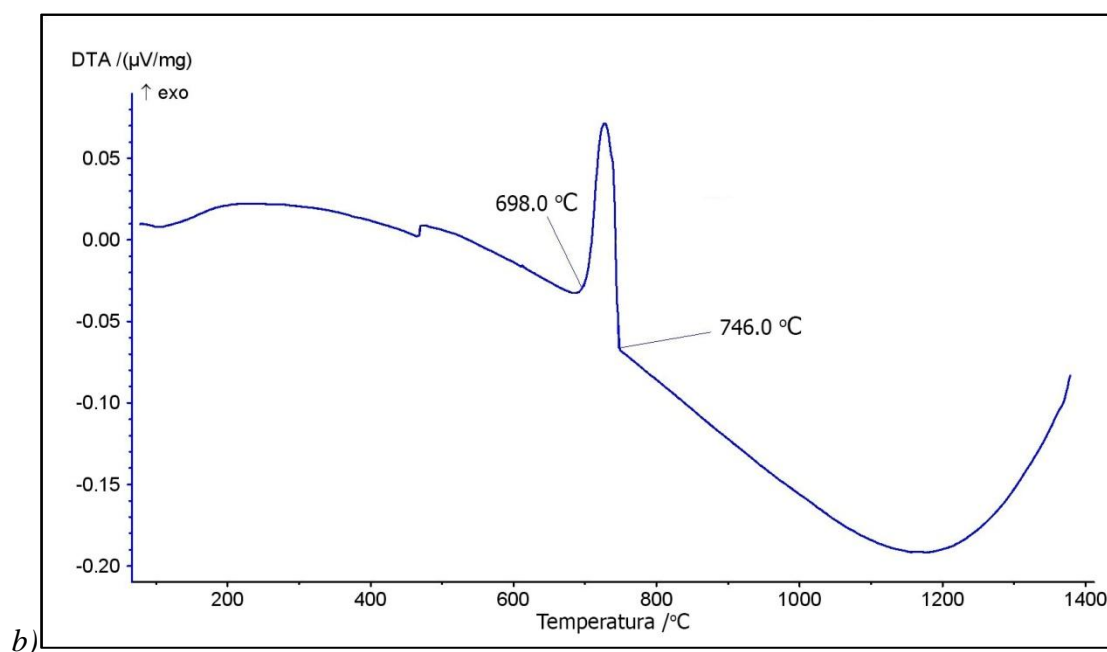
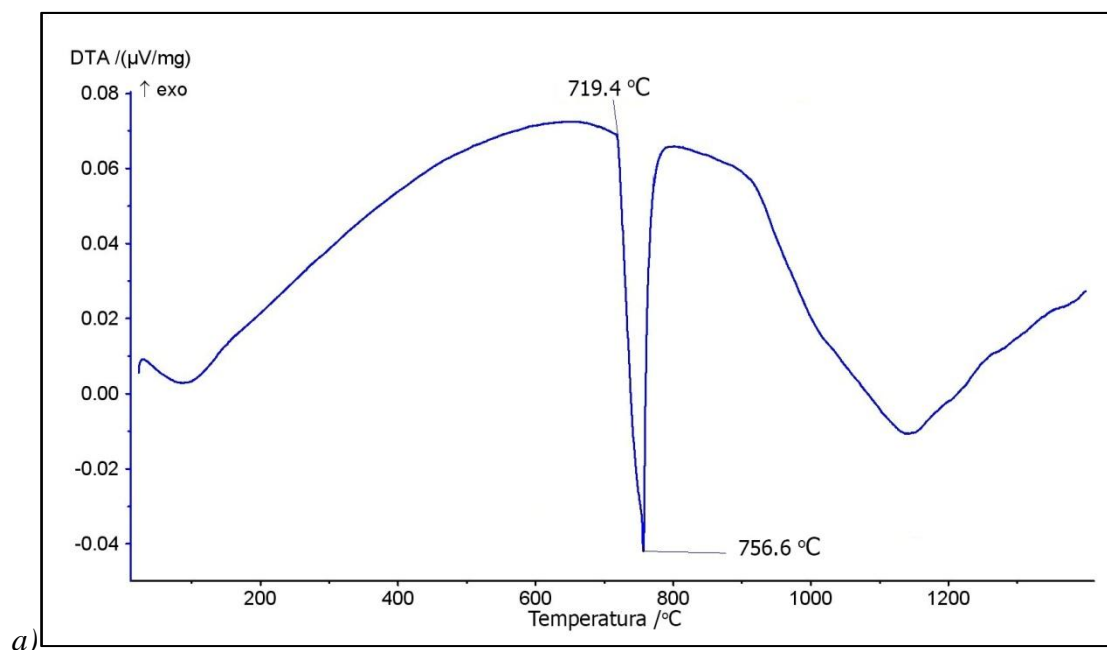
Slika. 89. DTA krive za uzorak H3: (a) zagrevanje; b) hlađenje



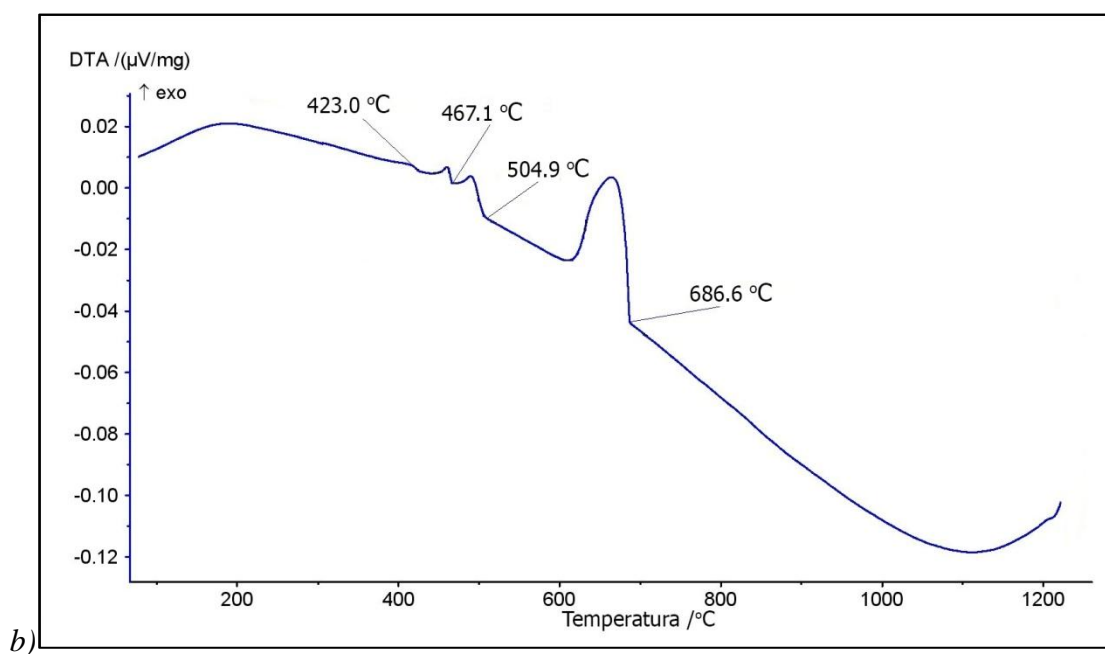
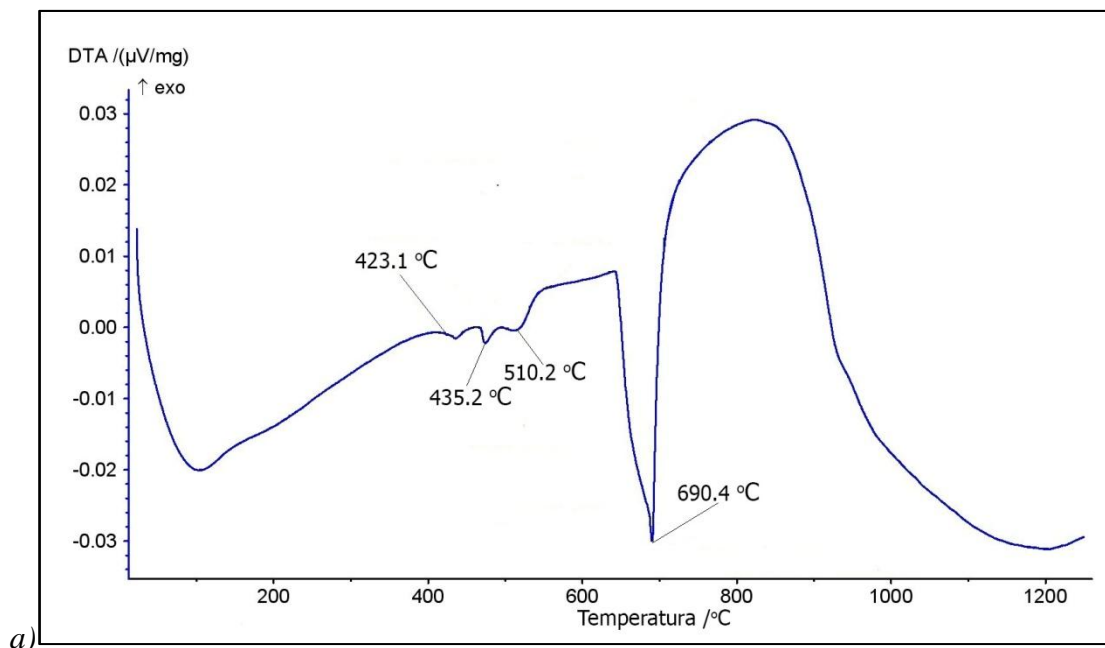
Slika 90. DTA krive za uzorak H4: (a) zagrevanje; b) hlađenje



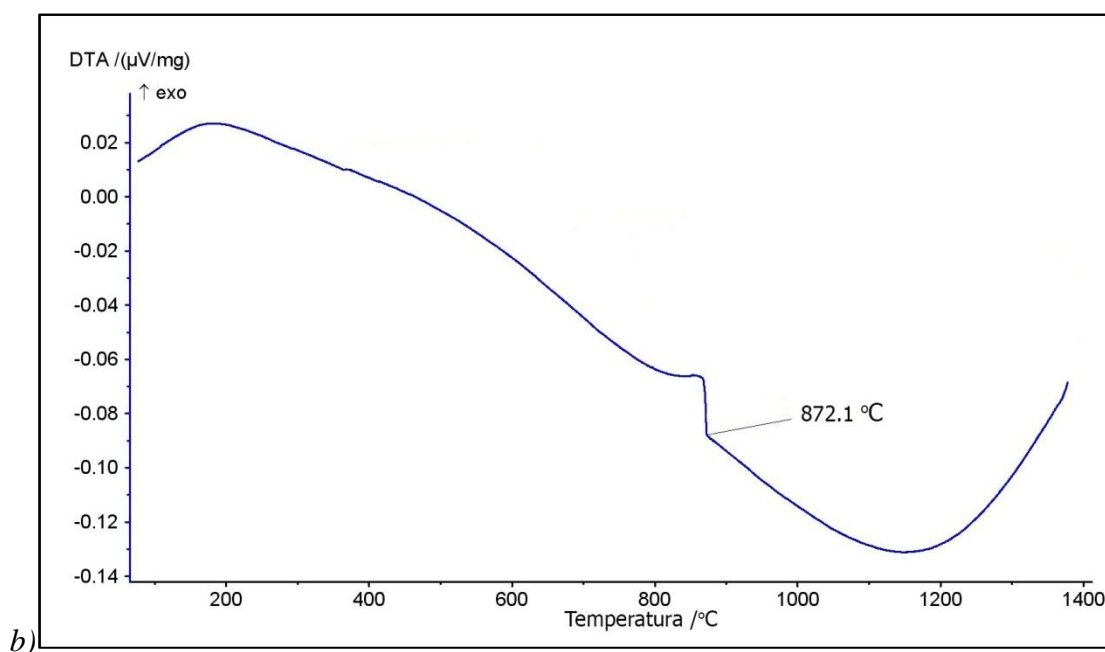
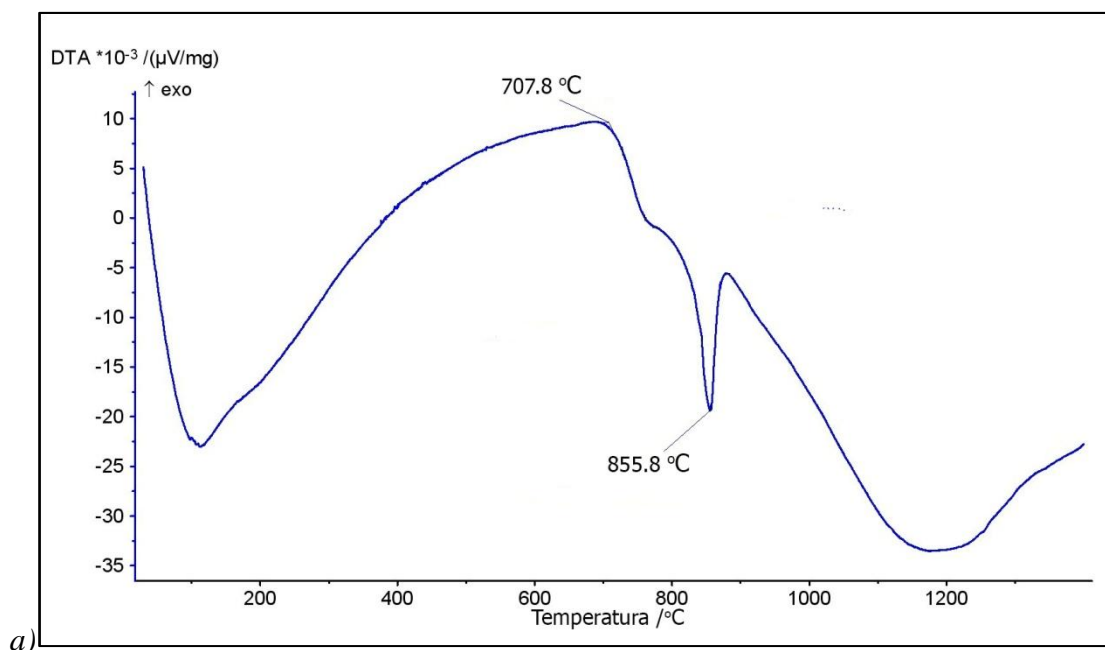
Slika 91. DTA krive za uzorak J1: (a) zagrevanje; b) hlađenje



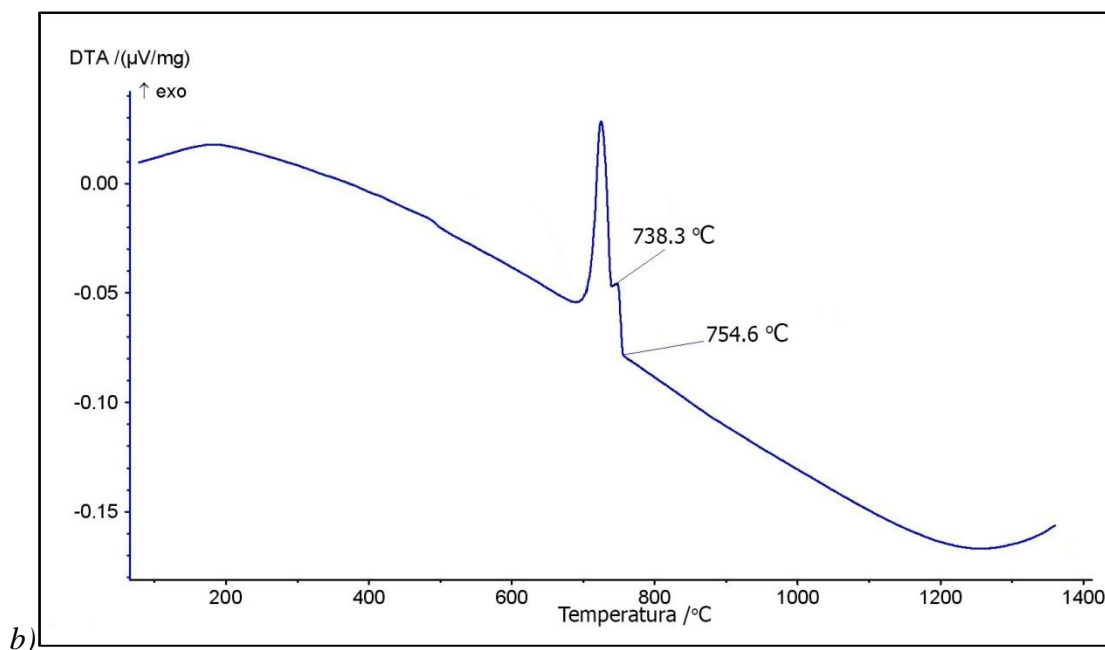
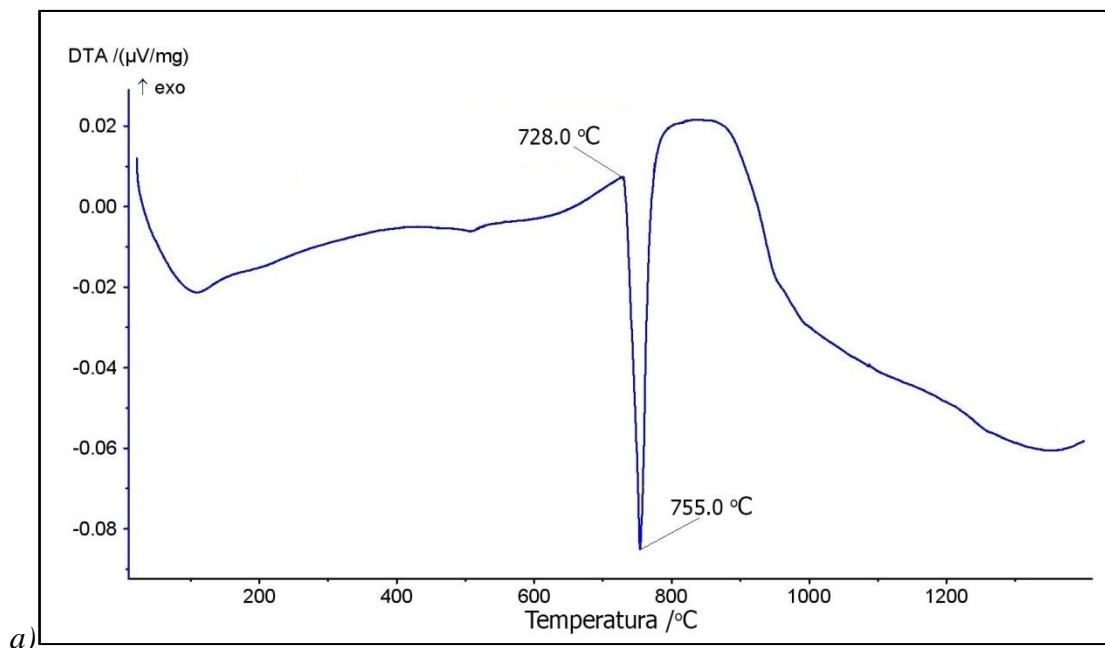
Slika 92. DTA krive za uzorak J2: (a) zagrevanje; b) hlađenje



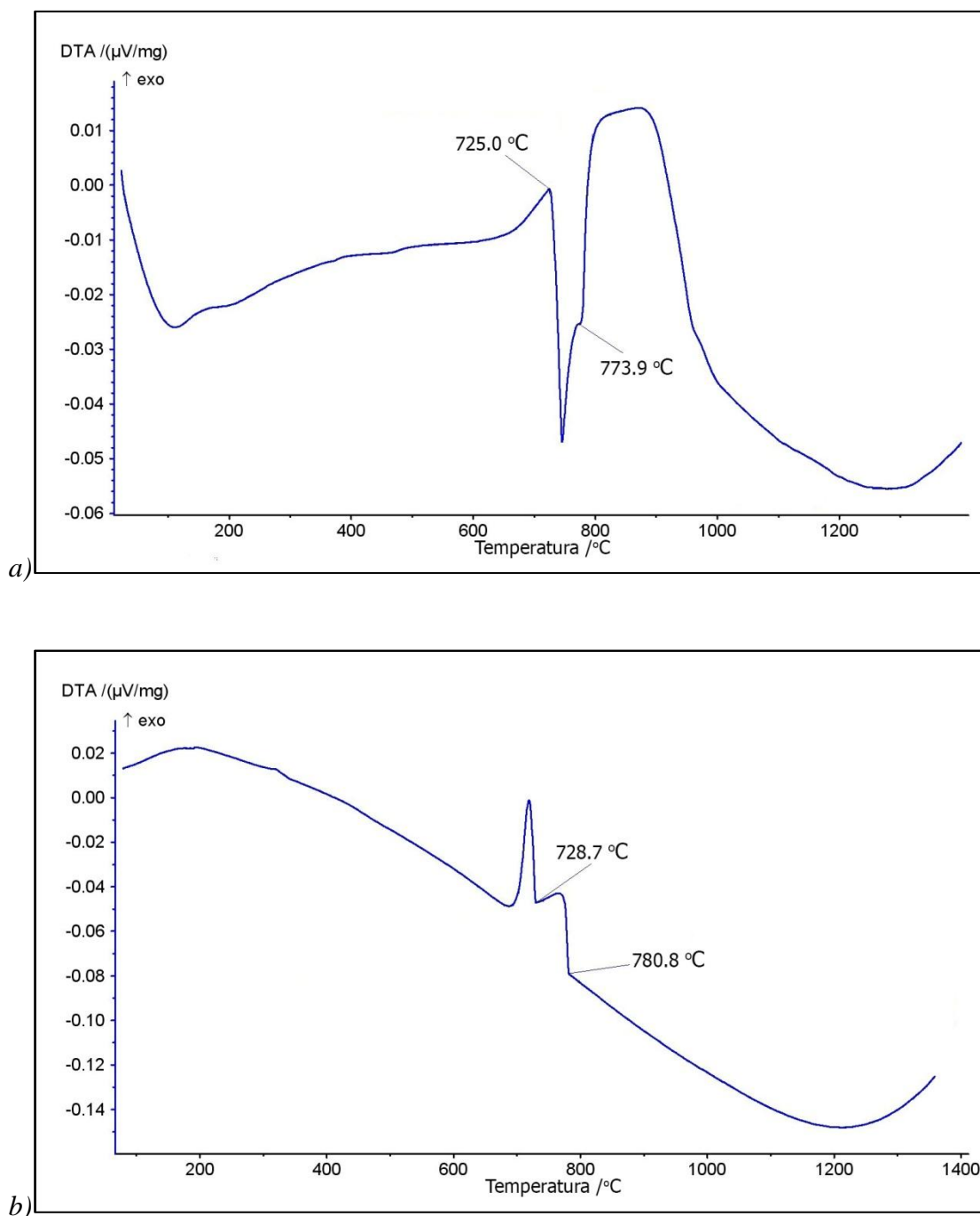
Slika 93. DTA krive za uzorak J3: (a) zagrevanje; b) hlađenje



Slika 94. DTA krive za uzorak J4: (a) zagrevanje; b) hlađenje

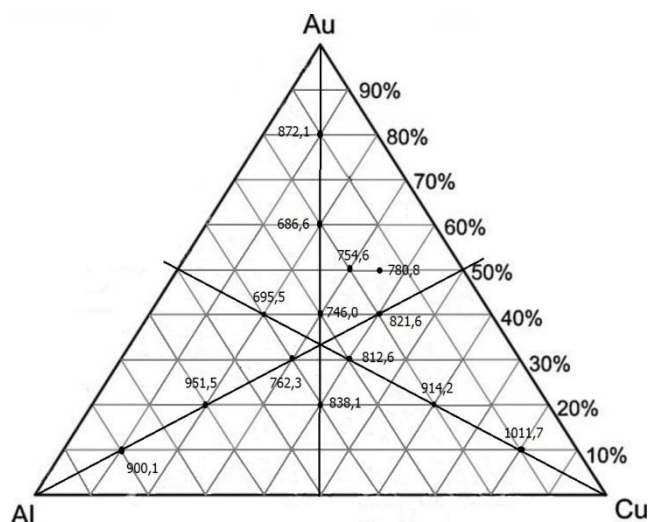


Slika 95. DTA krive za uzorak M1: (a) zagrevanje; b) hlađenje



Slika 96. DTA krive za uzorak M2: (a) zagrevanje; b) hlađenje

Na slici 97. je prikazan dijagram likvidus površine dobijen na osnovu rezultata DTA merenja tokom hlađenja pri čemu su temperature izražene u $^{\circ}\text{C}$.



Slika 97. Likvidus površina za sistem Cu-Al-Au dobijena na osnovu rezultata DTA merenja (hlađenje)

7.2.4. Rezultati merenja tvrdoće legura ternarnog Cu-Al-Au sistema

Merenje tvrdoće ispitivanih legura sistema Cu-Al-Au je vršeno metodom Vikersa. Tvrdoća je merena na uzorcima iz oblasti tri preseka sa molskim odnosima Al:Au=1:1 iz ugla bakra, Au:Cu=1:1 iz ugla aluminijuma i Cu:Al=1:1 iz ugla zlata kao i presek sa konstantinim sadržajem zlata Au= 50at. %.

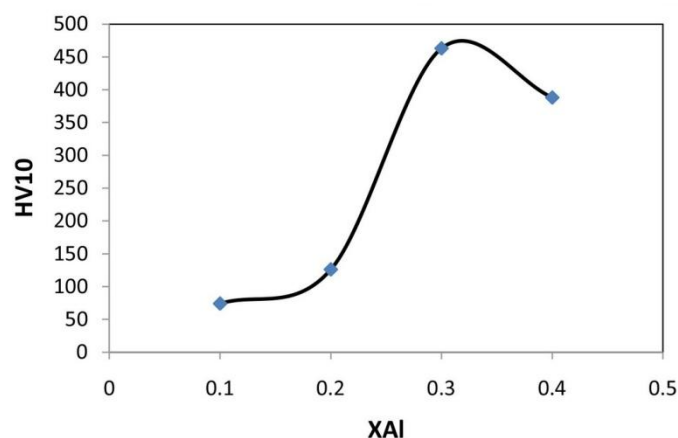
7.2.4.1. Rezultati merenja tvrdoće uzoraka za presek Al:Au=1:1

Rezultati merenja tvrdoće uzoraka duž vertikalnog preseka Al:Au=1:1 su prikazani u tabeli 25. Najviša vrednost tvrdoće, koja je iznosila 463 HV10, je izmerena kod legure G2, sastava $\text{Cu}_{40}\text{Al}_{30}\text{Au}_{30}$.

Krivom na slici 98. je prikazana promena tvrdoće u zavisnosti od sadržaja aluminijuma. Sa smanjenjem sadržaja aluminijuma vrednost tvrdoće opada, sa izuzetkom legure G2. Razlog ove, uslovno rečeno anomalije, je najverovatnije prisustvo γ faze u leguri koju karakteriše velika tvrdoća [266].

Tabela 25. Rezultati merenja tvrdoće ispitivanih uzoraka preseka Al:Au=1:1

| Oznaka uzorka | Uzorak | HV10 |
|---------------|--|------|
| G1 | Cu ₂₀ Al ₄₀ Au ₂₀ | 388 |
| G2 | Cu ₄₀ Al ₃₀ Au ₃₀ | 463 |
| G3 | Cu ₆₀ Al ₂₀ Au ₂₀ | 126 |
| G4 | Cu ₈₀ Al ₁₀ Au ₁₀ | 74 |



Slika 98. Promena tvrdoće uzoraka u zavisnosti od sadržaja aluminijuma za presek Al:Au=1:1

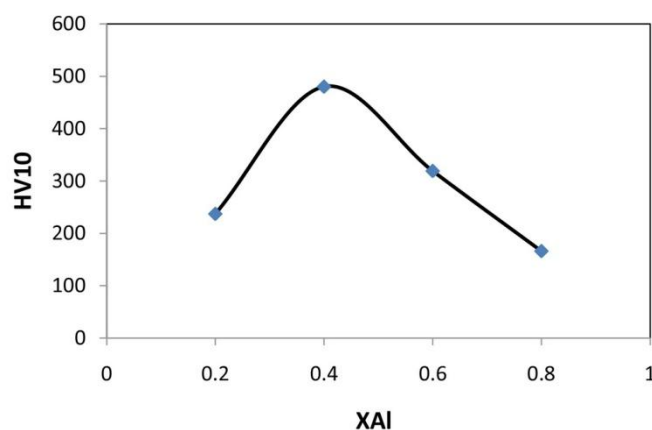
7.2.4.2. Rezultati merenja tvrdoće uzoraka za presek Au:Cu=1:1

Iz prikazanih rezultata merenja tvrdoće, (tab. 26.), može se videti da je za leguru H2, sastava Cu₃₀Al₄₀Au₃₀, izmerena najveća vrednost tvrdoće 480 HV10.

Promena tvrdoće u zavisnosti od sadržaja aluminijuma prikazana je krivom na slici 99. Sa slike se uočava da vrednost tvrdoće kod legura iz ovog preseka sa porastom sadržaja aluminijuma opada, sa izuzetkom legure H2. I ovde je prisustvo γ faze u leguri verovatno razlog ovako visoke vrednosti tvrdoće [266].

Tabela 26. Rezultati merenja tvrdoće ispitivanih uzoraka preseka Au:Cu=1:1

| Oznaka uzorka | Uzorak | HV10 |
|---------------|--|------|
| H1 | Cu ₄₀ Al ₂₀ Au ₄₀ | 237 |
| H2 | Cu ₃₀ Al ₄₀ Au ₃₀ | 480 |
| H3 | Cu ₂₀ Al ₆₀ Au ₂₀ | 319 |
| H4 | Cu ₁₀ Al ₈₀ Au ₁₀ | 166 |



Slika 99. Promena tvrdoće uzoraka u zavisnosti od sadržaja aluminijuma za presek Au:Cu=1:1

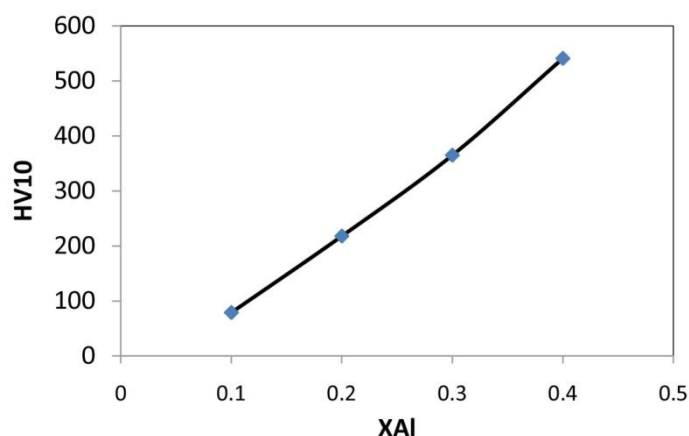
7.2.4.3. Rezultati merenja tvrdoće uzoraka za presek Cu:Al=1:1

Pregledom rezultata merenja tvrdoće legura ovog preseka u tabeli 27., uočava se izuzetno velika vrednost izmerene tvrdoće legure J1, koja iznosi 541 HV10. Uzrokom ovako visoke tvrdoće se, kao i u prethodnim slučajevima, može smatrati prisustvo γ faze u leguri [266]. Najniža vrednost tvrdoće je izmerena kod legure J4, koja predstavlja čvrst rastvor zlata, (Au), sa malom količinom rastvorenog bakra i aluminijuma.

Krivom na slici 100., je predstavljena promena tvrdoće u zavisnosti od sadržaja aluminijuma.

Tabela 27. Rezultati merenja tvrdoće ispitivanih uzoraka preseka Cu:Al=1:1

| Oznaka uzorka | Uzorak | HV10 |
|---------------|--|------|
| J1 | Cu ₄₀ Al ₄₀ Au ₂₀ | 541 |
| J2 | Cu ₃₀ Al ₃₀ Au ₄₀ | 365 |
| J3 | Cu ₂₀ Al ₂₀ Au ₆₀ | 218 |
| J4 | Cu ₁₀ Al ₁₀ Au ₈₀ | 79 |



Slika 100. Promena tvrdoće uzoraka u zavisnosti od sadržaja aluminijuma za presek Cu:Al=1:1

7.2.4.4. Rezultati merenja tvrdoće uzoraka za presek sa 50 at.%Au

Može se reći da je između izmerenih tvrdoća legura M1 i M2, (tab. 28.), razlika gotovo neznatna, što je i očekivano jer su sastavi ovih legura vrlo slični.

Tabela 28. Rezultati merenja tvrdoće ispitivanih uzoraka preseka Au=50

| Oznaka uzorka | Uzorak | HV10 |
|---------------|--|------|
| M1 | Cu ₃₀ Al ₂₀ Au ₅₀ | 174 |
| M2 | Cu ₃₅ Al ₁₅ Au ₅₀ | 164 |

7.2.5. Rezultati merenja mikrotvrdoće legura ternarnog Cu-Al-Au sistema

Korišćeno opterećenje pri merenju mikrotvrdoće uzoraka kod svih preseka je bilo 100g. Dobijeni rezultati merenja su prezentovani u tabelama 29-32. Iz predstavljenih rezultata se uočava da neke od ispitivanih legura imaju izuzetno visoke vrednosti mikrotvrdoće. Najveća mikrotvrdoća je izmerena kod svetle faze legure J3 iz oblasti vertikalnog preseka Cu:Al=1:1, sastava 20Cu20Al60Au, i iznosi 650 HV0,1 (tab. 29.). Najniža vrednost mikrotvrdoće je izmerena kod legure G4 sastava 80Cu10Al10Au vertikalnog preseka Al:Au=1:1, i iznosi 72 HV0,1 (tab. 29).

Tabela 29. Rezultati merenja mikrotvrdoće uzoraka za presek Al:Au=1:1

| Oznaka uzoraka | Uzorak | HV0.1 | | |
|----------------|--|-------------|------------|---------------------|
| | | Svetla faza | Tamna faza | Sitnozrna struktura |
| G1 | Cu ₂₀ Al ₄₀ Au ₄₀ | | | 529 |
| G2 | Cu ₄₀ Al ₃₀ Au ₃₀ | 580 | 502 | |
| G3 | Cu ₆₀ Al ₂₀ Au ₂₀ | 211 | 131 | |
| G4 | Cu ₈₀ Al ₁₀ Au ₁₀ | 87 | 72 | |

Merenje mikrotvrdoće svetle i tamne faze ponaosob kod legure G1 (tab. 29), nije bilo moguće zbog sitnozrne strukture.

Tabela 30. Rezultati merenja mikrotvrdoće uzoraka za presek Au:Cu=1:1

| Oznaka uzoraka | Uzorak | HV0.1 | | |
|----------------|--|-------------|------------|---------------------|
| | | Svetla faza | Tamna faza | Sitnozrna struktura |
| H1 | Cu ₄₀ Al ₂₀ Au ₄₀ | 135 | 135 | |
| H2 | Cu ₃₀ Al ₄₀ Au ₃₀ | | | 372 |
| H3 | Cu ₂₀ Al ₆₀ Au ₂₀ | 470 | 604 | |
| H4 | Cu ₁₀ Al ₈₀ Au ₁₀ | 288 | 96 | |

Sitnozrna struktura je i kod legure H2 (tab.30), uzrok nemogućnosti merenja mikrotvrdoće po fazama.

Tabela 31. Rezultati merenja mikrotvrdoće uzoraka za presek Cu:Al=1:1

| Oznaka uzoraka | Uzorak | HV0.1 | |
|----------------|--|-------------|------------|
| | | Svetla faza | Tamna faza |
| J1 | Cu ₄₀ Al ₄₀ Au ₂₀ | 482 | 570 |
| J2 | Cu ₃₀ Al ₃₀ Au ₄₀ | 249 | 183 |
| J3 | Cu ₂₀ Al ₂₀ Au ₆₀ | 650 | 404 |
| J4 | Cu ₁₀ Al ₁₀ Au ₈₀ | 150 | 149 |

Tabela 32. Rezultati merenja mikrotvrdoće uzoraka za presek Au=50

| Oznaka uzoraka | Uzorak | HV0.1 |
|----------------|--|-------|
| M1 | Cu ₃₀ Al ₂₀ Au ₅₀ | 267 |
| M2 | Cu ₃₅ Al ₁₅ Au ₅₀ | 149 |

7.2.6. Rezultati merenja elektroprovodljivosti legura ternarnog Cu-Al-Au sistema

Merenje električne provodljivosti legura ternarnog sistema Cu-Al-Au, vršeno je duž tri vertikalna preseka sa molskim odnosom Al:Au=1:1, Au:Cu=1:1, Cu:Al=1:1 i vertikalnog preseka sa konstantnim sadržajem zlata od 50 at.%, pri čemu su za svaku ispitivanu leguru rađena po tri seta merenja.

7.2.6.1. Rezultati merenja elektroprovodljivosti legura preseka Al:Au=1:1

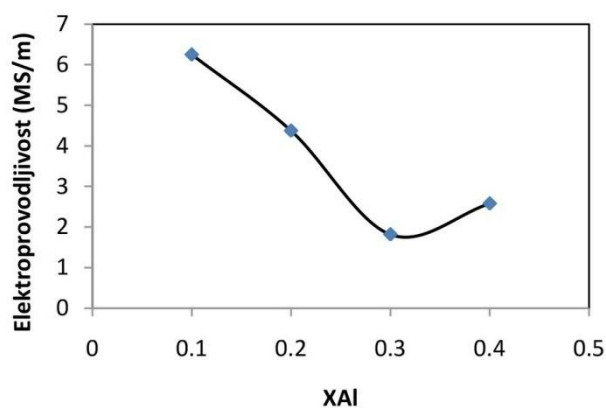
Rezultati merenja električne provodljivosti za presek Al:Au=1:1 su prikazani u tabeli 33. Iz tabele je uočljivo da je najveća vrednost električne provodljivosti 6.25 MS/m izmerena kod legure sa najvećim sadržajem bakra Cu₈₀Al₁₀Au₁₀ što odgovara vrednosti električne provodljivosti čistog bakra.

Grafički prikaz zavisnosti električne provodljivosti od sadržaja aluminijuma i bakra prikazana je na slikama 101. i 102., respektivno.

Tabela 33. Rezultati merenja električne provodljivosti ispitivanih uzoraka za presek

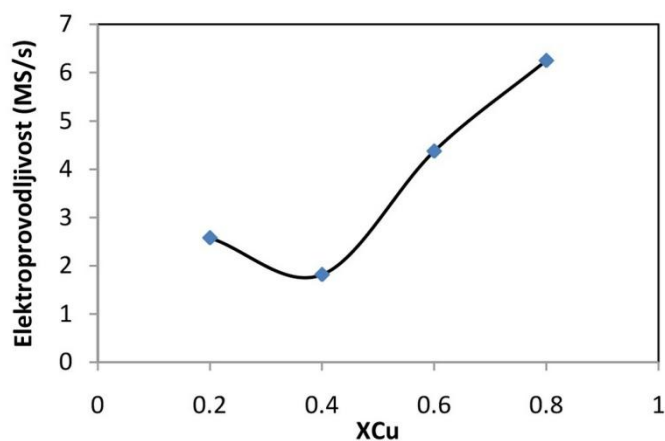
Al:Au=1:1

| Oznaka uzoraka | Uzorak | Elektroprovodljivost (MS/m) | | |
|----------------|--|-----------------------------|-------|-------|
| | | | | |
| G1 | Cu ₂₀ Al ₄₀ Au ₄₀ | 2,353 | 2,736 | 2,649 |
| G2 | Cu ₄₀ Al ₃₀ Au ₃₀ | 1,824 | 1,828 | 1,801 |
| G3 | Cu ₆₀ Al ₂₀ Au ₂₀ | 4,361 | 4,375 | 4,385 |
| G4 | Cu ₈₀ Al ₁₀ Au ₁₀ | 6,269 | 6,241 | 6,242 |



Slika 101. Zavisnost električne provodljivosti legura od sadržaja aluminijuma preseka

Al:Au=1:1



Slika 102. Zavisnost električne provodljivosti legura od sadržaja bakra preseka

Al:Au=1:1

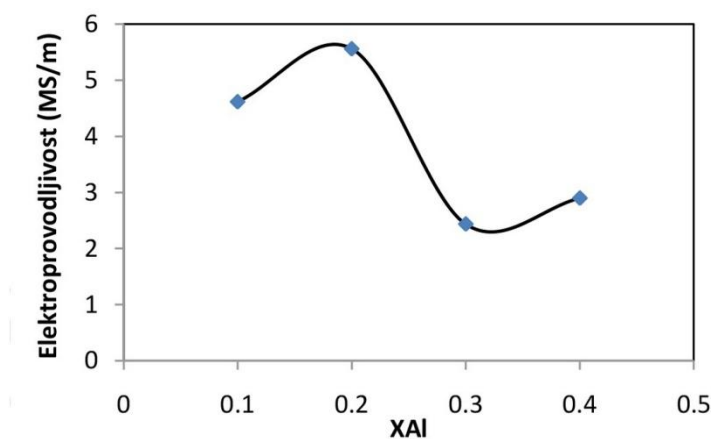
7.2.6.2. Rezultati merenja elektroprovodljivosti legura preseka Au:Cu=1:1

Na osnovu rezultata merenja električne provodljivosti duž preseka Au:Cu=1:1, prikazanih u tabeli 34., uočava se da je najviša vrednost električne provodljivosti izmerena kod legure H4 sastava $\text{Cu}_{10}\text{Al}_{80}\text{Au}_{10}$, i iznosi 16.5 MS/m.

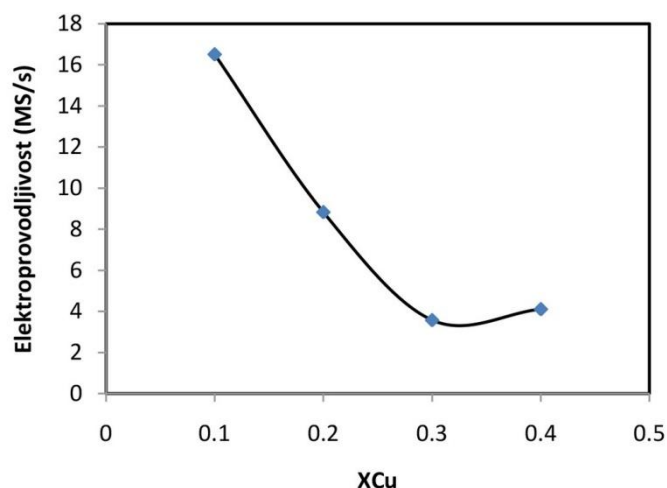
Na slikama 103. i 104. je prikazana zavisnost električne provodljivosti legura preseka Au:Cu=1:1 od sadržaja aluminijuma i bakra, respektivno.

Tabela 34. Rezultati merenja elektroprovodljivosti ispitivanih uzoraka preseka Au:Cu=1:1

| Oznaka uzoraka | Uzorak | Elektroprovodljivost (MS/m) | | |
|----------------|--|-----------------------------|-------|-------|
| | | | | |
| H1 | $\text{Cu}_{40}\text{Al}_{20}\text{Au}_{40}$ | 4,121 | 4,082 | 4,127 |
| H2 | $\text{Cu}_{30}\text{Al}_{40}\text{Au}_{30}$ | 3,535 | 3,656 | 3,537 |
| H3 | $\text{Cu}_{20}\text{Al}_{60}\text{Au}_{20}$ | 8,742 | 8,833 | 8,917 |
| H4 | $\text{Cu}_{10}\text{Al}_{80}\text{Au}_{10}$ | 16,49 | 16,51 | 16,53 |



Slika 103. Zavisnost električne provodljivosti legura preseka Au:Cu=1:1 od sadržaja aluminijuma



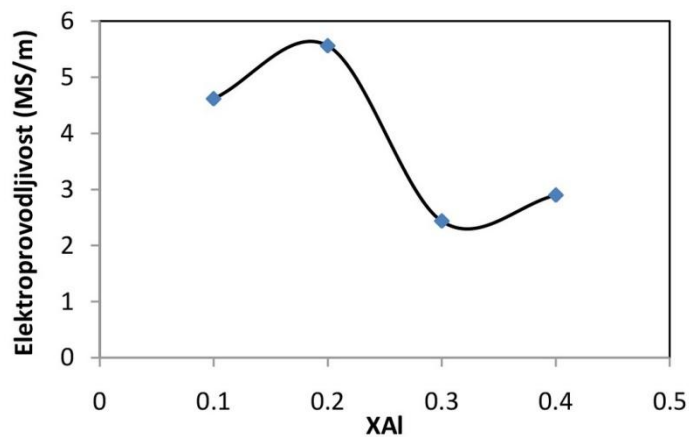
Slika 104. Zavisnost električne provodljivosti legura preseka Au:Cu=1:1 od sadržaja bakra

7.2.6.3. Rezultati merenja elektroprovodljivosti legura preseka Cu:Al=1:1

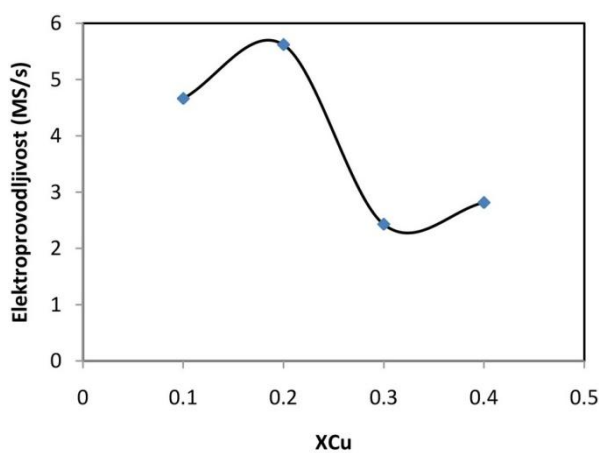
Izmerene vrednosti električne provodljivosti legura duž preseka Cu:Al=1:1 su prikazane u tabeli 35. Krivama na slikama 105. i 106. je predstavljena zavisnost izmerene električne provodljivosti od sadržaja aluminijuma i bakra u legurama. Najveća vrednost električne provodljivosti je izmerena za leguru sastava $\text{Cu}_{20}\text{Al}_{20}\text{Au}_{60}$ i iznosi 5,5 MS/m. Kod legure sa najvećim sadržajem zlata, sastava $\text{Cu}_{10}\text{Al}_{10}\text{Au}_{80}$, vrednost izmerene električne provodljivosti je iznosila 4,63 MS/m, što je u skladu sa vrednošću električne provodljivosti čistog zlata.

Tabela 35. Rezultati merenja električne provodljivosti ispitivanih uzoraka za presek Cu:Al=1:1

| Oznaka uzoraka | Uzorak | Elektroprovodljivost (MS/m) | | |
|----------------|--|-----------------------------|-------|-------|
| | | | | |
| J1 | $\text{Cu}_{40}\text{Al}_{40}\text{Au}_{20}$ | 3,028 | 2,849 | 2,816 |
| J2 | $\text{Cu}_{30}\text{Al}_{30}\text{Au}_{40}$ | 2,441 | 2,436 | 2,431 |
| J3 | $\text{Cu}_{20}\text{Al}_{20}\text{Au}_{60}$ | 5,435 | 5,493 | 5,621 |
| J4 | $\text{Cu}_{10}\text{Al}_{10}\text{Au}_{80}$ | 4,603 | 4,613 | 4,664 |



Slika 105. Zavisnost električne provodljivosti legura preseka Cu:Al=1:1 od sadržaja aluminijuma



Slika 106. Zavisnost električne provodljivosti legura preseka Cu:Al=1:1 od sadržaja bakra

7.2.6.4. Rezultati merenja elektroprovodljivosti legura preseka sa 50 at.%Au

Izmerene vrednosti električne provodljivosti legura M1 i M2 se ne razlikuju, a što je u skladu sa sastavima ovih legura (tab. 36.).

Tabela 36. Rezultati merenja električne provodljivosti ispitivanih uzoraka za presek $Au=50$

| Oznaka uzoraka | Uzorak | Elektroprovodljivost (MS/m) | | |
|----------------|-------------------------|-----------------------------|-------|-------|
| M1 | $Cu_{30}Al_{20}Au_{50}$ | 5,643 | 5,604 | 5,591 |
| M2 | $Cu_{35}Al_{15}Au_{50}$ | 5,626 | 5,317 | 5,310 |

8. ZAKLJUČAK

Ternarni Cu-Al-Ag sistem

Istraživanje ternarnog Cu-Al-Ag sistema u okviru izrade doktorske disertacije je obuhvatalo eksperimentalni rad i termodinamičku optimizaciju ispitivanog ternarnog sistema.

U okviru eksperimentalnog rada izvršeno je ispitivanje faznih ravnoteža livenih („*as-cast*”), legura ovog ternarnog sistema primenom nekoliko metoda karakterizacije kao što su optička mikroskopija (LOM), skenirajuća elektronska mikroskopija sa energetsom disperzionom spektroskopijom (SEM-EDS), diferencijalna termijska analiza (DTA). Analitička obrada dobijenih eksperimentalnih rezultata izvršena je primenom CALPHAD metode.

Strukturnom analizom ispitivanog Cu-Al-Ag ternarnog sistema, koja je izvršena primenom optičke mikroskopije i SEM-EDS metode, potvrđeno je postojanje sledećih faza: čvrstih rastvora na bazi bakra (Cu), aluminijuma (Al) i srebra (Ag) kao i ξ , δ , θ , μ i γ D8 faze.

Primenom diferencijalno termijske analize (DTA), određene su karakteristične temperature faznih transformacija za pet ispitivanih vertikalnih preseka u Cu-Al-Ag sistemu.

Termodinamička optimizacija Cu-Al-Ag ternarnog sistema je izvršena korišćenjem literaturnih podataka koji se odnose na fazne ravnoteže, zajedno sa eksperimentalno dobijenim rezultatima DTA analize, primenom termodinamičkog softvera PANDAT i to za svaku fazu ispitivanog sistema.

Proračun ravnotežnih faznih dijagrama u ovom ternarnom sistemu izveden je na osnovu optimiziranih termodinamičkih parametara za sastavne binarne sisteme i termodinamičkih parametara dobijenih eksperimentalno u okviru izrade doktorske disertacije. Na ovaj način je proračunat fazni dijagram izotermalnog preseka Cu-Al-Ag ternarnog sistema na 25°C sa označenim nominalnim sastavom ispitivanih uzoraka. Kod proračunatih faznih dijagrama pet vertikalnih preseka je izvršeno poređenje sa

eksperimentalno dobijenim rezultatima DTA analize i utvrđeno je dobro međusobno slaganje.

Utvrđeno je postojanje sledećih invarijantnih reakcija:

- ternarna eutektička reakcija na 503,2 °C: $L \rightarrow (Al) + \theta + \xi$ (E_3)
- kvazi - peritektička reakcija na 536,6 °C: $L + \eta \rightarrow \theta + \xi$ (U_8)
- kvazi - peritektička reakcija na 612,0 °C: $L + \varepsilon \rightarrow \xi + \eta$ (U_7)

Određivanje tvrdoće legura Cu-Al-Ag sistema je vršeno metodom Vikersa. Rezultati merenja tvrdoće su pokazali da su vrlo visoke vrednosti izmerene kod legura duž vertikalnog preseka Cu:Ag=1:1, pri čemu su korišćena opterećenja 10 i 20 kg.

Mikrotvrdoća legura Cu-Al-Ag ternarnog sistema je takođe određivana metodom Vickersa pri korišćenom opterećenju od 100g. Najveće vrednosti mikrotvrdoće su izmerene kod legura duž vertikalnog preseka Cu:Ag=1:1 što je u skladu sa izmerenim vrednostima tvrdoće.

Rezultati merenja električne provodljivosti legura ternarnog Cu-Al-Ag sistema pokazuju da sa povećanjem sadržaja aluminijuma vrednost električne provodljivosti opada.

Ternarni Cu-Al-Au sistem

Istraživanje ternarnog Cu-Al-Au sistema u okviru izrade doktorske disertacije je obuhvatilo samo eksperimentalna istraživanja, zbog nedostatka neophodnih termodinamičkih podataka koji se odnose na Cu-Al-Au sistem u dostupnim termodinamičkim bazama podataka. Eksperimentalna ispitivanja su izvršena sa livenim legurama ispitivanog ternarnog sistema.

Ispitivanje faznih ravnoteža legura ternarnog Cu-Al-Au sistema vršeno je primenom metoda optičke mikroskopije (LOM), skenirajuće elektronske mikroskopije sa energetskom disperzionom spektroskopijom (SEM-EDS) i diferencijalne termijske analize (DTA).

Na osnovu strukturne analize ispitivanog Cu-Al-Au ternarnog sistema, koja je izvršena primenom optičke mikroskopije i SEM-EDS metode, potvrđeno je postojanje sledećih faza: čvrstih rastvora na bazi bakra, aluminijuma i zlata, (Cu, Al, Au), β i γ faze, kao i intermetalnih jedinjenja $AuAl_2$, Al_2Cu , $AlCu$.

Primenom diferencijalno termijske analize (DTA), određene su karakteristične temperature faznih transformacija ispitivanih legura Cu-Al-Au sistema.

Merenjem tvrdoće legura ispitivanog Cu-Al-Au sistema je utvrđeno da su najveće vrednosti tvrdoće izmerene kod legura u čiji sastav ulazi γ faza.

Rezultati merenja mikrotvrdoće legura ispitivanog sistema pokazuju da je kod nekih legura izmerena izuzetno visoka vrednost mikrotvrdoće.

Merenjem električne provodljivosti legura ovog sistema je utvrđeno da su najviše vrednosti električne provodljivosti dobijene za legure duž vertikalnog preseka Au:Cu=1:1.

Na osnovu sprovedinih istraživanja određene su termodinamičke, strukturne, neke mehaničke i električne karakteristike legura ispitivanih Cu-Al-Ag i Cu-Al-Au ternarnih sistema.

Karakteristike legura ispitivanih Cu-Al-Ag i Cu-Al-Au ternarnih sistema određene na osnovu sprovedenih istraživanja u ovoj doktorskoj disertaciji, kao i već poznate osobine materijala sa pamćenjem oblika poput pseudoelastičnosti, dobre otpornosti na koroziju i zamornost materijala, te otpornosti na savijanje, potvrđuju da su legure ova dva sistema pogodna za primenu u elektronici, elektrotehnici, mašinstvu, posebno za izradu kontakata i lemova, u izradi nakita, kovanog novca i ukrasnih predmeta. Obzirom da legure ova ispitivana sistema karakterišu i biokompatibilnost, to ih čini adekvatnim materijalima za primenu i na velikom broju proizvoda vezanih za medicinu, odnosno bioinženjering, poput ortopedskih i dentalnih implantanata, proizvoda vezanih za kardiovaskularnu hirurgiju, hirurških instrumenata, itd.

Iz pomenutih razloga, značaj istraživanja Cu-Al-Ag i Cu-Al-Au ternarnih sistema i dobijenih rezultata se ogleda u naučnom doprinosu boljem poznavanju ovih sistema, a time i daljoj valorizaciji i proceni mogućnosti praktične primene legura ovih sistema u različitim oblastima.

APPENDIX

Gibbsova energija tečne faze, čvrstih rastvora (FCC_A1), na bazi bakra (Cu), aluminijuma (Al) i srebra (Ag), β faze(BCC_A2), ξ (HCP_A3) i μ faze (CUB_A13) opisuje se termodinamičkim modelom neuređenog supstitucijskog rastvora:

$$G_m^\varphi = \sum_i x_i^\circ G_i^\varphi + RT \sum_i x_i \ln x_i + \Delta G_{Al-Ag-Cu}^E \quad (1)$$

gde je eksena Gibbsova energija $\Delta G_{Al-Ag-Cu}^E$, zbir energija tri sastavna binarna sistema izražena osnovnom jednačinom Reglich-Kister Muggianu metode:

$$\begin{aligned} & \Delta G_{Al-Ag-Cu}^E \\ &= x_{Ag}x_{Al} \sum_m {}^m L_{Ag,Al}^\varphi (x_{Ag} - x_{Al})^m + x_{Ag}x_{Cu} \sum_m {}^m L_{Ag,Cu}^\varphi (x_{Ag} - x_{Cu})^m \\ &+ x_{Al}x_{Cu} \sum_m {}^m L_{Al,Cu}^\varphi (x_{Al} - x_{Cu})^m \\ &+ x_{Ag}x_{Al}x_{Cu} ({}^0 L_{Ag,Al,Cu}^\varphi x_{Ag} + {}^1 L_{Ag,Al,Cu}^\varphi x_{Al} \\ &+ {}^2 L_{Ag,Al,Cu}^\varphi x_{Cu}) \end{aligned} \quad (2)$$

$L_{i,j}$ ($i, j = Cu, Al, Ag$) i $L_{A,B,C}$ – optimizirani binarni i ternarni temperaturno zavisni interakcioni parametri

Za Gibbsovu energiju uredenih θ , η , ζ , ε i δ faza koristi se termodinamički model podrešetke koji su predložili Hillert i Staffansson [276] a Sundman i Agren proširili [277]. Po ovom modelu kristalna rešetka gore navedenih faza se sastoji od dve podrešetke tako da se Gibbsova energija θ , η , ζ , ε i δ faze može izraziti kao:

θ faza (Ag,Al,Cu)₁(Al)₂:

$$\begin{aligned} G_m^\theta &= y_{Ag}^I y_{Al}^{II} {}^o G_{Ag,Al}^\theta + y_{Al}^I y_{Al}^{II} {}^o G_{Al,Al}^\theta + y_{Cu}^I y_{Al}^{II} {}^o G_{Cu,Al}^\theta + RT [y_{Ag}^I \ln y_{Ag}^I + \\ &y_{Al}^I \ln y_{Al}^I + y_{Cu}^I \ln y_{Cu}^I] + 2RT [y_{Al}^{II} \ln y_{Al}^{II}] + G^E \end{aligned} \quad (3)$$

$$\begin{aligned}
G^E &= y_{Ag}^I y_{Al}^I [y_{Al}^{II} \sum_i {}^i L_{Ag,Al}^\theta (y_{Ag}^I - y_{Al}^I)^i + y_{Al}^{II} \sum_i {}^i L_{Ag,Cu}^\theta (y_{Ag}^I - y_{Cu}^I)^i \\
&+ y_{Al}^{II} \sum_i {}^i L_{Al,Cu}^\theta (y_{Al}^I \\
&- y_{Cu}^I)^i] \tag{4}
\end{aligned}$$

η faza (Al,Cu)_I(Ag,Cu)_I:

$$\begin{aligned}
G_m^\eta &= y_{Al}^I y_{Ag}^{II} {}^o G_{Al,Ag}^\eta + y_{Al}^I y_{Cu}^{II} {}^o G_{Al,Cu}^\eta + y_{Cu}^I y_{Ag}^{II} {}^o G_{Cu,Ag}^\eta + y_{Cu}^I y_{Cu}^{II} {}^o G_{Cu,Cu}^\eta \\
&+ RT[y_{Al}^I \ln y_{Al}^I + y_{Cu}^I \ln y_{Cu}^I] + RT[y_{Ag}^{II} \ln y_{Ag}^{II} + y_{Cu}^{II} \ln y_{Cu}^{II}] \\
&+ G^E \tag{5}
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
G^E &= y_{Al}^I y_{Cu}^I [y_{Ag}^{II} \sum_i {}^i L_{Al,Cu:Ag}^\eta (y_{Al}^I - y_{Cu}^I)^i + y_{Cu}^{II} \sum_i {}^i L_{Al,Cu:Cu}^\eta (y_{Al}^I - y_{Cu}^I)^i] \\
&+ y_{Ag}^{II} y_{Cu}^{II} [y_{Al}^I \sum_i {}^i L_{Al,Ag:Cu}^\eta (y_{Ag}^{II} \\
&- y_{Cu}^{II})^i + y_{Cu}^I \sum_i {}^i L_{Cu,Ag:Cu}^\eta (y_{Ag}^{II} - y_{Cu}^{II})^i] \tag{6}
\end{aligned}$$

ζ faza (Al)₉(Ag,Cu)₁₁:

$$\begin{aligned}
G_m^\zeta &= y_{Al}^I y_{Ag}^{II} {}^o G_{Al,Ag}^\zeta + y_{Al}^I y_{Cu}^{II} {}^o G_{Al,Cu}^\zeta + 9RT[y_{Al}^I \ln y_{Al}^I] + 11RT[y_{Ag}^{II} \ln y_{Ag}^{II} + \\
&y_{Cu}^{II} \ln y_{Cu}^{II}] + G^E \tag{7}
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
G^E &= y_{Ag}^{II} y_{Cu}^{II} [y_{Al}^I \sum_i {}^i L_{Al,Ag:Cu}^\zeta (y_{Ag}^{II} \\
&- y_{Cu}^{II})^i] \tag{8}
\end{aligned}$$

ϵ faza(Al,Cu)₁(Cu)₁:

$$G_m^\epsilon = y_{Al}^I y_{Cu}^{II} \text{}^o G_{Al,Cu}^\epsilon + y_{Cu}^I y_{Cu}^{II} \text{}^o G_{Cu,Cu}^\epsilon + RT[y_{Al}^I \ln y_{Al}^I + y_{Cu}^I \ln y_{Cu}^I] + RT[y_{Cu}^{II} \ln y_{Cu}^{II}] + G^E \quad (9)$$

$$G^E = y_{Al}^I y_{Cu}^I [y_{Cu}^{II} \sum_i {}^i L_{Al,Cu:Cu}^\epsilon (y_{Al}^I - y_{Cu}^I)^i] \quad (10)$$

 δ faza(Al)₂(Cu)₃:

$$G_m^\delta = y_{Al}^I y_{Cu}^{II} \text{}^o G_{Al,Cu}^\delta + 2RT[y_{Al}^I \ln y_{Al}^I] + 3RT[y_{Cu}^{II} \ln y_{Cu}^{II}] + G^E \quad (11)$$

Termodinamički model podrešetke se koristi i kod uređene γ D8 i visokotemperaturne γ faze [246], pri određivanju Gibbsove energije. Po ovom modelu γ D8 i γ faza se sastoje od tri podrešetke (Al)₄(Al,Cu)₁(Ag,Cu)₈, pa se Gibbsova energija može izraziti kao:

$$\text{}^o G^{\gamma,\gamma D8} = y_{Al}^I y_{Al}^{II} \text{}^o G_{Al,Al}^{\gamma,\gamma D8} + y_{Al}^I y_{Cu}^{II} \text{}^o G_{Al,Cu}^{\gamma,\gamma D8} + y_{Al}^I y_{Ag}^{III} \text{}^o G_{Al,Ag}^{\gamma,\gamma D8} + y_{Al}^I y_{Cu}^{III} \text{}^o G_{Al,Cu}^{\gamma,\gamma D8} + y_{Al}^{II} y_{Ag}^{III} \text{}^o G_{Al,Ag}^{\gamma,\gamma D8} + y_{Al}^{II} y_{Cu}^{III} \text{}^o G_{Al,Cu}^{\gamma,\gamma D8} + y_{Cu}^{II} y_{Ag}^{III} \text{}^o G_{Cu,Ag}^{\gamma,\gamma D8} + y_{Cu}^{II} y_{Cu}^{III} \text{}^o G_{Cu,Cu}^{\gamma,\gamma D8} \quad (12)$$

$$G^{M,id} = 4RT y_{Al}^I \ln(y_{Al}^I) + RT[y_{Al}^{II} \ln(y_{Al}^{II}) + y_{Cu}^{II} \ln(y_{Cu}^{II})] + 8RT[y_{Ag}^{III} \ln(y_{Ag}^{III}) + y_{Cu}^{III} \ln(y_{Cu}^{III})] \quad (13)$$

$$G^E = y_{Al}^{II} y_{Cu}^{II} [y_{Al}^I \sum_i {}^i L_{Al:Cu,Cu}^{\gamma,\gamma D8} (y_{Al}^{II} - y_{Cu}^{II})^i] + y_{Al}^{II} y_{Cu}^{II} [y_{Ag}^{III} \sum_i {}^i L_{Al,Cu:Ag}^{\gamma,\gamma D8} (y_{Al}^{II} - y_{Cu}^{II})^i] + y_{Cu}^{III} \sum_i {}^i L_{Al,Cu:Ag}^{\gamma,\gamma D8} (y_{Al}^{II} - y_{Cu}^{II})^i + y_{Ag}^{III} y_{Cu}^{III} [y_{Al}^{II} \sum_i {}^i L_{Al:Ag,Cu}^{\gamma,\gamma D8} (y_{Ag}^{III} - y_{Cu}^{III})^i] + y_{Cu}^{II} \sum_i {}^i L_{Cu:Ag,Cu}^{\gamma,\gamma D8} (y_{Ag}^{III} - y_{Cu}^{III})^i \quad (14)$$

LITERATURA

1. A. Milosavljević, A. Kostov, R. Todorović, BAKAR 36 (2011) 1.
2. Otsuka K., Shimizu K., et all., Splavi s Effektom Pamjati Form, Metallurgija, Moskva, 1990.
3. Schetky M.L., Sci. American 11 (1979) 68.
4. Wang S., Zhang J., Ye X., Chin. J. Met. Sci. Technol. 7 (1991) 207.
5. Chen F., Wang F., Sun J., Qi M., Yang D., Chin. J. Met. Sci. Techn. 7 (1991) 166.
6. Lin G., Lai J.L., Huan Y., Trans. Nonferrous Met. Soc. China 3 (1993) 70.
7. Kazuhiro Otsuka and Tomoyuki Kakeshita, MRS BULLETIN/FEBRUARY 2002
8. <http://www.keytometals.com/page.aspx?ID=CheckArticle&site=ktn&NM=207>
9. http://www.nnin.org/sites/default/files/files/NNIN-1029_0.pdf
10. Frederick Kaiser, Shape Memory Alloy (SMA) - , University of Florida, 8/1/2010
11. J. Van Humbeeck, Materials Research Bulletin 47 (2012) 2966.
12. J. Beyer, J.H. Mulder, Trans. Mat. Res. Soc. Jpn. 18B (1994) 1.
13. K. Otsuka, X. Ren, Intermetallics 7 (1999) 511.
14. J. Van Humbeeck, Trans. ASME, J. Eng. Mater. Technol. 121 (1999) 98.
15. Yu.N. Koval, Mater. Sci. Forum 327–328 (2000) 271.
16. J. Ma, I. Karaman, R.D. Noebe, Int. Mater. Rev. 55 (2010) 257.
17. G.S. Firstov, Yu.N. Koval, J. Van Humbeeck, J. Phys. IV C5 (7) (1997) 549.
18. G.S. Firstov, J. Van Humbeeck, N. Koval Yu, Proc. of SMST'99, CD "SMST-99. ShapeMemory and Superelastic Technologies", SMST Europe, (1999), pp. 446–450.
19. R.W. Fonda, H.N. Jones, R.A. Vandermeer, Scr. Mater. 39 (1998) 1031.
20. R.W. Fonda, H.N. Jones, Mater. Sci. Eng. A273–275 (1999) 275.
21. Z. He, J. Zhou, Y. Furuya, Mater. Sci. Eng. A348 (2003) 36.
22. Chastaing K, Etude d'alliages a` me`moire de forme base Ru pour applications hautes temperatures, The`se de doctorat, Univ. Pierre et Marie Curi (Paris 6) 28:09, 2007.
23. K. Chastaing, A. Denquin, R. Portier, P. Vermaut, Mater. Sci. Eng. A 481–482 (2008)702.
24. Y.Q. Ma, C.B. Jiang, G. Feng, H.B. Xu, Scr. Mater. 48 (2003) 365.

25. Danilov A.N., Lihačev V.A., *Fizika Metall. & Metallovedenie*, 68 (1989) 958.
26. Deng Y., Ansell G.S., *Journal of Mater. Sci.* 26 (1991) 5254.
27. Deng Y., Ansell G.S., *Acta Metall. Mater.* 38. (1990) 69.
28. Adnyana D.N., *Wire Journal International* 4 (1984) 52.
29. Contardo L., Guenin G., *Acta Metallurgica*, 38 (1990) 1267.
30. Kostov, A. (1996). *Uparedna DTA i TD analiza legura na bazi bakra koje pamte oblik*. Magistarski rad. Bor: Tehnički fakultet u Boru.
31. J.L. Murray, *Int.Met. Rev.* 30 (1985) 211.
32. J.L. Murray, Al-Cu (Aluminum-Copper), *Phase Diagrams of Binary Copper Alloys*, P.R. Subramanian, D.J. Chakrabarti, and D.E. Laughlin, Ed., ASM International, MaterialsPark, OH, 1994, p 18-42.
33. D.A. Bennett, D.H. Kirkwood, *Met. Sci.* 18 (1984) 17.
34. H. Liang, T. Kraft, Y.A. Chang, *Mater. Sci. Eng. A* 292 (2000) 96.
35. T. Gödecke, F. Sommer, *Z. Metallkd.* 87 (1996) 581.
36. S. W. Chen, C. C. Huang, *Acta Mater.* 44 (1996) 1955.
37. X.J. Liu, I. Ohnuma, R. Kainuma, K. Ishida, *J. Alloy Compd.* 264 (1998) 201.
38. T.B. Massalski, H. Okamoto, P.R. Subramanian, and L. Kacprzak, Al-Cu (Aluminum-Copper), *Binary Alloy Phase Diagrams*, 2nd ed., ASM International, Materials Park, OH, 1990, p 141-143.
39. A. Roos, H.E. Exner, *Acta Metall.Mater.* 38 (1990) 2009.
40. T.B. Massalski, H. Okamoto, P.R. Subramanian, L. Kacprzak, Al-Cu (Aluminum-Copper), *Binary Alloy Phase Diagrams*, 2nd ed., ASM International, Materials Park, OH, 1990, p 141-143
41. P. Riani, L. Arrighi, R. Marazza, D. Mazzone, G. Zanicchi, R. Ferro, Ternary Rare-Earth Aluminum System with Copper: A Review and a Contribution to Their Assessment, *J. Phase Equilib. Diffusion*, 2004, 25(1), p 22-52.
42. J. Miettinen, *CALPHAD*, 29 (2005) 40.
43. N. Ponweiser, C.L. Lengauer, K.W. Richter, *Intermetallics*, 19 (2011) 1737.
44. H. Okamoto, *J. Phase Equilib.* 34 (2013) 493.
45. L. Kaufman, H. Nesor, *Calphad2* (1978) 325.
46. V.T. Witusiewicz, U. Hecht, S.G. Fries, S. Rex, *J. Alloy Compd.* 385 (2004) 133.
47. M. Kawakami, *Sci. Rep. Tohoku Imp. Univ. Ser.* 1(1930) 521.

-
48. W. Oelsen, W. Middel, Mitt. Kaiser-Wilhelm-Inst. Eisenforsch. Duesseldorf 19 (1937) 1.
 49. R. Hultgren, Selected Values of the Thermodynamic Properties of Binary Alloys, American Society for Metals, Metal Park, OH, 1973.
 50. B. Predel, Ac–Au_ _ Au–Zr, Springer-Verlag, Berlin, 1991.
 51. I. Ansara, A.T. Dinsdale, M.H. Rand, Definition of thermochemical and thermophysical properties to provide a database for the development of new light alloys, Cost 507, Off. Publ., Luxembourg, 1998.
 52. N. Saunders, Al-Cu system, in: I. Ansara, A.T. Dinsdale, M.H. Rand (Eds.), COST-507: Thermochemical Database For light Metal Alloys, European Communities, Luxemburg, 1998, pp. 28–33.
 53. K. Itagaki, A. Yazawa, Trans. Jpn. Inst. Met. 16 (1975) 679.
 54. H. Flandorfer, M.Rechchach, A. Elmahfoudi, L. Bencze, A. Popovic, H. Ipser, J. Chem. Thermodynamics 43 (2011) 1612.
 55. U.K. Stolz, I. Arpshofen, F. Sommer, B. Predel, J. Phase Equilib. 14 (1993) 473.
 56. V.T. Witusiewicz, U.K. Stolz, I. Arpshofen, F. Sommer, Z. Metallkd. 89 (1998) 704.
 57. G. I. Batalin, V. I. Scherbakov, Ukr. Khim. Zhurn. 37 (1971) 397.
 58. K. Itagaki, A. Jazava, in: Proceedings of The Second Conference on Properties of Liquid Metals, Tokyo, 1972, pp. 482–487.
 59. V. M. Sandakov, Yu.O. Esin, P.V. Gel'd, V.D. Shantarin, Russ. J. Phys. Chem. 45 (1971) 2030.
 60. Q. Gao, J. Wang, S. Shang, S. Liu, Yong Du, Z. K. Liu, CALPHAD 47 (2014) 196.
 61. J. McAllister, Bulletin of Alloy Phase Diagram, 8 (1987) 526.
 62. P.J. Spencer, O. Kubaschewski, Monatsh. Chem. 118(1987) 155.
 63. R. Baur, V. Gerold, Acta Met. 10(1962) 637.
 64. K. Osamura, T. Nacamura, A. Kobayashi, T. Hasizume, T. Sakurai, Acta Met. 34 (1986)1563.
 65. T. Al-Kassab, P. Haasen, Z. Metallkde. 84 (1993) 248.
 66. A.T. Dinsdale, CALPHAD 15 (1991) 317.
 67. S.S. Lim, P.L. Rossiter, J.E. Tibballa, Calphad 19(1995) 131.
 68. G.R. Belton, R.J. Fruehan, Trans. Met. Soc. AIME 245(1969) 113.

-
69. G.D.P. Massart, P. Desre, E. Bonnier, *J. Chim. Phys.* 67(1970) 1485.
 70. M. Hillert, B.L. Auerbach, M. Cohen, *Acta Met.* 4 (1956) 31.
 71. M. Kawakami, *Sci. Rept. Tohoku Imper. Univ.* 19(1930) 521.
 72. K. Itagaki, A. Yazawa, *Trans. JIM* 10(1969) 259.
 73. F.E. Wittig, W. Schilling, *Z. Metallkde* 50(1959) 610.
 74. M. Baier, C. Chatillon-Colinet, J.C. Mathieu, *Ann. Chim. Fr*6(1981) 291.
 75. W.C. Roberts, *Proc R. Soc. (London)*, 23 (1875) 481.
 76. P. R. Subramanian, J. H. Perepezko, *J. Phase Equilib.* 14 (1993) 62.
 77. C.T Heycock, E.H. Neville, *Philos. Trans. R. Soc.* 189A (1897) 32.
 78. K. Friedrich, A. Leroux, *Metallurgie* 4 (1907) 297.
 79. T. Hirose, *Rept. Imp. Mint Osaka* 1 (1927) 1.
 80. W. Broniewski, S.Kostacz, *Compt. Rend.* 194 (1932) 973.
 81. C.S. Smith, W.E. Lindlief, *Metall. Trans. AIME* 99 (1932) 101.
 82. B. Dobovisek, A. Paulin, *Min. Met. Quart.* 3 (1962) 27.
 83. A. Rosina, N. Smajić, B. Dobovisek, *Mikrochim. Acta* 4 (1967) 626.
 84. U. V. Choudary, A. Ghosh, *J. Electrochem. Soc.* 117 (1970) 1024.
 85. J. Markali, P. Thoresen, *Acta Chem. Scand.* 15 (1961) 31.
 86. M. Hansen, *Z. Metallkd.* 21 (1929) 181.
 87. W.E. Roessner, *U. S. Bur. Stds. J. Res.*
 88. D. Stockdale, *J. Inst. Metals.* 45 (1931) 127.
 89. H. Moser, J. Otto, W. Thomas, *Z. Physik* 175 (1963) 327.
 90. D. Stockdale, *J. Inst. Metals.* 43 (1930) 193.
 91. N. Ageew, G. Sachs, *Z. Phys.* 63 (1930) 293.
 92. N. Ageew, M. Hansen, G. Sachs, *Z. Phys.* 66 (1930) 350.
 93. E.A. Owen, J. Rogers, *J. Inst. Met.* 57 (1935) 257.
 94. J. Murray, *Metall. Trans.* 15A (1984) 261.
 95. M.S.S. Lim, J.E. Tibballs, P.L. Rossiter, *Z. Metallkd.* 88 (1997) 236.
 96. A. Kusoffsky, *Acta Mater.* 50 (2002) 5139.
 97. K. Fitzner, Q. Guo, J. Wang, O.J. Kleppa, *J. Alloy Comp.* 291(1999) 190.
 98. M. Haas, D. Uno, *Z. Metallkd.* 22 (1930) 154.
 99. F. Müller, *Metallwirtschaft* 9 (1930) 879.
 100. J.D. Bernal, H.D. Megaw, *J. Inst. Met.* 45 (1931) 149.

101. H.D. Megaw, *Phil. Mag.* 14 (1932) 130.
102. E. Schmid, G. Siebel, *Z. Phys.* 85 (1933) 41.
103. R.K. Edwards, J.H. Downing, *J. Phys. Chem.* 60 (1956) 108.
104. R.A. Oriani, *Acta Metall.* 4 (1956) 15.
105. R.A. Oriani, W.K. Murphy, *J. Phys. Chem.* 62 (1958) 199.
106. J. Golonka, *Arch. Hutnictw.* 10 (1965) 143.
107. R.N. Dokken, J.F. Elliott, *Trans. AIME* 233 (1965) 1351.
108. G.G. Cameresi, G. de Maria, R. Gigli, V. Piacente, *Ric. Sci.* 37 (1967) 12.
109. A. Neckel, S. Wagner, *Berg. Bunsenges Phys. Chem.* 73 (1969) 210.
110. J.P. Hager, S.M. Howard, J.H. Jones, *Metall. Trans.* 1 (1970) 415.
111. T. Azakami, A. Yazawa, *J. Min. Metall. Inst. Jpn.* 86 (1970) 377.
112. S. Nakamura, T. Yamaji, E. Kato, *Metall. Trans.* 1 (1970) 2645.
113. Wagner, G. Sodeck, A. Neckel, *High Temp. Sci.* 3 (1971) 481.
114. K. Itagaki, A. Yazawa, *Trans. Jpn. Inst. Met.* (1969) 10259.
115. J. Golonka, J. Botor, M. Dulat, *Met. Techn.* (1979) 267.
116. O.J. Kleppa, S. Watanabe, *Metall. Trans. AIME* 13B (1982) 391.
117. L. Topor, O.J. Kleppa, *Metall. Trans.* 15A (1984) 203.
118. Yu.I. Vesnin, Yu.V. Shubin, *J. Phys. F. Met. Phys.* 18 (1988) 2381.
119. W.C. Roberts-Austen, *Phil. Trans. Roy. Soc.* 179A (1888) 339.
120. M. Li, C. Li, F. Wang, D. Luo, W. Zhang, *J. Alloy Compd.* 385 (2004) 199.
121. C.T. Heycock, F.H. Neville, *Phil. Trans. Roy. Soc.* 194A (1900) 201.
122. D. Charquet, P. Deser, E. Bonnier, *Compt. Rend.* 264 (1967) 1637.
123. B. Predel, U. Schallner, *Mater. Sci. Eng.* 5 (1970) 210.
124. A.S. Coffinberry, R. Hultgren, *Trans. AIME* 128 (1938) 249.
125. K.J. Range, H. Büchler, *J. Less-Common Metals* 154 (1989) 251.
126. R.P. Elliott, F.A. Shunk, *Bull. Alloy Phase Diagrams* 2 (1981) 70.
127. J.L. Murry, H. Okamoto, T.B. Massalski, *Bull. Alloy Phase Diagram* 8 (1987) 20.
128. O.E. Ullner, *Ark. Kemi. Mineral. Geol.* 14A (1940) 1.
129. D. Charquet, P. Deser, E. Bonnier, *Compt. Rend.* 264 (1967) 1637.
130. E.A. Owen, E.A.O. Roberts, *J. Inst. Met.* 71 (1945) 213.
131. B. Gunther, O. Kanert, W. Tietz, *J. Phys. F, Met. Phys.* 16 (1986) L27.

-
132. T.B. Massalski, H. Okamoto, P.R. Subramanian, L. Kacprzak, Binary alloys Phase Diagrams, Second Edition, ASM International, Materials Park, OH, p. 3542 (1990)
133. H. Okamoto, J. Phase Equilib. 12 (1991) 114.
134. H.S. Liu, J. Wang, Y. Du, Z.P. Jin, Z. Metallkd., 95 (2004) 45.
135. H. Okamoto, J. Phase Equilib. 26 (2005) 391.
136. R. Ferro, R. Capelli, R. Marazza, Atti Accad. Naz. Lincei Rend. Classe Sci. Fis. Mat. Nat. 41 (1966) 85.
137. B. Predel, Ruge, Z. Metallkde. 63 (1972) 59.
138. B. Predel, U. Schallner, Mater. Sci. Eng. 5 (1970) 210.
139. A. Yazawa, Y.K. Lee, Trans. JIM 11 (1970) 411.
140. L. Erdelyi, J. Tomiska, A. Neckel, G. Rose, E.S. Ramakrishnan, D.J. Fabian, Met. Trans. 10A (1979) 1437.
141. E. Hayer, F. Gehringer, K.L. Komarek, et al., Z. Metal. 80 (1989) 186.
142. K. Itagaki, A. Yazawa, J. JIM 35 (1971) 389.
143. W. C. Roberts-Austen, T. K. Hose, Proc. R. Soc. A 67 (1900) 105.
144. N. S. Kurnakov, S. F. Zemczuzny, Zh. Russ. Fiz-Khim. Obshchestva 39 (1907) 211.
145. W. Broniewski, K. Wesolowski, Compt. Rend. 198(1934) 370.
146. H. E. Bennett, J. Inst. Met. 91 (1962-1963) 158.
147. S. A. Zaitseva and Yu. A. Priselkov, Vestn. Mosk. Univ., Ser. IZ, Khim 19 (1964) 22.
148. G. Grube, G. Schoenmann, F. Vaupel, W. Weber, Z. Anorg. Chem. 201(1931) 41.
149. M. LeBanc, G. Wehner, Ann. Phys. 14 (1932) 481.
150. F. N. Rhines, W. E. Bond, R. A. Rummel, Trans. Amer. Soc. Met. 57(1955) 578.
151. B. W. Batterman, J. Appl. Phys. 28 (1957) 556.
152. M. Hirabayashi, J. Phys. Soc. Jpn. 14 (1959) 262.
153. B. M. Korevaar, Physica 25(1959) 1021.
154. P. Wright, K. F. Goddard, Acta Metall. 7(1959) 757.
155. H. Luthy, C. Isler, P. Tissot, Helv. Chim. Acta 54(1971) 383.
156. E. V. Kozlov, S. V. Strenchenko, Izv. V. U. 2. Fiz. 23(1980) 70.
157. H. Okamoto, D. J. Chakrabarti, D. E. Laughin, T. B. Massalski, Bull. Alloy Phase Diagram 8 (1987) 454.

-
158. H. Okuzumi, P. Perio, M. Tournarie, *Acta Crystallogr.* 12 (1959) 1039.
159. R.S. Toth, H. Sato, *J. Appl. Phys.* 35 (1964) 698.
160. N.S. Kurnakov, S. F. Zemczuzny, M. Zasedatelev, *Zh. Russ.Fiz-Khim. Obshchestva* 47 (1915) 871.
161. E. C. Bain, *Chem. Met. Eng.* 28 (1923) 21.
162. E. C. Bain, *Chem. Met. Eng.* 28 (1923) 67.
163. E. C. Bain, *Trans. AIME* 68 (1923) 637.
164. C. H. Johansson, J. O. Linde, *Ann. Phys.* 78 (1925) 439.
165. C. H. Johansson, J. O. Linde, *Ann. Phys.* 82 (1927) 449.
166. C. H. Johansson, J. O. Linde, *Ann. Phys.* 25 (1936) 1.
167. R. Hultgren, L. Tarnopol, *Nature* 141 (1938) 473.
168. R. Hultgren, L. Tarnopol, *Trans. AIME* 133 (1939) 228.
169. S.K. Sidorov, *Izv. Akad. Nauk SSSR, Ser. Fiz.* 11 (1947) 511.
170. J. Nystrom, *Arkiv. Fys.* 2 (1950) 151.
171. M. Hirabayashi, *J. Phys. Soc. Jpn.* 6 (1951) 129.
172. S. Ogawa, D. Watanabe, *J. Phys. Soc. Jpn.* 9 (1954) 475.
173. B. W. Roberts, *Acta Metall.* 2 (1954) 597.
174. J. H. Hollomon, D. Turnbull, *U. S. Atomic Energy Comm., Publ. SO-2031* (1954); *Met. Abstr.*, 20 (1954) 22.
175. G. Borelius, C. H. Johansson, J. O. Linde, *Ann. Phys.* 86 (1928) 291.
176. N. S. Kurnakov, N. V. Ageev, *J. Inst. Met.*, 46 (1931) 481.
177. J. L. Haughton, R. J. M. Payne, *J. Inst. Met.* 46 (1931) 457.
178. T. C. Wilson, *Phys. Rev.* 56 (1939) 598.
179. M. Hiarabayashi, S. Nagasaki, H. Maniwa, *Nippon Kinzoku Gakkai-shi B*, 14 (1950) 1.
180. M. C. Anquetil, *J. Phys. Radium* 23 (1962) 986.
181. O Kallback, J. Nystrom, G. Borelius, *Ing. Vetenskaps Akad. Handl.* 157 (1941); *Met. Abstr.* 9 (1942) 8.
182. N. N. Buinov, *Zh. Eksp. Teor. Fu.*, 17 (1947) 41; *Chem Abstr.*, 42 (1948) 1099.
183. J. B. Newkirk, *Trans. AIME* 197 (1953) 822.
184. J. B. Newkirk, *Trans. AIME* 200 (1954) 673.
185. A. Pianelli, R. Faivre, *Compt. Rend.* 245 (1957) 1537.

-
186. F. Weibke, U. F. Quadt, Z. Elektrochem. 45 (1939) 715.
 187. R. A. Oriani, Acta Metall. 2 (1954) 609.
 188. J. A. Rayne, Phys. Rev. 108 (1957) 649.
 189. R. A. Oriani, W. K. Murphy, J. Phys. Chem. 62 (1958) 327.
 190. D. L. Martin, Can. J. Phys. 46 (1968) 923.
 191. D. L. Martin, N. Waterhouse, Can. J. Phys. 48 (1970) 1217.
 192. D. L. Martin, Phys. Rev. B, 14 (1976) 369.
 193. P. Tissot, R. Dallenbach, Thermochim. Acta 25 (1978) 143.
 194. R. D. Barnard, A. J. M. Chivers, Metal. Sci. J. 7 (1973) 147.
 195. M.C. Marques, J. B. Sousa, M. F. Pinheiro, M. E. Braga, Scr. Metall. 3 (1977) 197.
 196. N. S. Golosov, L. E. Popov, L. Ya. Pudan, J. Phys. Chem. Sol. 34 (1973) 1149.
 197. A. Pianelli, Compt. Rend. 248 (1959) 2475.
 198. F. E. Jaumot, C. H. Sutcliffe, Acta Metall. 2 (1954) 63.
 199. G. Airoidi, M. Asdente, E. Rimini, Philos. Mag. 10 (1964) 43.
 200. J. Hertz, Compt. Rend. 261 (1965) 2098.
 201. W. Broniewski, K. Wesolowski, Ann. Acad. Set. Tech. Varsovie 1 (1935) 44.
 202. C. Sykes, H. Evans, J. Inst. Met. 58 (1936) 255.
 203. Y. Takagi, T. Sato, Proc. Phys.-Math. Soc. Jpn. 21 (1939) 251.
 204. Z.W. Wilchinski, J. Appl. Phys. 15 (1944) 806.
 205. E. A. Owen, Y. H. Liu, Philos. Mag. 38 (1947) 354.
 206. H. L. Yakel, J. Appl. Phys. 33 (1962) 2439.
 207. F. C. Nix, W. Shockley, Rev. Mod. Phys. 10 (1938) 1.
 208. W. Koster, Z. Metallkd. 32 (1940) 145.
 209. S. Siegel, Phys. Rev. 57 (1940) 537.
 210. S. Siegel, J. Chem. Phys. 8 (1940) 860.
 211. G. E. Bennett, R. M. Davies, J. Inst. Met. 75 (1949) 759.
 212. N. W. Lord, J. Chem. Phys. 21 (1953) 692.
 213. H. Raether, Acta Crystallogr. 4 (1951) 70.
 214. S. Yamaguchi, D. Watanabe, S. Ogawa, J. Phys. Soc. Jpn., 17 (1962) 1902.
 215. J. Beauvillain, A. Lasserre, F. Reynaud, Compt. Rend. B 271 (1970) 943.
 216. R. E. Scott, J. Appl. Phys. 31 (1960) 2112.

-
217. G. Van der Perre, H. Goeminne, R. Geerts, J. Van der Planken, *Acta Metall.* 22 (1974) 227.
218. R.S. Toth, H. Sato, *J. Appl. Phys.* 33 (1962) 3250.
219. A. Soutter, J. Hertz, *Compt. Rend. B* 274 (1972) 811.
220. B. Belbeoch, G. Jehanno, *J. Appl. Crystallogr.*, 6 (1973) 371.
221. H. Goeminne, G. Van der Perre, T. Hens, J. Van der Planken, *Acta Metall.*, 22 (1974) 725.
222. C. L. Rase, D. E. Mikkola, *Metall. Trans. A*, 6 (1975) 2267.
223. R. K. Edwards, M. B. Brodsky, *J. Am. Chem. Soc.* 78 (1956) 2983.
224. R. A. Oriani, *Acta Metall.* 4 (1956) 15.
225. A. Neckel, S. Wagner, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, 73 (1969) 210.
226. K. Itagaki, A. Yazawa, *J. Met. Sot. Japan* 35 (1971) 383.
227. J. P. Hager, S. M. Howard, J. H. Jones, *Metall. Trans.* 1 (1970) 415.
228. R. L. Orr, *Acta Metall.* 8(1960) 489.
229. V. Sima, *J. Chem. Phys.* 90(1992) 451.
230. G. C. Kuczynski, M. Doyama, M. E. Fine, *J. Appl. Phys.* 27 (1956) 651.
231. B. Sundman, S. G. Fries, W. Alan Oates, *Calphad* 22 (1998) 335.
232. S. Ueno, Kyoto Imper University, *Anniv Vol Dedic to M. Chikashige, 1930*, pp. 57–76.
233. T. Massalski, J. Perepezko, *Z. Metalkd.* 64 (1973) 176–181.
234. D.J.S. Cooksey, A. Hellawell, *J. Inst. Met.* 95 (1967) 183–187.
235. C. Panseri, M. Leoni, *Aluminium* 30 (1961) 289–298.
236. Chang Y A, Goldberg D, Neumann J P, *J Phys Chem Ref Data* 6 (1977) 621.
237. A.T. Adorno, M.R. Guerreiro, A.V. Benedetti, *J. Alloys Comp.* 268 (1998) 122.
238. A.T. Adorno, M. R. Guerreiro, C. A. Ribeiro, C. T. R. Guerreiro, *J. Therm. Anal. Calorim.* 64 (2001) 1141.
239. A. T. Adorno, R. A. G. Silva, *J. Therm. Anal. Calorim.* 73 (2003) 931.
240. T. Adorno, A.V. Benedetti, R.A.G. Silva, M. Blanco, *Eclet. Quim.* 28 (2003) 33.
241. A. T. Adorno, R. A. G. Silva, *J. Ther. Anal. Calorim.* 75 (2004) 629.
242. T. Adorno, R.A.G. Silva, *J. Therm. Anal. Calorim.* 83 (2006) 241.
243. T. Adorno, R.A.G. Silva, *J. Alloys Compd.* 473 (2009) 139.

-
244. A.G. Silva, A.T. Adorno, T.M. Carvalho, A.G. Magdalena, C.M.A. Santos, *Revista Mater.* 16 (2011) 747.
245. A.G. Silva, A. Paganottia, S. Gama, A.T. Adorno, T.M. Carvalho, C.M.A. Santos, *Mater. Charact.* 75 (2013) 194.
246. Witusiewicz V T, Hecht U, Fries S G, Rex S, *J. Alloys Compd* 387 (2005) 217.
247. Flandorfer H, Hayer E, *J Alloys Compd* 296 (2000) 112.
248. Witusiewicz W T, Hecht U, Rex S, Sommer F, *J Alloys Compd* 337 (2002) 189.
249. Živković, D., Grgurić, T.H., Gojić, M., Čubela, D., Šimišić, Z.S., Kostov, A., Kožuh, S., *Transactions of the Indian Institute of Metals* 67 (2014) 285.
250. M.B. Cortie, F.C. Levey, *Intermetallics* 8 (2000) 793.
251. Isobe Y. Form retaining alloy. Japanese patent, JP 2267237, 1991.
252. Wolff IM, Cortie MB., *Gold Bull.* 27 (1994) 44.
253. Takeshi T, Noboru M, Nakamasa S. Gold alloy having carmine colour, Japanese Patent, JP 2185936A, 1990.
254. F.C. Levey, M.B. Cortie, L.A. Cornish, *Metall. Mater. Trans. A*, 33A (2002) 987.
255. F.C. Levey, M.B. Cortie, *Mater. Sci. Eng.*, 303A (2001) 1.
256. F.C. Levey, M.B. Cortie, T. Biggs, P. Ellis, *Proc. Microsc. Soc.S. Afr.*, 28 (1998) 18.
257. M.B. Cortie, F.C. Levey, *Intermetallics* 10 (2002) 23.
258. S. Urbano, A. Manca, S. Besseghini, G. Airoidi, *Scripta Mater.* 52 (2005) 317.
259. L. Battezzati, G. Fiore, M. Massazza, *J. Alloys Compd* 434–435 (2007) 264.
260. Y. Gu, M. Jin, X. Jin, *Intermetallics* 17 (2009) 704.
261. X. Jin, J. Liu, M. Jin, *J. Alloys Compd* 577 (2013) S155-S158.
262. M. Jin, J. Liu, Y. Geng, X. Jin, *J. Alloys Compd* 577 (2013) S459-S462.
263. J. Liu, M. Jin, C. Ni, Y. Shen, G. Fan, Z. Wang, Y. Zhang, C. Li, Z. Liu, X. Jin, *Physical Review B* 84 (2011) 140102(R).
264. F.C. Levey, M.B. Cortie, L.A. Cornish, *J. Alloys Compd* 354 (2003) 171.
265. J. L. Li, P. J. Lo, M. C. Ho, K.C. Hsieh, *Gold Bull.* 47 (2014) 167.
266. V.K. Bhatia, C.S. Kealley, R. Wuhrer, K.S. Wallwork, M.B. Cortie, *J. Alloys Compd* 488 (2009) 100.
267. sr.wikipedia.org
268. www.chemicool.com

-
269. A. Terzić, T. Volkov-Husović, R. Jančić-Heineman, Lj. Pavlović, Association of Metallurgical Engineers of Serbia AMES,UDC:620.18:666.97;620.18:691.3
- 270.N.Saunders, A.P. Miodownik, Calphad (A Comprehensive Guide), Elsevier,London,1998.
271. H. L. Lukas, S. G. Fries, B. Sundman, Computational Thermodynamics: The Calphad Method, Cambridge University Press, Cambridge, UK, 2007
- 272.www.calphad.org
273. D. Manasijević, Hemijski pregled, 52 (2011) 66.
274. Y.M. Muggianu, M. Gambino, J.P. Bros, J. Chem. Phys. 22 (1975) 83.
275. Boettinger WJ, Kattner UR, Moon KW, Perepezko JH. DTA and heat flux DSC measurements of alloys melting and freezing. In: Zhao JC, editor. Methods for phase diagram determination. Oxford: Elsevier; 2007. p. 152–222.
276. M. Hillert, L.I. Steffansson, Acta Chem. Scand. 24 (1970) 3618.
277. B. Sundman, J. Agren J. Phys. Chem. Solids 42 (1981) 297.
- 278.Ansara, A.T. Dinsdale, and M.H. Rand: COST 507, European Communities, Belgium, 1998, v.2; Al-Sn and Cu-Zn.
279. Modifications during database construction by Hai-Lin Chen, 2011.

Biografija

Ime i prezime: Zdenka S. Stanojević Šimšić

Adresa: ul. 3. Oktobar 36/14, 19210 Bor

Telefon: 030 428 296; 0611527682

e-mail: zdenkassh@irmbor.co.rs

Mr. Zdenka Stanojević Šimšić je rođena 24.10.1969.god. u Zaječaru. U Boru je završila osnovnu i srednju školu. Tehnički fakultet u Boru, odsek metalurgija, je upisala 1988.god., gde je diplomirala 1996.god. na katedri za ekstraktivnu metalurgiju i time stekla zvanje diplomiranog inženjera metalurgije. Na Tehničkom fakultetu u Boru je odbranila i Magistrarsku tezu pod nazivom "Ekstrakcija jona bakra iz razblaženih rastvora u elektrohemijskoj ćeliji sa trodimenzionalnom elektrodom – model za prečišćavanje otpadnih voda", pod vođstvom mentora prof. dr. Velizara Stankovića, 28.01.2005.god. i na taj način stekla naziv magistra tehničkih nauka - za ekstraktivnu metalurgiju.

Od 1996.god. radi u Institutu za rudarstvo i metalurgiju, tada Institutu za bakar. Od zasnivanja radnog odnosa je angažovana na poslovima istraživanja mogućnosti prerade ruda i koncentrata primenom hidrometalurških procesa u okviru Odeljenja za hemijske metode koncentracije, Zavoda za rudarstvo i PMS. Od 2007.god. do 2011.god. je radila u Sektoru za specijalnu proizvodnju gde se bavila istraživanjima u okviru prerade sekundarnih sirovina obojenih metala. Danas radi u Sektoru za nauku – Naučno istraživački programi i projekti u zvanju istraživač saradnik.

Tokom rada u Institutu za rudarstvo i metalurgiju učestvovala je u izradi više studija i projekata, dva međunarodna projekta, nekoliko tehničkih rešenja. Angažovana je na nekoliko projekata Ministarstva nauke i prosvete Republike Srbije. Autor je i koautor više radova objavljenih u časopisima međunarodnog i nacionalnog značaja, kao i velikog broja radova saopštenih na skupovima međunarodnog i nacionalnog značaja.

Radovi iz doktorske disertacije:***I. Rad u vrhunskom međunarodnom časopisu, M21***

- I 1.** Z. Stanojević Šimšić, D. Živković, D. Manasijević, T. Holjevac Grgurić, Yong Du, M. Gojić, S. Kožuh, A. Kostov, R. Todorović, Thermal analysis and microstructural investigation of Cu-rich alloys in the Cu–Al–Ag system, Journal of Alloys and Compounds 612 (2014) 486–492.

II. Rad u istaknutom međunarodnom časopisu, M22

- II 1.** Z. Stanojević Šimšić, D. Manasijević, D. Živković, T. Holjevac Grgurić, A. Kostov, D. Minić, Ž. Živković, Experimental investigation and characterization of selected as-cast alloys in vertical Cu_{0.5}Ag_{0.5}–Al section in ternary Cu–Al–Ag system, Journal of Thermal Analysis and Calorimetry 120 (2015) 149–155.

III Rad u međunarodnom časopisu, M23

- III 1.** D. Živković, T. Holjevac Grgurić, M. Gojić, D. Ćubela, Z. Stanojević Šimšić, A. Kostov, S. Kožuh, Calculation of thermodynamic properties of Cu–Al–(Ag,Au) shape memory alloy systems, Transactions of the Indian Institute of Metals, 67 (2014) 285–289.

IV Saopštenje sa međunarodnog skupa, štampano u celini, M33

- IV 1.** Zdenka Stanojević Šimšić, Dragana Živković, Dragan Manasijević, Ana Kostov, Tamara Holjevac Grgurić, Radiša Todorović, Yong Du, Liquidus Projection and Invariant Reactions in the Ternary Cu–Al–Ag System, The 47th International October Conference on Mining and Metallurgy, 04–06 October 2015, Bor Lake, Bor, Serbia, pp 275 – 278.

- IV 2.** Zdenka Stanojević Šimšić, Dragana Živković, Dragan Manasijević, Tamara Holjevac Grgurić, Yong Du, Ana Kostov, Radiša Todorović, [P119] Thermal Analysis of the Alloys in Copper Rich Region of Cu-Al-Ag System, *CALPHAD, Conference report*, vol. 51, pp.411, 2015, doi:10.1016/j.calphad.2015.01.206
- IV 3.** Dragana Živković, Ana Prvulović, Tamara Holjevac Grgurić, Dragan Manasijević, Yong Du, Mirko Gojić, Ana Kostov, Zdenka Šimšić Stanojević, Ljubiša Balanović, Stjepan Kožuh, Radiša Todorović, Kinetics of Phase Transformations in Cu-2wt.%Al-8wt.%Ag and Cu-4wt.%Al-6wt.%Ag Alloys, The 46th International October Conference on Mining and Metallurgy, 01-04 October 2014, Bor Lake, Bor, Serbia, pp. 611-614.

V Saopštenje sa međunarodnog skupa, štampano u izvodu, M34

- V 1.** Z. Stanojević Šimšić, D. Živković, D. Manasijević, T. Holjevac Grgurić, Y. Du, A. Kostov, R. Todorović, Thermal analysis of the alloys in copper rich region of Cu-Al-Ag system, *CALPHAD 2014*, Chagsha, China, 2014, pp. 237
- V 2.** Z. Stanojević Šimšić, D. Živković, T. Holjevac Grgurić, I. Marković, R. Todorović, D. Manasijević, A. Kostov, M. Gojić, K. Terzić: Investigation of microstructural and mechanical characteristics of the alloys from section with 90 at% Cu in ternary CuAl-Ag system, 14th International Foundrymen Conference, Development and Optimization of the Casting Production Processes, Opatija, Croatia, 2014, pp. 37.

VI Saopštenje sa skupa nacionalnog značaja, štampano u izvodu, M64

- VI 1.** Zdenka Stanojević Šimšić, Dragana Živković, Dragan Manasijević, Ana Kostov, Tamara Holjevac Grgurić, Ivana Marković, Yong Du, Thermal analysis of as-cast alloys in selected vertical sections in ternary Cu-Al-Ag system, Sedmi simpozijum o termodinamici i faznim dijagramima sa međunarodnim učešćem, Bor, 8. Jun 2015, p. 21.

- VI 2.** Zdenka Stanojević Šimšić, Dragana Živković, Ana Kostov, Dragan Manasijević, Tamara Holjevac Grgurić, Ivana Marković, Radiša Todorović, Microstructural Investigation of the Cu-Al-Ag System, *ACA III – Advanced Ceramics and Application III, The Third Serbian Ceramic Society Conference*, 2014, Belgrade, Serbian Academy of Sciences and Arts, Serbia, 2014., p. 123.
- VI 3.** Zdenka Stanojević Šimšić, Dragana Živković, Tamara Holjevac Grgurić, Ana Kostov, Dragan Manasijević, Ivana Marković, Miroslav Gojić, Radiša Todorović, Strukturna analiza trojnih Cu-Al-Ag leguura sa efektom pamćenja oblika, Šesti simpozijum o termodinamici i faznim dijagramima sa međunarodnim učešćem, Borsko jezero, 19. Oktobar 2013, p.10.

Prilog 1.

Izjava o autorstvu

Potpisani-a Zdenka S. Stanojević Šimšić

broj indeksa /

Izjavljujem

da je doktorska disertacija pod naslovom

Ispitivanje faznih ravnoteža I termodinamička analiza legura sa efektom pamćenja
oblika u sistemima Cu-Al-Ag I Cu-Al-Au

- rezultat sopstvenog istraživačkog rada,
- da predložena disertacija u celini ni u delovima nije bila predložena za dobijanje bilo koje diplome prema studijskim programima drugih visokoškolskih ustanova,
- da su rezultati korektno navedeni i
- da nisam kršio/la autorska prava i koristio intelektualnu svojinu drugih lica.

Potpis doktoranda

U Boru, __12.02__2016.____



Prilog 2.

Izjava o istovetnosti štampane i elektronske verzije doktorskog rada

Ime i prezime autora ___Zdenka S. Stanojević Šimšić_____

Broj indeksa ___/_____

Studijski program ___Metalurško inženjerstvo_____

Naslov rada ___Ispitivanje faznih ravnoteža i termodinamička analiza legura sa
efektom pamćenja oblika u sistemima Cu-Al-Ag i Cu-Al-Au

Mentor _____ prof. dr Dragana Živković _____

Potpisani/a _____Zdenka S. Stanojević Šimšić_____

Izjavljujem da je štampana verzija mog doktorskog rada istovetna elektronskoj verziji koju sam predao/la za objavljivanje na portalu **Digitalnog repozitorijuma Univerziteta u Beogradu.**

Dozvoljavam da se objave moji lični podaci vezani za dobijanje akademskog zvanja doktora nauka, kao što su ime i prezime, godina i mesto rođenja i datum odbrane rada.

Ovi lični podaci mogu se objaviti na mrežnim stranicama digitalne biblioteke, u elektronskom katalogu i u publikacijama Univerziteta u Beogradu.

Potpis doktoranda

U Boru, _12.02____.2016.____



Prilog 3.

Izjava o korišćenju

Ovlašćujem Univerzitetsku biblioteku „Svetozar Marković“ da u Digitalni repozitorijum Univerziteta u Beogradu unese moju doktorsku disertaciju pod naslovom:

Modelovanje procesa proizvodnje paladijumskih katalizatora u cilju definisanja optimalnih mehaničkih karakteristika

koja je moje autorsko delo.

Disertaciju sa svim priložima predao/la sam u elektronskom formatu pogodnom za trajno arhiviranje.

Moju doktorsku disertaciju pohranjenu u Digitalni repozitorijum Univerziteta u Beogradu mogu da koriste svi koji poštuju odredbe sadržane u odabranom tipu licence Kreativne zajednice (Creative Commons) za koju sam se odlučio/la.

1. Autorstvo

2. Autorstvo - nekomercijalno

3. Autorstvo – nekomercijalno – bez prerade

4. Autorstvo – nekomercijalno – deliti pod istim uslovima

5. Autorstvo – bez prerade

6. Autorstvo – deliti pod istim uslovima

(Molimo da zaokružite samo jednu od šest ponuđenih licenci, kratak opis licenci dat je na poleđini lista).

Potpis doktoranda

U Boru, _12.02_ 2016. ____



1. Autorstvo - Dozvoljavate umnožavanje, distribuciju i javno saopštavanje dela, i prerade, ako se navede ime autora na način određen od strane autora ili davaoca licence, čak i u komercijalne svrhe. Ovo je najslobodnija od svih licenci.
2. Autorstvo – nekomercijalno. Dozvoljavate umnožavanje, distribuciju i javno saopštavanje dela, i prerade, ako se navede ime autora na način određen od strane autora ili davaoca licence. Ova licenca ne dozvoljava komercijalnu upotrebu dela.
3. Autorstvo - nekomercijalno – bez prerade. Dozvoljavate umnožavanje, distribuciju i javno saopštavanje dela, bez promena, preoblikovanja ili upotrebe dela u svom delu, ako se navede ime autora na način određen od strane autora ili davaoca licence. Ova licenca ne dozvoljava komercijalnu upotrebu dela. U odnosu na sve ostale licence, ovom licencom se ograničava najveći obim prava korišćenja dela.
4. Autorstvo - nekomercijalno – deliti pod istim uslovima. Dozvoljavate umnožavanje, distribuciju i javno saopštavanje dela, i prerade, ako se navede ime autora na način određen od strane autora ili davaoca licence i ako se prerada distribuira pod istom ili sličnom licencom. Ova licenca ne dozvoljava komercijalnu upotrebu dela i prerada.
5. Autorstvo – bez prerade. Dozvoljavate umnožavanje, distribuciju i javno saopštavanje dela, bez promena, preoblikovanja ili upotrebe dela u svom delu, ako se navede ime autora na način određen od strane autora ili davaoca licence. Ova licenca dozvoljava komercijalnu upotrebu dela.
6. Autorstvo - deliti pod istim uslovima. Dozvoljavate umnožavanje, distribuciju i javno saopštavanje dela, i prerade, ako se navede ime autora na način određen od strane autora ili davaoca licence i ako se prerada distribuira pod istom ili sličnom licencom. Ova licenca dozvoljava komercijalnu upotrebu dela i prerada. Slična je softverskim licencama, odnosno licencama otvorenog koda.