ZAZNAVANJE TEMPERATURE FAZNIH TRANSFORMACIJ ZLITIN S SPOMINOM OBLIK Z MERJENJEM ELEKTRIČNE UPORNOSTI

Področje: **ELEKTROTEHNIKA**

Vrsta naloge: **Raziskovalna naloga**

Dijaka**:**

Voranc Grahek, 3. C

Drejc Oblak, 3. C

Mentor: **dr. Sonja Kitak, prof. fizike**

2022

Gimnazija Jožeta Plečnika Ljubljana

Kazalo

Povzetek……4

1. Uvod……..5

2. Uporabljene metode in instrumenti……6

2.1 Naprava za detekcijo mikrostrukturnih sprememb v kovinskih materiali..6

2.2 SEM mikroskop……8

3. Delo in meritve……9

4. Zaključek……12

5. Viri……13

Kazalo prilog

Slika 1 - Štiritočkovna metoda merjenja električne upornosti 6
Slika 2 - Naprava za detekcijo mikrostrukturnih sprememb z meritvami električne upornosti; a) posnetek merilnega sistema in b) shema merilnega sistema. 7
Slika 3 - Štiri točkovna merilna celica s Pt kontakti 8
Slika 4 - Vrstični elektronski mikroskop Thermo Fisher Scientific Quattro S 9
Slika 5 - Naprava za hitro strjevanje na vrtečem se koluti 11
Slika 6 - Brizganje taline na površino vrtečega se koluta (levo) in hitro strjeni trakovi zlitine (desno) 11
Slika 7 - SEM posnetek mikrostrukture hitro strjene zlitine Cu-Al-Mn (martenzit) 12

Kazalo tabel

Tabela 1 - Začetki in konci avstenitnih in martenzitnih transformacij 15

Kazalo grafov

Graf 1 - Upornost in njen odvod po temperaturi v odvisnosti od temperature med segrevanjem in ohlajanjem zlitine s spominom oblike (Cu – Al- Mn) 13
Graf 2 - Upornost in njen odvod po temperaturi v odvisnosti od temperature med segrevanjem zlitine s spominom oblike 14
Graf 3 - Upornost in njen odvod po temperaturi v odvisnosti od temperature med ohlajanjem zlitine s spominom oblike 14
Graf 4 - Dvosmerni oblikovni spomin 16

Povzetek

Z razvojem tehnologije narašča povpraševanje po »pametnih« materialih in sistemih s prilagodljivimi funkcijami. Mednje spadajo tudi zlitine s spominom oblike, saj te zlitine lahko uporabljamo kot senzorje, aktuatorje, mikrokrmilnike itd. Zlitine na osnovi bakra in železa, kot so Fe-Mn-Si, Cu-Al-Ni ter Cu-Al-Mn so cenejše in komercialno bolj dostopne kot zlitine s spominom oblike na osnovi Ni-Ti, zato je njihova uporaba in razvoj v porastu. Pogoj za učinek spomina oblike zlitine Cu-Al-Mn je kristalografsko reverzibilna martenzitno-avstenitna transformacija, ki se sproži s spremembo temperature, napetosti ali magnetnega polja.

V delu smo merili spremembo električne upornosti med segrevanjem in ohlajanjem vzorcev zlitine s spominom oblike, ter določili temperature faznih transformacij: As– temperatura začetka avstenitne transformacije, A_f – temperatura konca avstenitne transformacije, M_s – temperatura začetka martenzitne transformacije in M_f – temperatura konca martenzitne transformacije.

Vzorce smo izdelali po metodi prostega strjevanja na vrtečem se valju. Karakterizacijo mikrostrukture smo opravili na. Meritve električne upornosti smo naredili na napravi za detekcijo mikrostrukturnih sprememb v kovinski materialih.

KLJUČNE BESEDE: avstenitna transformacija, martenzitna transformacija, električna upornost, zlitine s spominom oblik, fizika, elektrika in magnetizem

1. Uvod

Z razvojem tehnologije narašča povpraševanje po »pametnih« materialih in sistemih s prilagodljivimi funkcijami. Prvi pojav zlitin s spominom oblike se v zgodovini prvič pojavijo že v 50-ih letih prejšnjega stoletja. Kot prva se pojavi zlitina Ni-Ti, imenovana nitinol, ki je do danes še vedno najbolj uporabljena zlitina. Zanimanje zanje se je povečalo zaradi dobrih mehanskih lastnosti, odpornosti proti koroziji, odpornosti na utrujenost in mnogih drugih lastnosti kot je oblikovni spomin. V vsakdanjem življenju jih najdemo v žicah ortodontskega aparata, okvirih očal in mehanskih delih avtomobilov in industrijskih strojev.

2. Uporabljene metode in instrumenti

2.1 Meritve električne upornosti

Fizikalne osnove

Električna upornost je strukturno občutljiva lastnost kovinskih materialov. Odvisna je od specifične upornosti in geometrije prevodnika:

$$R = \rho \frac{l}{S}$$

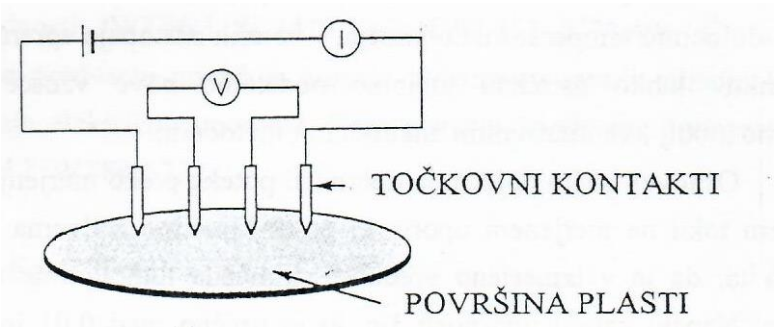
Kjer je ***l*** dolžina in ***S*** presek vodnika in ρ specifična električna upornost. Po Matthiessenu je skupna specifična e lektrična upornost vsota deležev zaradi toplotnega nihanja atomov (ρ_T), zaradi tujih atomov (ρ_{TA}), zaradi napak v kristalni mreži (ρ_{NK}) in sipanja na fononih (ρ_F), torej:

$$\rho = \rho_T + \rho_{TA} + \rho_{NK} + \rho_F$$

Električno upornost določamo preko merjenja padca napetosti pri znanem toku:

$$R = \frac{U}{I}$$

Za meritve upornosti se pogosto uporabilja štiritočkovna metoda (slika 1) z enosmernim tokovnim virom. Slaba stran enosmernega vzbujevalnega toka je v vplivu generiranih termonapetosti na izmerjen padec napetosti, kar vpliva na zaznavanje majhnih sprememb upornosti. Temu vplivu se izognemo tako, da smo meritve izvedli s spremenljivo polariteto vzbujevalnega toka.



Slika 1 - Štiritočkovna metoda merjenja električne upornosti

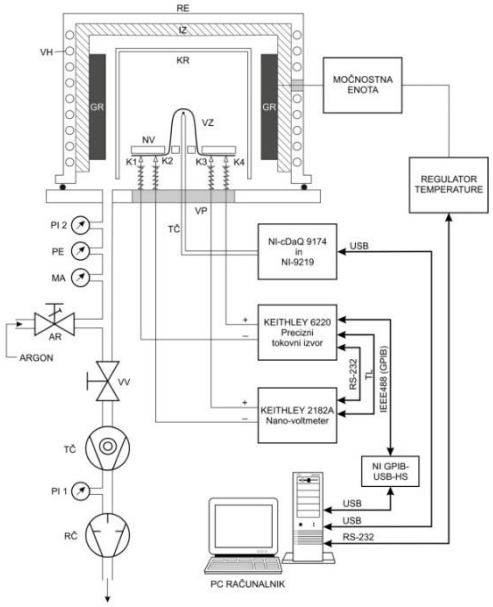
Štiritočkovna metoda se lahko uporablja tudi med segrevanjem vzorcev. Merjenje električne upornosti v odvisnosti od temperature omogoča študij toplotno aktiviranih procesov pri različnih električno prevodnih materialih. Tako lahko zaznamo in sledimo reakcijam med različnim faznim transformacijam in drugimi toplotno aktiviranimi s reakcijami.

Merilni sistem

Merilnini sistem je prikazana na sliki 2. Sestavljajo ga naslednje komponente:

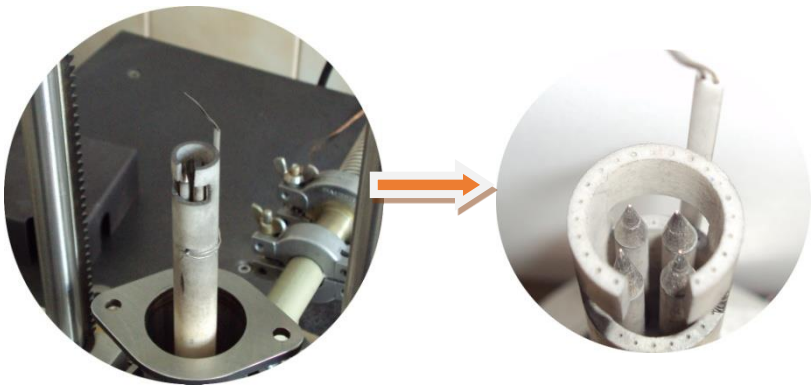
- Visoko vakuumski sistem.
- Sistem za uvajanje argona.
- Močnostna krmilna elektronika.
- Regulator temperature.
- Sklop za montažo vzorca z merilnimi kabli.
- Sistem za meritev temperature vzorca.
- Elektronska merilna oprema.

- PC računalnik s programsko opremo.



Slika 2 - Naprava za detekcijo mikrostrukturnih sprememb z meritvami električne upornosti; a) posnetek merilnega sistema in b) shema merilnega sistema.

Segrevanje vzorcev je potekalo v cevni peči v argonu. Termočlen tipa S (Pt-Pt10 mas. % Rh) je bil pritrjen na vzorcu. Temperaturo peči je s tiristorjem uravnaval PID regulator. Vzorec v obliki traku montiramo na poseben keramični nosilec NV (slika 2b). Merjenje električne upornosti med segrevanjem zlitine s spominom oblike smo omogočili s posebno izvedbo kontaktov (slika 3).



Slika 3 - Štiri točkovna merilna celica s Pt kontakti

Za meritve izredno majhnih upornosti smo uporabili precizna instrumenta: Keithley Precision Current Source 6220 in Keithley Nanovoltmeter 2182A. Programska oprema iz PC računalnika pa krmili instrumenta in zajema podatke. Enosmerni merilni tokovi, ki smo jih uporabili pri meritvah so zaradi nevarnosti segrevanja vzorca majhni reda 10mA. Temu primerno majhna je tudi napetost na vzorcu, ki jo zaznavamo z občutljivim nano-voltmetrom.

V sklopu merilnega sistema se nahaja tudi računalnik z ustrezno programsko opremo (slika 1a), ki je razvita s pomočjo profesionalnega razvojnega orodja LabVIEW firme National Instruments. Programska oprema omogoča krmiljenje sistema, avtomatizirano izvajanje celotne meritve, spreminjanje in nastavljanje merilnih parametrov, prikaz merilnih rezultatov v obliki grafov. obdelavo podatkov in shranjevanje celotne meritve na trdi disk za potrebe kasnejših analiz.

2.2 Vrstični elektronski mikroskop

Mikrostrukturno karakterizacijo Cu-Al-Mn hitrostrjene zlitine s spominom oblike smo izvedli z vrstičnim elektronskim mikroskopom FEG-SEM Thermo Fisher Scientific Quattro S (slika 4). FEG-SEM je instrument, ki

omogoča opazovanje in preučevanje površine, karakterizacijo mikrostrukture ter kemično mikroanalizo materialov. Mikroskop je sestavljen iz:

- elektromagnetnih leč in odklonskih tuljav,
- vakuumske komore (kjer se med merjenjem nahaja vzorec zlitine)
- izvora elektronov
- detektorjev

Slika 4 - Vrstični elektronski mikroskop Thermo Fisher Scientific Quattro S

Thermo Fisher Scientific Quattro S je vrstični elektronski mikroskop na poljsko emisijo (FEG SEM). Omogoča delovanje v treh vakuumskih načinih in sicer v visokem vakuumu ($< 6 \cdot 10^{-4}$ Pa), nizkem vakuumu (do 200 Pa) in v ESEM načinu (do 2000 Pa za vodo oz. 4000 Pa za N_2). Za

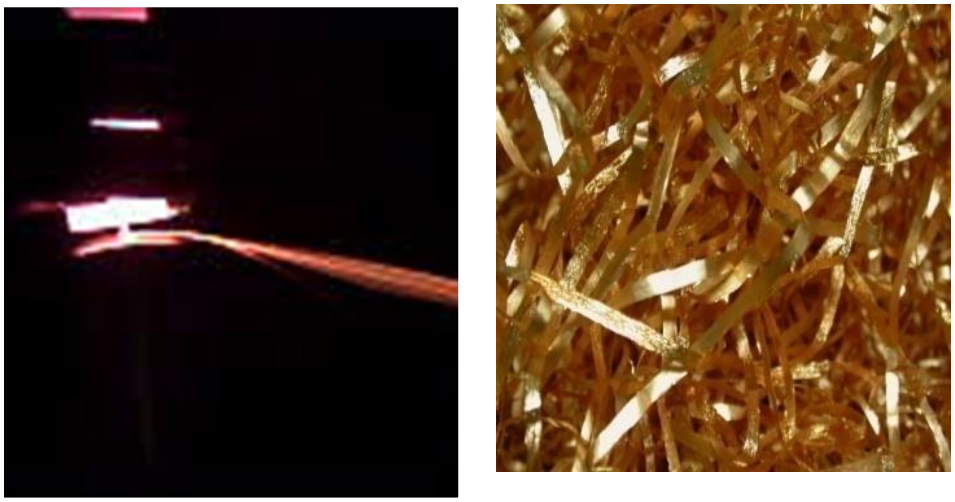
slikanje vzorcev je FEG SEM Quattro S opremljen z detektorji sekundarnih (SE), povratno sipanih (PSE) in presevnih elektronov (STEM). Le-ta združuje principe, ki se uporabljajo v presevnih (TEM) in vrstičnih elektronskih mikroskopih (SEM). Ločljivost v visokem vakuumskem načinu znaša 0,8 nm (STEM), 1,0 nm (SE) oz. 2,5 nm (PSE), v ESEM načinu pa 1,3 nm (SE) oz. 2,5 nm (PSE). Za analizo kemijske sestave je vgrajen EDXS SDD detektor nove generacije Ultim® Max s površino 65 mm^2

3. Delo in meritve

Izdelava hitro strjene zlitine s spominom oblike

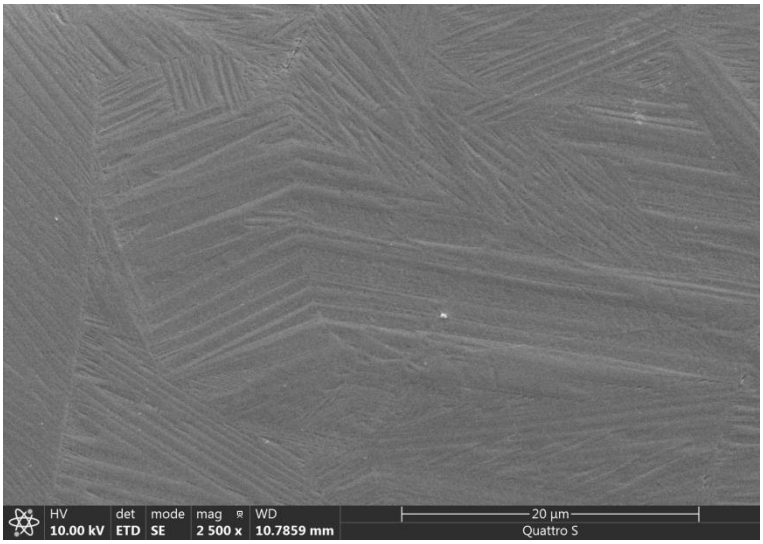
Namen naloge je bil izdelati hitro strjeni zlitino s spominom oblike sestave Cu-Al 10,0 mas.% -Mn 7,0 mas.% in določiti temperature faznih transformacij: As – temperatura začetka avstenitne transformacije, Af – temperatura konca avstenitne transformacije, Ms – temperatura začetka martenzitne transformacije in Mf – temperatura konca martenzitne transformacije. Trakove zlitine s spominom oblike smo izdelali na napravi za hitro strjevanje na vrtečem se kolutu (slika 5). Zlitino v obliki valja smo indukcijsko pretalili v grafitnem loncu v argonu in brizgali skozi šobo premera 2 mm na površino koluta (Slika 6), ki se je vrtel s hitrostjo 12 m/s. Rezultat hitrega strjevanja na vrtečem se kolutu so bili trakovi zlitine širine 10 mm in debeline 0,2 mm (Slika 6).

Slika 5 - Naprava za hitro strjevanje na vrtečem se koluti



Slika 6 - Brizganje taline na površino vrtečega se koluta (levo) in hitro strjeni trakovi zlitine (desno).

Pogoj za učinek spomina oblike kristalografsko reverzibilna martenzitno – avstenitna transformacija To pomeni, da mora biti mikrostruktura hitro strjenih trakov zlitine Cu-Al-Mn martenzitna. Na sliki 7 je prikazan SEM posnetek mikrostrukture trakov zlitine. Iz posnetka vidimo, da je mikrostrukturna martenzit.

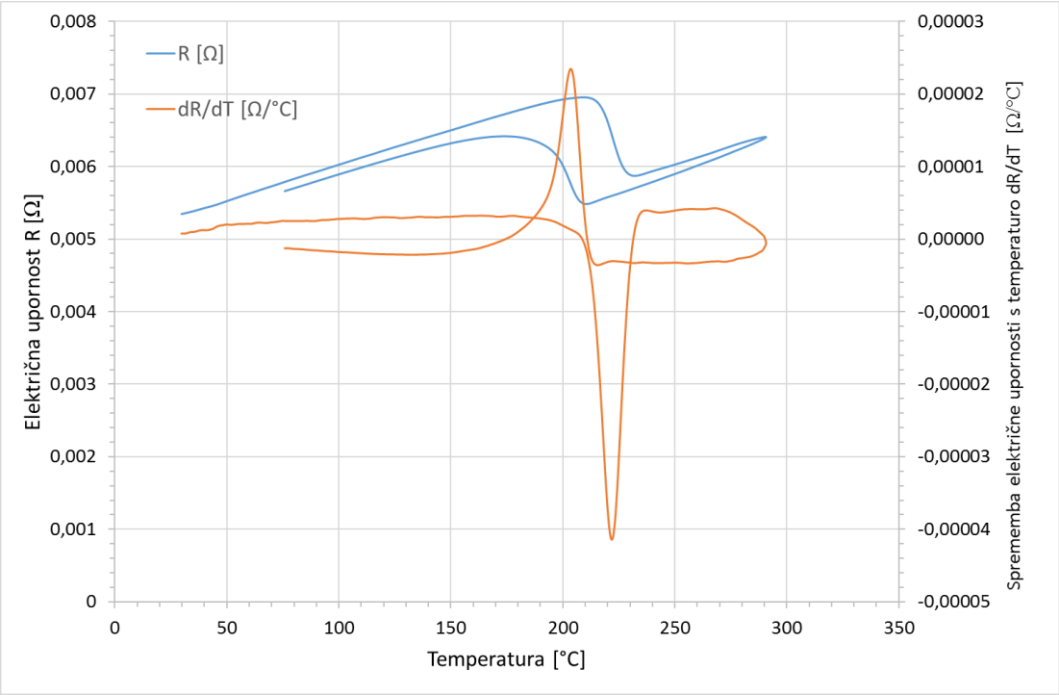


Slika 7 - SEM posnetek mikrostrukture hitro strjene zlitine Cu-Al-Mn (martenzit)

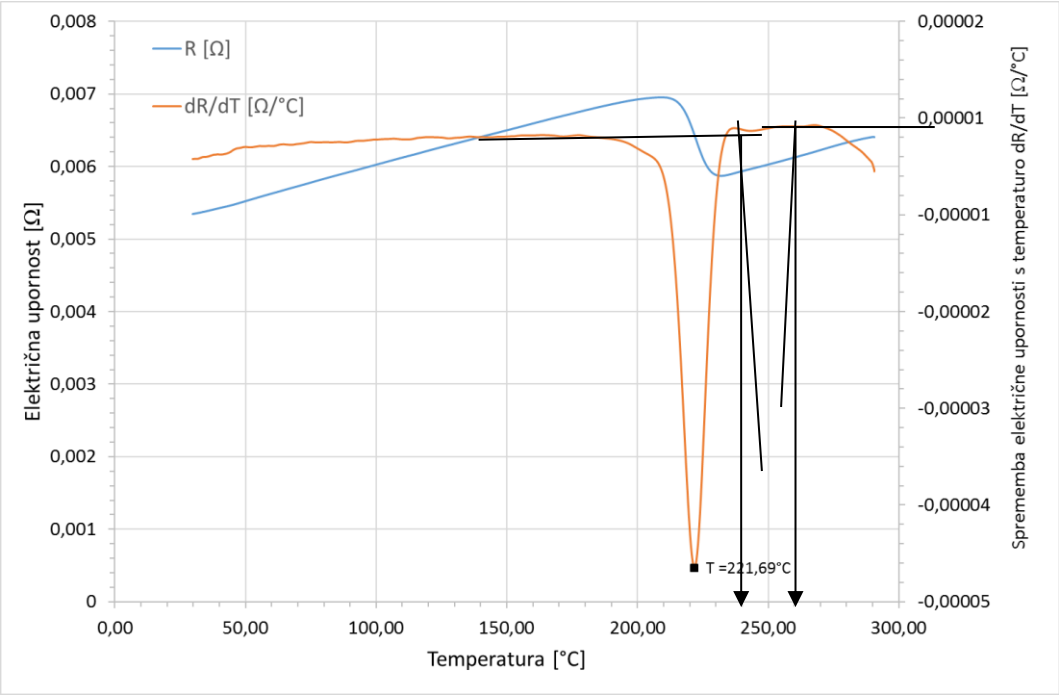
Temperature faznih transformacij in prikaz rezultatov meritev električne upornosti

Odvisnost električne upornosti od temperature med segrevanjem in ohlajanjem s hitrostjo 3 °C/min je prikazana na sliki 8. Upornost se s segrevanjem vzorca povečuje nato pa pri določeni temperaturi pade. Linearno naraščanje je povezano s temperaturnim koeficientom upornosti. Nagel padec upornosti je povezan s transformacijo martenzita v avstenit. Padcu upornosti ponovno sledi linearno naraščanje upornosti. Pri ohlajanju upornost pada, nato naraste in od zopet upade. Naraščanje upornosti pripisujemo fazni transformaciji avstenita v martenzit. Temperaturna območja, kjer začne med segrevanjem upornost upadati in ohlajanjem strmo naraščati, so dobro vidna na krivuljah odvoda upornosti po temperaturi. Na sliki 9 je prikazana električne upornost in njen temperaturni odvod v odvisnosti od temperature med segrevanjem. Na

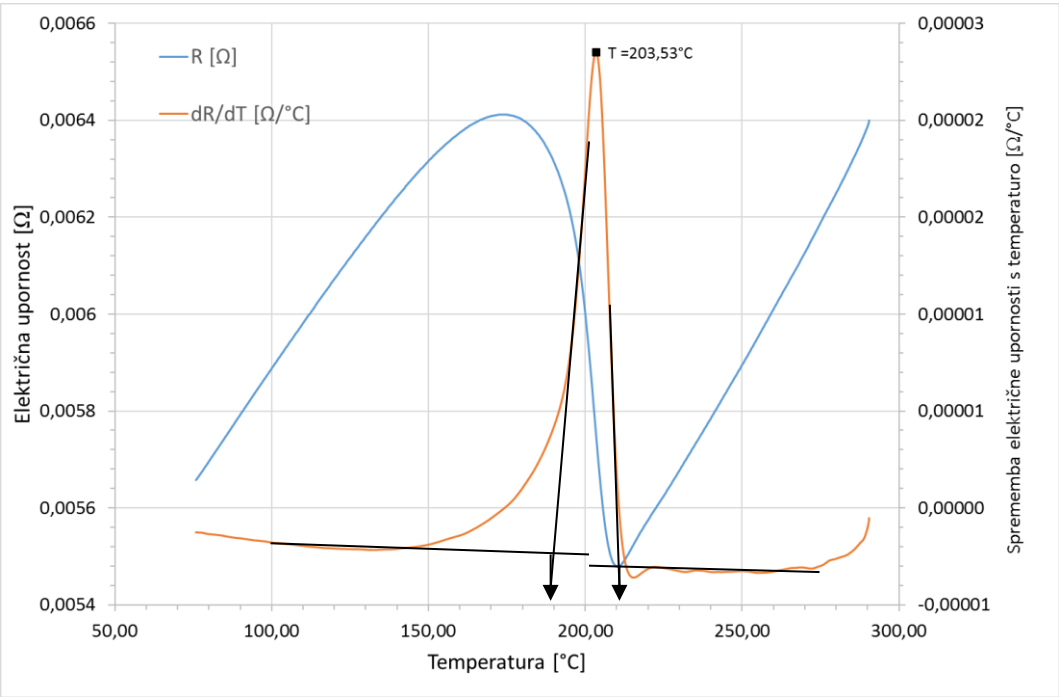
grafu 3 pa je prikazana odvisnost električne upornost in odvoda upornosti po temperaturi od temperature.



Graf 1 - Upornost in njen odvod po temperaturi v odvisnosti od temperature med segrevanjem in ohlajanjem zlitine s spominom oblike (Cu – Al- Mn)



Graf 2 - Upornost in njen odvod po temperaturi v odvisnosti od temperature med segrevanjem zlitine s spominom oblike



Graf 3 - Upornost in njen odvod po temperaturi v odvisnosti od temperature med ohlajanjem zlitine s spominom oblike

Iz krivulj odvisnosti odvoda upornosti po temperaturi od temperature smo s tangentno metodo določili temperature transformacije martenzita v avstenit (A_s –začetek in A_f-konec) in transformacije avstenita v martenzit (M_s-začetek in M_f-konec) (slika 9 in 10). V tabeli 1 so podane temperature faznih transformacij.

Tabela 1 - Začetki in konci avstenitnih in martenzitnih transformacij

Vzorec	Temperatura (° C)			
	A_s	A_f	M_s	M_f
Cu-Al-Mn	210	232	211	188

Začetek transformacije martenzita v avstenit je pri 210 °C in konec pri 232 °C. Obraten proces tj transformacija avstenita v martenzit se začne pri 211 °C in konča pri 192 °C.

Avstenitna struktura je stabilna pri visoki temperaturi, martenzitna struktura pa je stabilna pri nižjih temperaturah. Ko se zlitina s spominom oblike segreje, se začne transformacija iz martenzitne v avstenitno fazo. Temperaturi začetka in konca transformacije sta pri segrevanju As (avstenit start) in Af (avstenit finish). Ko se zlitina s spominom oblike segreje nad As, se začne transformacija v avstenitno strukturo, to je, da se vrne v prvotno obliko. Med postopkom ohlajanja se transformacija obrne, torej se material vrača v martenzitno strukturo pri temperaturi Ms (martenzit start), in je končana, ko doseže temperaturo Mf (martenzit finish). S transformacijo martenzita v avstenit in avstenita v martenzit pa je povezan učinek spomina oblike kot je prikazano na sliki 11.

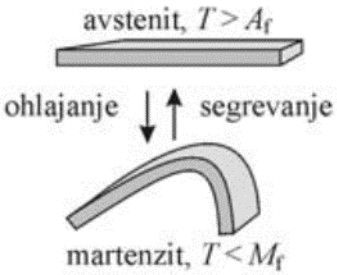
Graf 4 - Dvosmerni oblikovni spomin

4. Zaključek

Za določanje značilnih temperatur martenzitno-avstenitne transformacije se najpogosteje uporablja diferenčna vrstična kalorimetrija. Toplotno vzbujene difuzijske procese lahko zaznamo tudi z merjenjem električne upornosti. Ali lahko zaznamo tudi brezdifuzijske procese, kot je martenzitno-avstenitna reverzibilna transformacija?

Namen naloge z naslovom »Zaznavanje temperature faznih transformacij zlitin s spominom oblik z merjenjem električne upornosti« je bil izdelava hitro strjene zlitine s spominom oblike. Osrednji del naloge pa je bil določiti temperature faznih transformacij s sprotnimi meritvami električne upornosti. Na podlagi rezultatov lahko podamo naslednje zaključke:

- Mikrostruktura hitro strjene zlitine s spominom oblike sestave Cu – Al 10 mas.% -Mn 6 mas.% je martenzitna.
- Meritve so pokazale, da je sprotno merjenje upornosti uporabna metoda za določanje temperatur martenzitno-avstenitne in avstenitno martenzitne transformacije.
- Analiza krivulje odvisnosti odvoda upornosti po temperaturi od temperature kaže, da je po izdelavi trakov zlitine pri



segrevanju potekla transformacija martenzita v avstenit v intervalu od 210 °C (A_s) do 232 °C (A_f) z minimumom na krivulji odvoda upornosti po temperaturi pri 221 °C (A_p).

- Pri ohlajanju je potekla transformacija med 211 °C (M_s) in 188 °C (M_f), z maksimumom na krivulji odvoda upornosti po temperaturi pri 203 °C (Mp). Razlika med A_p in M_p znaša 18 °C.

Meniva, da izdelava naloge ni bila najmanjši zalogaj, saj sva vstopila v čisto novo okolje in se zagnala v tematiko, o kateri nisva imela poglobljenega predhodnega znanja.

Foto: Teja Žižek

Zahvala

Rada bi se zahvalila najnima mentorjema: prof. dr. Sonji Kitak ter prof. dr. Milanu Bizjaku zato, ker sta nama omogočila raziskovanje in merjenje na Naravoslovnotehniški fakulteti, Oddelku za materiale in metalurgijo. Zahvaljujeva se tudi, ker sta nama razširila obzorje in obogatila znanje fizike .

5. Viri

[1] prof. M. Bizjak: Inštitut za kovinske materiale in tehnologije, 2022

[2] Ootsuka K., Shimizu K., Suzuki Yu. Zlitine s spominom na obliko: Trans. z jap. / Ed. H. Funakubo. M., Metalurgija. 1990.224 s.

[3] spletna stran: https://www.nipponsteel.com/en/product/railway-automotive-machinery-parts/list/19.html

[4] Superelastične zlitine s spominom na obliko v znanosti, tehnologiji in medicini. Referenčna in bibliografska izdaja. / S. A. Muslov, V.A. Andreev, A.B. Bondarev, P. Yu. Suhočev. M.

[5] Otsuka K, Wayman CM. Shape Memory Materials. Reprint. Illustrated ed. London, UK: Cambridge University Press; 1999

[6] spletna stran: https://sl.glosbe.com/en/sl/shape-memory%20alloy

[7] Funakubo, Hiroyasu: Shape memory alloys, Gordon and Breach Science Publishers, 1986