

**SVEUČILIŠTE U ZAGREBU METALURŠKI FAKULTET**

**KOLEGIJ TERMODINAMIKA MATERIJALA**

**EKSPERIMENTALNE TEHNIKE U TERMODINAMICI MATERIJALA**

**Nastavni materijali**

**Doc. dr. sc. Tamara Holjevac Grgurić**  
**Nositelj kolegija**

# SADRŽAJ

1.	Uvod	1
2.	Termodinamičko modeliranje	2
2.1.	Primjena CALPHAD metode	11
3.	Ekperimentalne tehnike	18
3.1.	Tehnike toplinske analize	18
3.1.1.	Diferencijalna pretražna kalorimetrija	19
3.1.1.1.	Kompenzacijski diferencijalni pretražni kalorimetar	20
3.1.1.2.	DSC analizator s toplinskim tokom	21
3.1.1.3.	Visokorezolucijski DSC analizator	24
3.1.2.	Diferencijalna toplinska analiza	24
3.1.3.	Analiza faznih transformacija DSC i DTA analizom	26
3.1.3.1.	Toplinska analiza binarnih sustava	31
3.1.3.2.	Peritektičke transformacije	36
3.1.3.3.	Toplinska analiza ternarnih sustava	39
3.1.3.4.	Izrada faznih dijagrama	43
3.1.3.5.	Toplinska analiza SMA legura	47
3.1.3.6.	Amorfni materijali	51
3.1.3.7.	Određivanje specifičnog toplinskog kapaciteta	52
3.1.4.	Termogravimetrija	53
3.1.5.	Simultana tehnika toplinske analize	56
3.1.6.	Jednostavna toplinska analiza	58
3.1.7.	Drop-kalorimetrija	60
3.1.8.	Oelsenova kalorimetrija	65
3.1.9.	Dilatometrija	70
3.1.10.	Dinamičko-mehanička analiza	74

<b>3.1.10.1.</b>	Primarne i sekundarne viskoelastične funkcije materijala	74
<b>3.1.10.2.</b>	Vremensko-temperaturna superpozicija	78
<b>3.1.11.</b>	Termomehanička analiza	83
<b>3.2.</b>	Tehnike određivanja tlaka pare	85
<b>3.3.</b>	Elektrokemijske tehnike	90
<b>4.</b>	Literatura	92

## 1. UVOD

Za studij materijala jedna je od ključnih stvari poznavanje termodinamike materijala i faznih dijagrama stanja, s obzirom da se tek poznavanjem uvjeta ravnoteže može opisati bilo koji fenomen ili proces u materijalu. Termodinamika prvenstveno ima za cilj opisati sustave koji se nalaze u ravnoteži, definirati odnose između izmjerenih svojstva te odrediti stupanj odvijanja reakcija kako bi se postiglo ravnotežno stanje. Termodinamika neravnotežnih stanja promatra promjene odnosno procese u vremenu koji se odvijaju do uspostavljanja ravnotežnog stanja. W. Gibbs postavio je temelje statističke termodinamike, koja polazeći od zrnate građe tvari reproducira termodinamičke zakone pomoću matematičke jednadžbe. Za proučavanje kemijskih reakcija neophodno je poznavati osnovne termodinamičke veličine: tlak, temperaturu, rad, unutrašnju energiju itd. Također je neophodno poznavati i veze između pojedinih termodinamičkih veličina, a osnovne principe daju upravo termodinamički zakoni.

Fazni dijagram materijala predstavlja grafički prikaz termodinamičkih varijabli kada se sustav nalazi u ravnoteži. On ne daje samo ovisnost promjene sastava materijala s temperaturom, već može dati uvid u veći broj drugih podataka, npr. ukupni tlak, parcijalne tlakove itd. Posljednjih godina, razvoj kompjutera omogućio je simultanu optimizaciju termodinamičkih i ravnotežnih podataka, što je pružilo mogućnost predviđanja velikog broja binarnih i ternarnih faznih dijagrama. Eksperimentalne tehnike analize materijala omogućuju dobivanje osnovnih termodinamičkih parametara neophodnih u primjeni materijala, kao i za optimiranje termodinamičkih predviđanja.

## 2. TERMODINAMIČKO MODELIRANJE

Termodinamičko modeliranje i određivanje faznih dijagrama ključno je za dizajn i razvoj metalnih materijala, njihovo procesiranje te primjenu. Osnovni cilj metalurškog inženjerstva je sposobnost kontrole konačnih kemijskih, fizikalnih i mehaničkih svojstava metalnih materijala, što je moguće jedino uz potpuno razumijevanje korelacije između sastava legure, procesnih parametara, mikrostrukture te primjenskih svojstava [1-3].

Većina legura podliježe heterogenim reakcijama ili faznim transformacijama tijekom pripreme materijala ili njegove primjene. Upravo stoga, neophodno je poznavanje termodinamičkih parametara i faznih dijagrama koji opisuju stanje materijala kao funkciju temperature, tlaka i sastava komponenata. Termodinamičkim modeliranjem pomoću CALPHAD metode (CALculation of PHase Diagrams) moguće je kreirati termodinamičke modele pogodne za opis metalnih sustava te za predviđanje faznih dijagrama [4-6].

Većina faznih dijagrama binarnih legura do sada je već istražena i definirana, no izazov predstavlja određivanje faznih dijagrama ternarnih i višekomponentnih sustava, što je ponekad otežano nedostatkom relevantnih eksperimentalnih podataka. S obzirom da je određivanje faznih dijagrama eksperimentalnim mjerenjima dugotrajno i nije jeftino, sve se intenzivnije primjenjuje termodinamičko predviđanje kako bi se identificirala područja sastava legura i temperaturna područja u kojem je najbolje provesti eksperimentalna mjerenja za određenu višekomponentnu leguru, kako bi se osiguralo dobivanje maksimalnog broja termodinamičkih podataka u što kraćem vremenu.

Proučavanjem termodinamike i fazne ravnoteže u materijalima intenzivno se bavio Gibbs već početkom XX st. [7], a kasnije su mnogi autori značajno doprinjeli razvoju novih termodinamičkih modela, primjerice Van Laar [8], Hildebrand [9], Meijering [10], Kikuchi [11], itd. Kaufman i Bernstein 1970. godine dali su prikaz programa za kalkulaciju binarnih i ternarnih faznih dijagrama te oformili grupu istraživača koja se bavi termodinamičkim istraživanjima materijala, i tako utemeljili CALPHAD [12].

CALPHAD metoda temelji se na principu minimizacije slobodne Gibbsove energije i u tom smislu svaka se faza opisuje odgovarajućim modelom koji sadrži relativno mali broj varijabli. Termodinamički koeficijenti optimiraju se pomoću eksperimentalnih podataka, tj. temperature faznih transformacija, topljivosti, specifičnog toplinskog kapaciteta, entalpije, kemijskih potencijala itd. Ova metoda omogućuje predviđanje faznih dijagrama sustava višeg reda na osnovi ekstrapolacije termodinamičkih funkcija kojima su opisani sustavi nižeg reda, primjerice ekstrapolacija termodinamičkih funkcija ternarnih sustava provodi se na osnovi termodinamičkih funkcija kojima su opisani konstitucijski binarni sustavi [13-15].

Termodinamičko predviđanje faznih dijagrama te kinetičko modeliranje značajno je za predviđanje stabilnosti i sastava pojedinih faza u određenim uvjetima temperature i tlaka, praćenje mehanizma skrućivanja legura, mikromodeliranje, odnosno praćenje difuzijskih procesa itd.

Predviđanje faznog dijagrama višekomponentnog sustava CALPHAD metodom podrazumjeva minimizaciju slobodne Gibbsove energije za određenu temperaturu, tlak i ukupni sastav. Termodinamički opis višekomponentne legure zahtjeva procjenu termodinamičkih funkcija svake faze koja sudjeluje u ravnoteži. Molarna slobodna Gibbsova energija ( $G_m^\phi$ ) svake faze može se izraziti kroz niz doprinosa sljedećim izrazom [5]:

$$G_m^\phi = G_{ref}^\phi + G_{id}^\phi + G_E^\phi + G_p^\phi + G_m^\phi + \dots \quad (1)$$

pri čemu prvi član u jednadžbi (1) predstavlja sumu molarne Gibbsove energije konstituenata  $i$  (elementi, spoj...) faze  $\phi$  relativno prema izabranom referentnom stanju. Drugi član jednadžbe (1) predstavlja doprinos slobodne Gibbsove energije idealnog slučajnog miješanja konstituenata, treći član jednadžbe (1) slobodnu Gibbsovu energiju miješanja, dok posljednji član predstavlja Gibbsovu energiju magnetskih transformacija, Curie temperature ( $T_c$ ) i prosječnog magnetskog momenta po atomu ( $\beta_0$ ).

Prvi član jednadžbe (1)  $G_{ref}^\phi$  dan je izrazom:

$$G_{ref}^\phi = \sum_{i=1}^n x_i {}^0G_i^\phi \quad (2)$$

gdje su:

$x_i$  – udio konstituenata

${}^0G_i^\phi$  - Gibbsova energija konstituenta  $i$  u standardnom stanju (298,15 K)

$n$  – broj konstituenata

a njena ovisnost o temperaturi dana je jednadžbom (3), koja vrijedi za temperature iznad Debayeve temperature [16]:

$$G = a + bT + cT \ln(T) + \sum d_i T^n \quad (3)$$

gdje su:

$a, b, c$  i  $d_n$  - koefijenti

$n$  – cijeli broj.

U slučaju stehiometrijske otopine, doprinos  $G_{ref}^\phi$  izražen je Gibbsovom energijom nastajanja spoja s obzirom na referentno stanje:

$$G_{ref}^\phi = \sum_{i=1}^n x_i {}^0G_i^\phi + G_f \quad (4)$$

gdje su:

$x_i$  - molni udio konstituenta  $i$

${}^0G_i^\phi$  - slobodne Gibbsove energije konstituenta  $i$  u standardnom stanju

$G_f$  - slobodna Gibbsova energija nastajanja spoja.

Slobodna Gibbsova energija idealnog slučajnog miješanja dana je izrazom:

$$G_{id}^\phi = RT \sum_{i=1}^n x_i \ln(x_i) \quad (5)$$

za  $i = 1, 2, \dots, n$  konstituenata sustava

gdje su:

R- opća plinska jednačba

T - temperatura

Slobodna Gibbsova energija miješanja opisuje utjecaj neidealnog miješanja i dan je Muggianovim proširenjem Redlich-Kisterovog formalizma:

$$G_E^\phi = \sum_{\substack{i,j=1 \\ i \neq j}}^n x_i x_j \sum_{z=0}^m {}^zL(x_i - x_j)^z + \sum_{\substack{i,j,k=1 \\ i \neq j \neq k}}^n x_i x_j x_k L_{ijk} \quad (6)$$

$$z = 0, \dots, m$$

gdje je:

${}^zL$  - interakcijski parametar koji opisuje obostrani utjecaj konstituenata  $i$  i  $j$ .

$${}^zL_{i,j} = a_z + b_z T + c_z T \ln T \quad (z = 0, \dots, m)$$

Tekuće faze i neuređene krute faze opisuju se danim modelom.

Kompleksnije faze kao intermetalni spojevi, intersticijske otopine, nestehiometrijske otopine opisuju se kompleksnijim termodinamičkim modelima [17]. Slobodna Gibbsova energija miješanja sređenih binarnih otopina koje odstupaju od stehiometrije dana je jednadžbom (7). Devijacija od stehiometrije nastaje kao posljedica defekata uslijed okupiranja B atoma na A mjestima u rešetci, praznih mjesta itd. Ovaj model koristi se za opisivanje superstrukture kao što je to primjerice CsCl (B2) struktura, koja pokazuje dvije strukture, od kojih je jedna dominantno okupirana s Cs, a druga s Cl atomima [17]. Sredene faze s dvije strukture, koje pokazuju odstupanje od stehiometrije, mogu se opisati slijedećim modelom:

$$\begin{aligned}
 G_E^\phi = & x_A G_A^0 + x_B G_B^0 + RT \left\{ a^1 (y_A^1 \ln y_A^1) + y_B^1 \ln y_B^1 + a^2 (y_A^2 \ln y_A^2 + y_B^2 \ln y_B^2) \right\} \\
 & + y_A^1 y_A^2 G_{AA}^0 + y_A^1 y_B^2 G_{AB}^0 + y_B^1 y_A^2 G_{BA}^0 + y_B^1 y_B^2 G_{BB}^0 \\
 & + y_A^1 y_B^1 y_A^2 \sum_{i=0}^{n2A} G_i^{2A} (y_A^1 - y_B^2)^i + y_A^1 y_B^1 y_B^2 \sum_{i=0}^{n2B} G_i^{2B} (y_A^1 - y_B^1)^i \\
 & + y_A^1 y_A^2 y_B^2 \sum_{i=0}^{n1A} G_i^{1A} (y_A^2 - y_B^2)^i + y_B^1 y_A^2 y_B^2 \sum_{n=1}^{n1B} G_i^{1B} (y_A^2 - y_B^2)^i + y_A^1 y_B^1 y_A^2 y_B^2 G^{np}
 \end{aligned} \tag{7}$$

gdje su:

$y_A^1, y_B^1, y_A^2, y_B^2$  - koncentracije konstituenata (elementi) A i B u rešetci 1 i u rešetci 2  
 $a^1 y_A^1 + a^2 y_A^2 = x_A$  ;  $a^1 y_B^1 + a^2 y_B^2 = x_B$  ;  $y_A^1 + y_B^1 = 1$  ;  $y_A^2 + y_B^2 = 1$   
 $a^1, a^2$  - broj mjesta u jediničnoj kristalnoj ćeliji.

$G_{AA}^0, G_{AB}^0, G_{BA}^0, G_{BB}^0$  su slobodne Gibbsove energije faza koje se formiraju kada je svaka rešetka okupirana jednim konstituentom i bez defekata; realne  $A_a^1, B_a^2$  (atomi A u rešetci 1, atomi B u rešetci 2) i hipotetičke ( $A_a^1, A_a^2, B_a^1, A_a^2, B_a^1 B_a^2$ ).

Termodinamička ravnoteža sustava podrazumjeva jednakost kemijskih potencijala ( $\mu$ ) svih komponenata (n) u svim fazama:

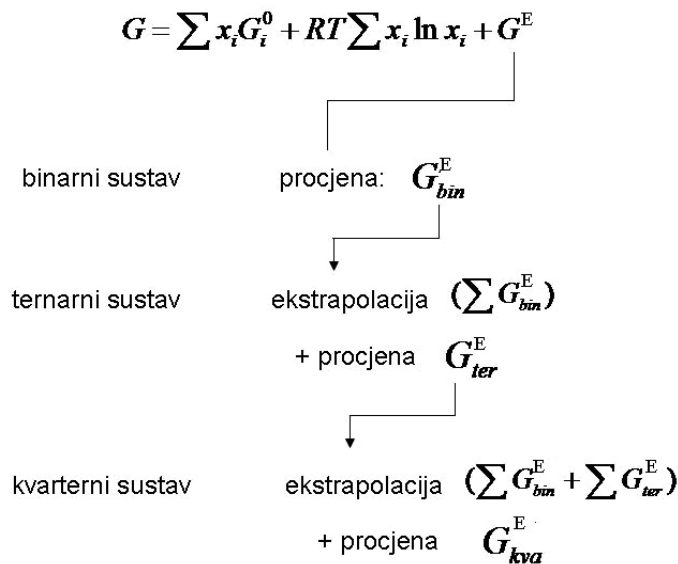
$$\begin{aligned}
 \mu_1^1 = \mu_1^2 = \dots \mu_1^\phi \\
 \mu_2^1 = \mu_2^2 = \dots \mu_2^\phi \\
 \dots \dots \dots \\
 \mu_n^1 = \mu_n^2 = \dots \mu_n^\phi
 \end{aligned} \tag{8}$$



Veza slobodne Gibbsove energije i kemijskog potencijala dana je jednačzbom (9):

$$G = \sum_{i=1}^n \mu_i x_i \quad (9)$$

Termodinamičko modeliranje ternarnih i ostalih višekomponentnih sustava provodi se ekstrapolacijom termodinamičkih podataka binarnih podsustava prema CALPHAD metodologiji danoj na slici 1.



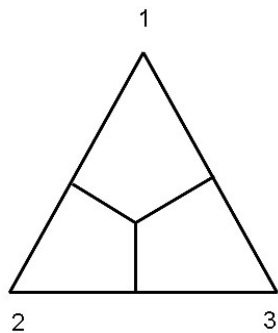
**Slika 1.** CALPHAD metodologija [17]

Termodinamički se u prvom koraku analiziraju eksperimentalni fazni dijagrami i termodinamički podaci za sva tri binarna podsustava s ciljem dobivanja matematičkih funkcija slobodnih Gibbsovih energija binarnih sustava. Zatim se na bazi modela otopine određuje slobodna Gibbsova energija miješanja ternarnih sustava na bazi podataka binarnih sustava te se konačno izrađuje fazni dijagram ternarne legure na osnovi algoritma minimizacijom slobodne Gibbsove energije.

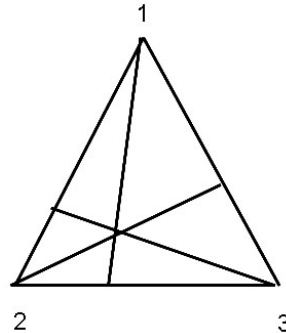
Na temelju podataka dobivenih CALPHAD metodom stvaraju se i termodinamičke baze podataka, što omogućuje brzo i relativno točno definiranje kompleksnih metalnih sustava.

Za ekstrapolaciju podataka binarnih konstituenata na ternarne i višekomponentne legure predloženo je više geometrijskih modela [18]. S obzirom na način odabira termodinamičkih

podataka binarnih legura, razlikuju se dvije skupine geometrijskih modela: simetrični i asimetrični termodinamički modeli (slika 2).

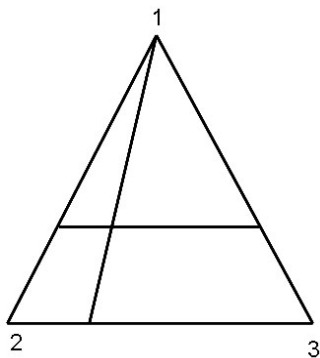


Muggian-ov model

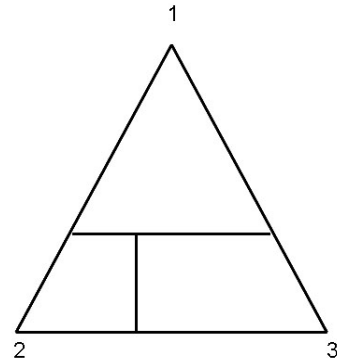


Kohler-ov model

a) simetrični modeli



Toop-ov model



Hillert-ov model

b) asimetrični modeli

**Slika 2.** Shematski prikaz simetričnih i asimetričnih termodinamičkih modela [5]

Simetrični modeli su Kohlerov model, Muggian-Jacobov model i Luck-Chou model, dok u asimetrične modele spadaju Toopov model, Hillertov model i Chou-Liu model [19-21]. Svi ovi modeli mogu se sumirati slijedećim izrazom:

$$\Delta G^E = W_{12}\Delta G_{12}^E + W_{31}\Delta G_{31}^E + W_{23}\Delta G_{23}^E \quad (10)$$

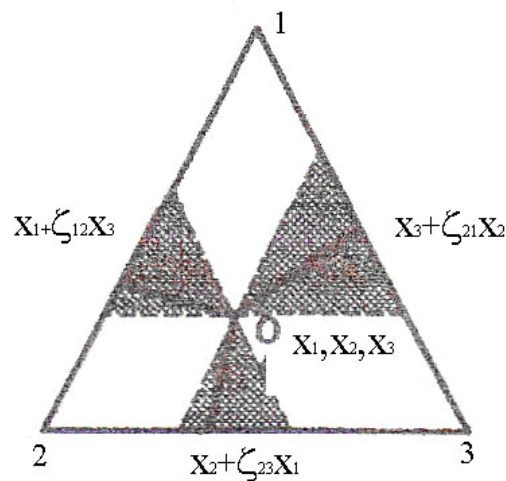
gdje su:

$\Delta G^E, \Delta G_{ij}^E$  promjene ternarne i binarne slobodne Gibbsove energije miješanja, a

$$W_{ij} = \frac{x_i x_j}{X_{i(ij)} X_{j(ij)}} \quad (11)$$

gdje  $x_i, x_j$  predstavljaju molni udio komponenata u ternarnoj leguri, a  $X_{i(ij)}, X_{j(ij)}$  označava se za komponentu  $i$  u binarnom sustavu.

Svi navedeni geometrijski modeli temelje se na stavu da se slobodna Gibbsova energija miješanja ternarnog sustava može izraziti kao kombinacija svih konstitucijskih binarnih sustava uz težinsku vjerojatnost,  $W_{ij}$ . Simetrični i asimetrični modeli polaze od binarnih sustava neovisno o sastavu ternarne legure, što vodi do pogrešaka modela [22]. Chou je predložio tzv. opći model otopine (GSM) koji se razlikuje od prethodno predloženih modela s obzirom na odabir binarnih sustava odgovarajućeg sastava koji su usko vezani uz sastav ternarne legure (slika 3) [5, 23, 24]. Odnos selektiranih binarnih sastava i ternarnog sastava dan je koeficijentom sličnosti ( $\xi$ ).



**Slika 3.** Binarne legure prema GSM model [18]

### Opći model otopine (GSM model)

Osnovna jednačba GSM modela je dana slijedećom jednačbom:

$$G^E = x_1x_2(A_{12}^0 + A_{12}^1(x_1 - x_2) + A_{12}^2(x_1 - x_2)^2) + x_2x_3(A_{23}^0 + A_{23}^1(x_2 - x_3) + A_{23}^2(x_2 - x_3)^2) + x_3x_1(A_{31}^0 + A_{31}^1(x_3 - x_1) + A_{31}^2(x_3 - x_1)^2) + f_{x_1, x_2, x_3} \quad (12)$$

gdje su:

$G^E$  -slobodna Gibbsova energija miješanja

$x_1, x_2, x_3$  – molni udio komponenata u ternarnom sustavu

$A_{ij}^0, A_{ij}^1, A_{ij}^2$  parametri binarnog sustava  $ij$ , neovisni o sastavu već samo o temperaturi, koji se koriste u modelu regularne otopine:

$$G_{ij}^E = x_i x_j (A_{ij}^0 + A_{ij}^1(x_i - x_j) + A_{ij}^2(x_i - x_j)^2 + \dots + A_{ij}^n(x_i - x_j)^2) \quad (13)$$

gdje su:

$x_i, x_j$  - molni udio komponenata u binarnom sustavu

Ternarni interakcijski parametar (f) dan je slijedećom relacijom:

$$f = (2\xi_{12} - 1)\{A_{12}^2((2\xi_{12} - 1)x_3 + 2(x_1 - x_2)) + A_{12}^1\} + (2\xi_{23} - 1)\{A_{23}^2((2\xi_{23} - 1)x_1 + 2(x_2 - x_3)) + A_{23}^1\} + (2\xi_{31} - 1)\{A_{31}^2((2\xi_{31} - 1)x_2 + 2(x_3 - x_1)) + A_{31}^1\} \quad (14)$$

Pri čemu je koeficijent  $\xi$  dan relacijom:

$$\xi_{ij} = \eta_i / (\eta_i + \eta_j) \quad (15)$$

gdje je:

$$\eta_i = \int_{x_i=0}^{x_i=1} (G_{12}^E - G_{13}^E)^2 dX_1 \quad (16)$$

$$\eta_{II} = \int_{X_i=0}^{X_i=1} (G_{21}^E - G_{23}^E)^2 dX_2 \quad (17)$$

$$\eta_{III} = \int_{X_i=0}^{X_i=1} (G_{31}^E - G_{32}^E)^2 dX_3 \quad (18)$$

i

$$X_{1(12)} = x_1 + x_3 \xi_{12} \quad (19)$$

$$X_{2(23)} = x_2 + x_1 \xi_{23} \quad (20)$$

$$X_{3(31)} = x_3 + x_2 \xi_{31} \quad (21)$$

### ***Toopov i Muggianov model***

Za primjenu Toopovog modela (jednadžba 22) vrijednosti za određivanje slobodne Gibbsove energije za dva binarna sustava uzimaju se na asimetričan način prema slici 2, dok se kod Muggianovog modela (jednadžba 23) odabiru na simetričan način.

$$\Delta G^E = \frac{x_2}{1-x_1} \Delta G_{12}^E(x_1; 1-x_1) + \frac{x_3}{1-x_1} \Delta G_{13}^E(x_1; 1-x_1) + (x_2 + x_3) \Delta G_{23}^E\left(\frac{x_2}{x_2+x_3}; \frac{x_3}{x_2+x_3}\right) \quad (22)$$

$$\begin{aligned} \Delta G^E = & \frac{4x_1x_2}{(1+x_1-x_2)(1+x_2-x_1)} \Delta G_{12}^E + \frac{4x_2x_3}{(1+x_2-x_3)(1+x_3-x_2)} \Delta G_{23}^E \\ & + \frac{4x_3x_1}{(1+x_3-x_1)(1+x_1-x_3)} \Delta G_{31}^E \end{aligned} \quad (23)$$

gdje su:

$x_1, x_2, x_3$  su molni udjeli komponenata

Parcijalne vrijednosti slobodne Gibbsove energije miješanja određuju se prema sljedećoj jednadžbi [25, 26]:

$$G_i^E = \Delta G^E + (1 - x_i) \left( \frac{\partial \Delta G^E}{\partial x_i} \right) \quad (24)$$

Na osnovi dobivenih parcijalnih vrijednosti slobodne Gibbsove energije miješanja, određuje se koeficijent aktiviteta:

$$\gamma_i = \exp \left( \frac{G_i^E}{RT} \right) \quad (25)$$

gdje su:

R – opća plinska konstanta

T – temperatura.

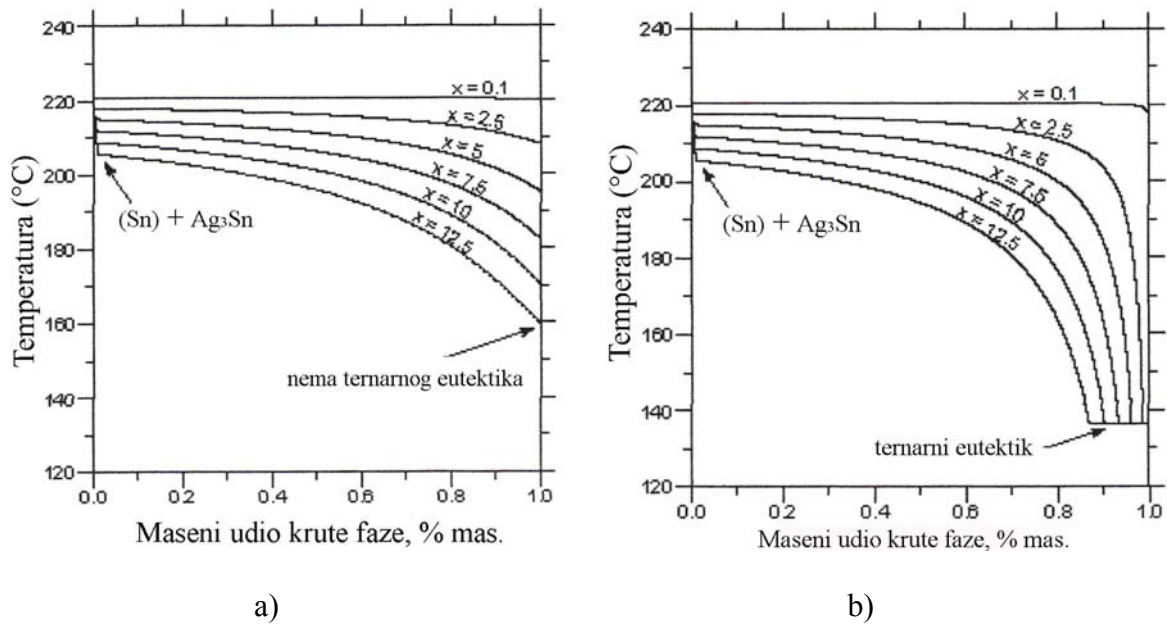
Aktiviteti se određuju prema jednadžbi (26):

$$a_i = x_i \gamma_i \quad (26)$$

### **2.1. Primjena CALPHAD metode**

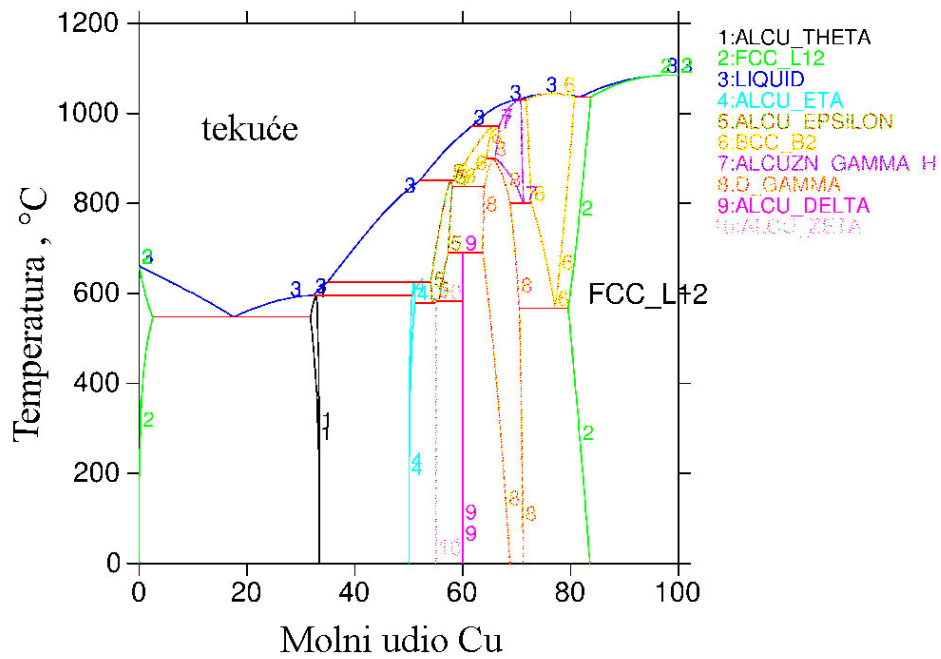
Projekcija faznih ravnoteža binarnih i ternarnih legura te ekstrapolacija višekomponentnih legura CALPHAD metodom, osnova su svih termodinamičkih programa kao što su Thermo-Calc (TCW), PANDAT, ChemSage, Lukas itd. Sučelje programskih paketa omogućuje brzo i jednostavno određivanje faznih ravnoteža na osnovu odabira uvjeta proračuna te poznatog sastava legure. Pri opisivanju komercijalnih legura termodinamičkim programima potrebno je reducirati broj komponenti s kojima se ulazi u proračun kako bi se modeliranje moglo provesti u prihvatljivom vremenskom okviru. Mehanizam skrućivanja legura, Thermo-Calc programom, može se pratiti kroz dvije projekcije: pretpostavku termodinamičke ravnoteže na svim temperaturama tijekom skrućivanja pri čemu se podrazumjeva difuziju unutar tekuće i krute faze, tzv. Lever projekcija. Druga, Scheil projekcija aproksimira neravnotežno skrućivanje legura i podrazumjeva lokalnu ravnotežu na međufazi tekuće/kruto te izostanak difuzije u krutoj fazi [17]. Primjer obje projekcije dobivene termodinamičkim modeliranjem Sn-Ag-Bi legure dan je na slici 4. Može se vidjeti da Scheil projekcija predviđa stvaranje eutektika, što povećava područje kristalizacije materijala i pokazuje odstupanje od Leverove projekcije već pri malim udjelima nastale krute faze. Scheil projekcija omogućuje predviđanje najniže konačne temperature kristalizacije i

uglavnom bolje opisuje realno ponašanje većine legura. Slika 4. ukazuje da neravnotežno skrućivanje ima manji utjecaj na stvarno područje kristalizacije kod legura koje imaju manje temperaturno područje kristalizacije, nego na legure sa širim područjem kristalizacije.

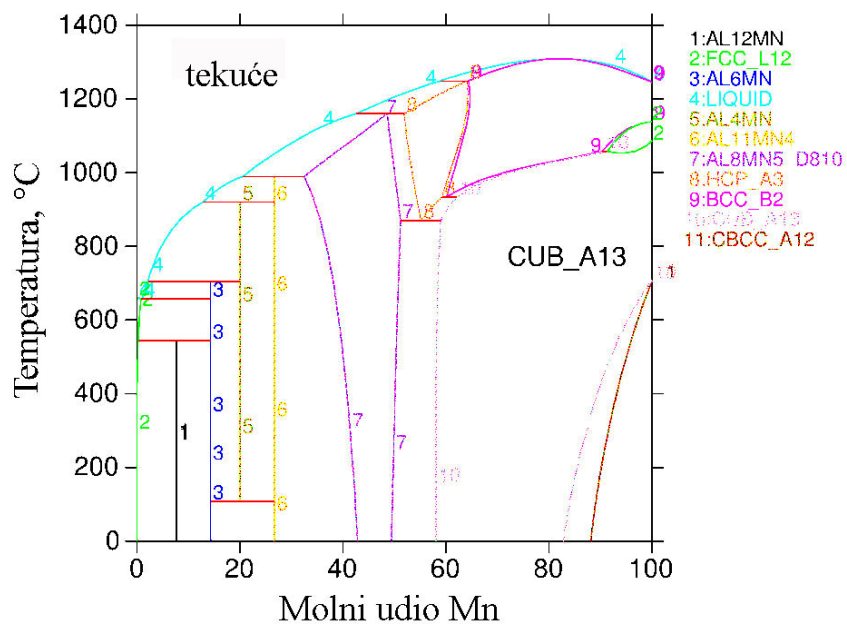


**Slika 4.** TCW analiza legura Sn-Ag-Bi različitih sastava, a) Lever projekcija b) Scheil projekcija [17]

Primjeri dobivenih faznih dijagrama binarnih legura pomoću Thermo-Calc programa, na osnovu poznatog kemijskog sastava legure, dani su na slikama 5 i 6, a likvidus projekcija ternarne legure s invarijantnim reakcijama na slici 7.

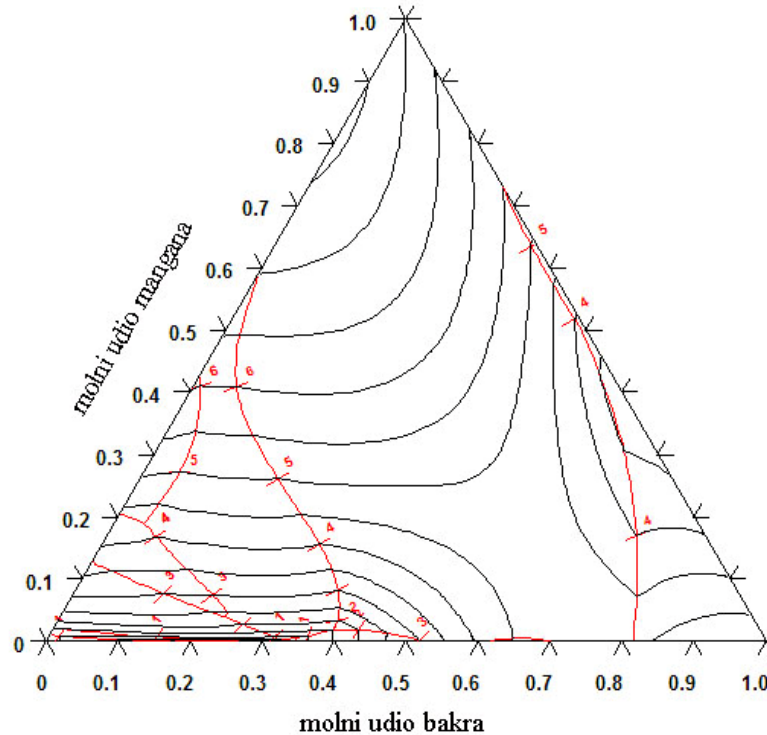


Slika 5. Fazni dijagram legure Al-Cu dobiven Thermo-Calc programom



Slika 6. Fazni dijagram za Al-Mn leguru



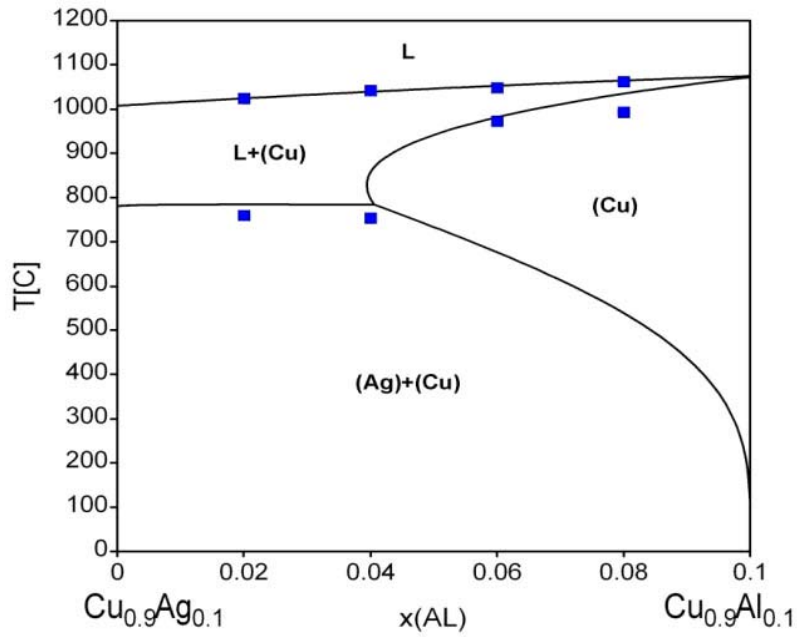


*Slika 7.* Likvidus projekcija Cu-Al-Mn legure

#### INVARIANT REACTIONS:

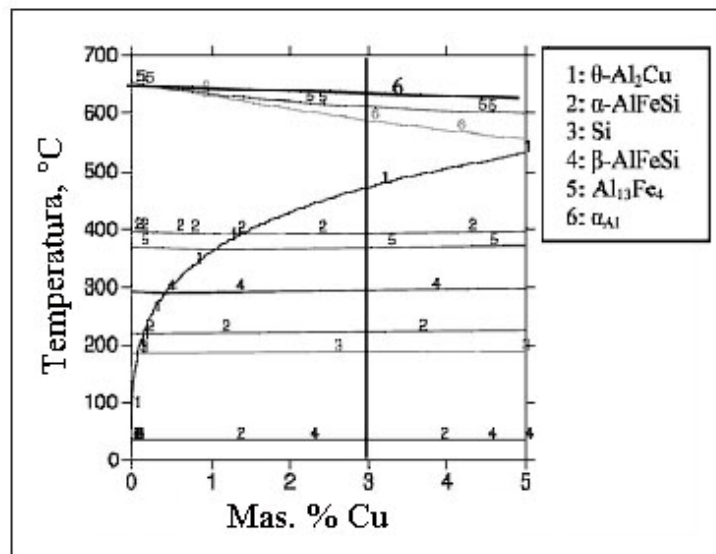
- U 1 : 968.57 C: LIQUID + AL8MN5\_D -> AL11MN4 + HCP\_A3
- U 2 : 783.12 C: LIQUID + AL11MN4 -> AL4MN + HCP\_A3
- U 3 : 700.54 C: LIQUID + BCC\_B2 -> ALCU\_EP3 + HCP\_A3
- U 4 : 623.71 C: LIQUID + ALCU\_EP3 -> ALCU\_ETA + HCP\_A3
- U 5 : 594.66 C: LIQUID + ALCU\_ETA -> ALCU\_THE + HCP\_A3
- U 6 : 591.95 C: LIQUID + AL4MN -> AL6MN + HCP\_A3
- U 7 : 583.31 C: LIQUID + HCP\_A3 -> AL6MN + ALCU\_THE
- U 8 : 547.72 C: LIQUID + AL6MN -> ALCU\_THE + FCC\_L12

Rezultati dobiveni termodinamičkim programima koreliraju se s eksperimentalnim podacima dobivenim toplinskom analizom, analizom sastava te mikrostrukturnom analizom legura. Na slici 8 prikazana je usporedba rezultata teorijskog predviđanja likvidus temperatura za leguru Cu-Al-Ag i temperatura dobivenih eksperimentalnim mjerenjem diferencijalnom toplinskom analizom [27].

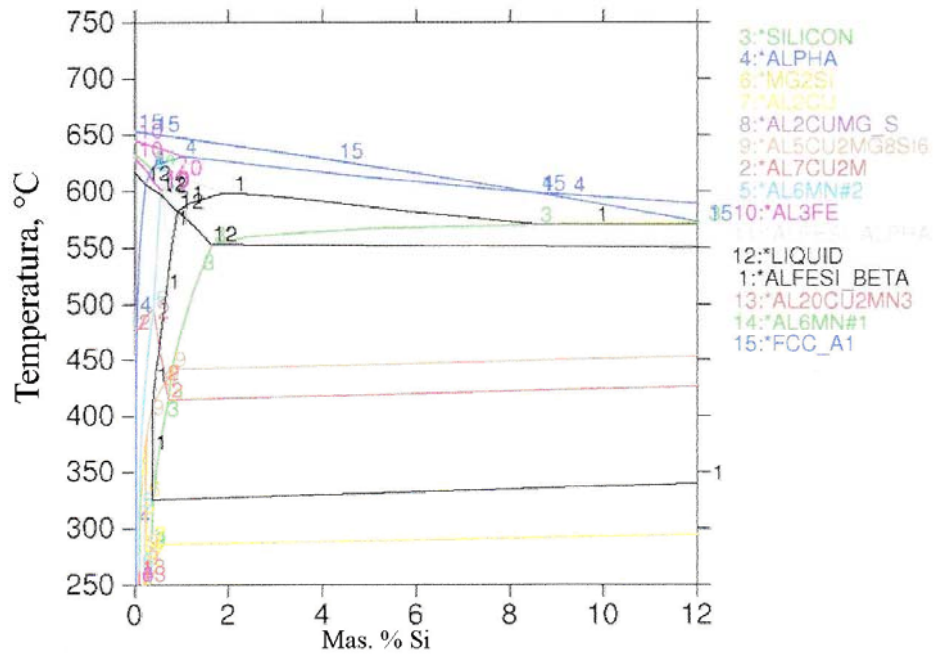


**Slika 8.** Proračun vertikalne sekcije za leguru Cu-Al-Ag (90 at. % Cu) i usporedba s eksperimentalnim podacima [27]

Na osnovi dobivenih faznih dijagrama stanja binarnih legura mogu se pratiti temperaturna područja stabilnosti pojedinih faza (slike 9 i 10) [28, 29, 30], kao i promjena koncentracije pojedine faze (slika 11.) [31].

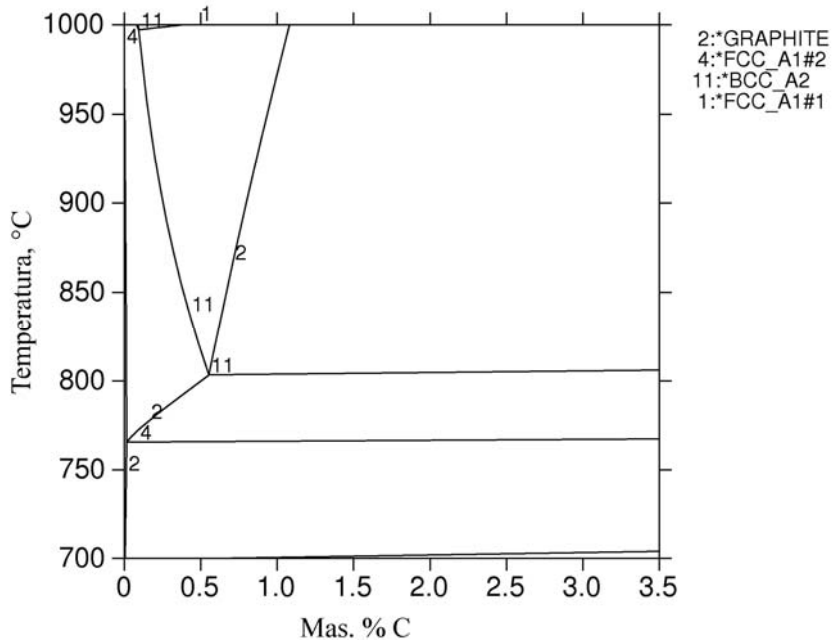


9 a)

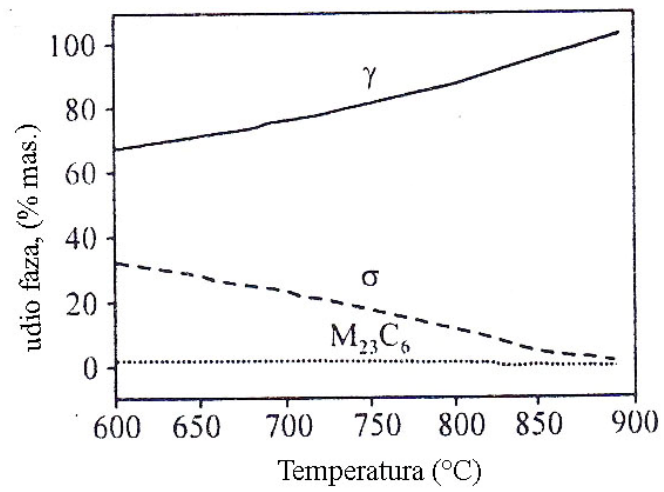


9b)

**Slika 9.** Primjer ravnotežnog faznog dijagrama a) za AlCu<sub>3</sub> leguru [28] te b) leguru AlSi<sub>11</sub>Cu<sub>2</sub>(Fe) [29]



**Slika 10.** TCW proračun Ni-Cu-Mo-niskolegiranog nodularnog lijeva s temperaturama eutektoidne pretvorbe [30]



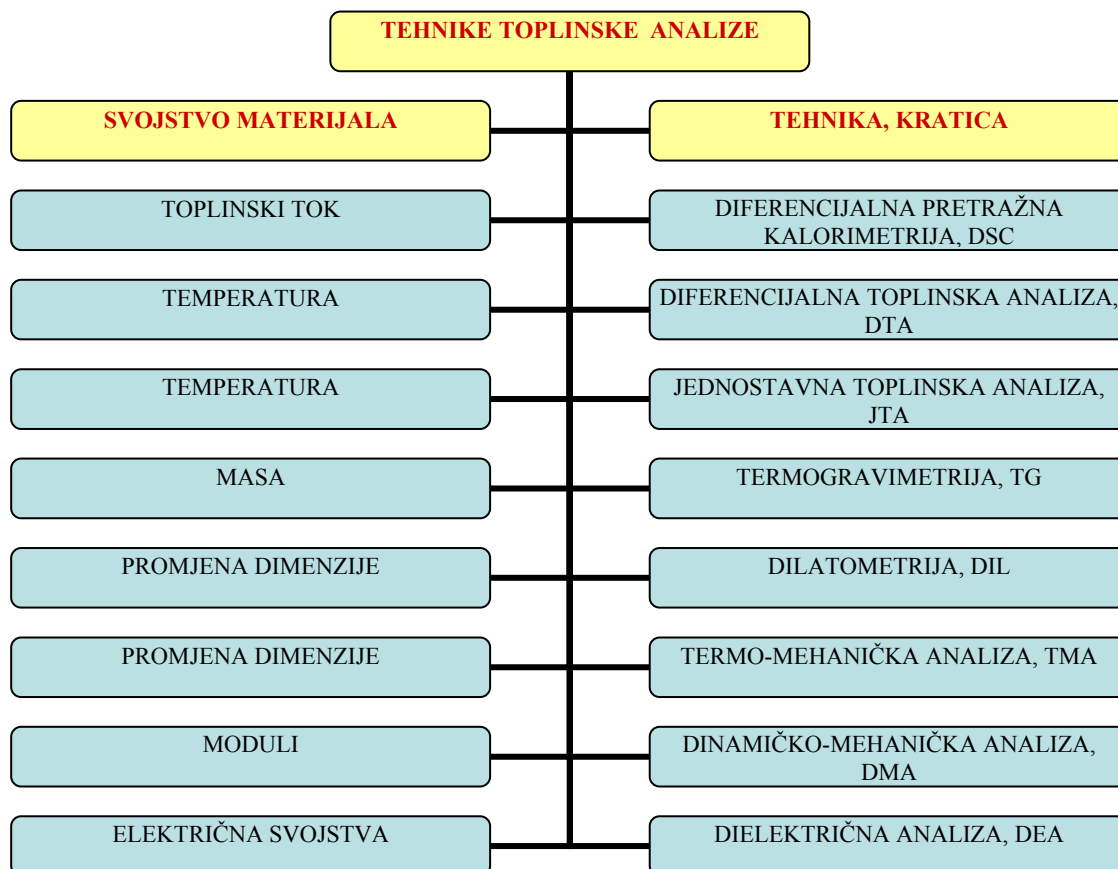
**Slika 11.** Temperaturna stabilnost faza u austenitnom čeliku pri ravnotežnim uvjetima [31]

### 3. EKSPERIMENTALNE TEHNIKE

Za određivanje termodinamičkih parametara metalnih materijala koriste se razne tehnike analize. Odabir tehnike ovisi prvenstveno o fizikalno-kemijskim svojstvima materijala te o temperaturnom području u kojem je potrebno provesti eksperimentalna ispitivanja. U tehnike kojima se mogu odrediti termodinamička svojstva spadaju tehnike toplinske analize, koje se najčešće koriste, zatim tehnike mjerenja tlaka pare te elektrokemijske tehnike, kojima se prati promjena elektromotorne sile galvanskih članaka u ispitivanim sustavima [32-34]. Rezultati dobiveni navedenim tehnikama koreliraju se također s rezultatima ispitivanja sastava materijala te mikrostrukturnih ispitivanja (kemijska analiza, rendgenska difrakcijska analiza, pretražna elektronska mikroskopija s kvantitativnom analizom sastava (WDS, EDS) optička mikroskopija itd.

#### 3.1. TEHNIKE TOPLINSKE ANALIZE

Pod tehnikama toplinske analize materijala podrazumjevaju se fizikalno-kemijske metode kojima se prati promjena nekog od svojstava materijala tijekom izlaganja materijala kontroliranom temperaturnom programu [35, 36]. S obzirom na svojstvo materijala koje se prati tijekom analize, tehnike toplinske analize mogu se grupirati na način prikazan na slici 12.



Slika 12. Podjela tehnika toplinske analize

### 3.1.1. DIFERENCIJALNA PRETRAŽNA KALORIMetriJA

Diferencijalna pretražna kalorimetrija (DSC) je tehnika pri kojoj se mjeri razlika toplinskog toka između ispitivanog i referentnog materijala tijekom izlaganja materijala kontroliranom temperaturnom programu i atmosferi (slika 13) [37]. Razlika toplinskog toka nastaje kao posljedica promjene specifičnog toplinskog kapaciteta materijala ili topline tijekom transformacija kroz koje materijal prolazi tijekom zagrijavanja/hlađenja u definiranoj atmosferi. Diferencijalnom pretražnom kalorimetrijom mogu se pratiti temperature faznih transformacija u materijalu, taljenje, isparavanje, temperature promjene kristalne strukture, mehanizam skrućivanja legura, oksidacijski i redukcijski procesi, rekristalizacija, čistoća materijala itd. Također je moguće pratiti toplinsku i oksidativnu stabilnost materijala, visokotemperaturne reakcije, kinetiku reakcija te odrediti eksperimentalne podatke potrebne za konstruiranje faznih dijagrama stanja materijala. Ova tehnika toplinske analize pogodna je za ispitivanje svih tipova materijala: metala, keramike, polimera, farmaceutskih spojeva, eksploziva te drugih organskih i anorganskih materijala. Prednost diferencijalne pretražne kalorimetrije pred ostalim tehnikama toplinske analize je u vrlo maloj količini uzorka potrebnog za analizu (20-150 mg), zatim jednostavnoj pripremi uzorka te vrlo brzom provedbi mjerenja.

Diferencijalna pretražna kalorimetrija koristi se za kvalitativna i kvantitativna mjerenja svojstava materijala. S obzirom na puno osjetljiviju izvedbu nosača uzoraka kod DSC analizatora u odnosu na ostale TA tehnike, ova metoda omogućuje preciznije kvantitativno određivanje entalpije faznih transformacija, specifičnog toplinskog kapaciteta, toplinske vodljivosti, energije aktivacije rasta zrna, precipitacije i dr. [25, 38].



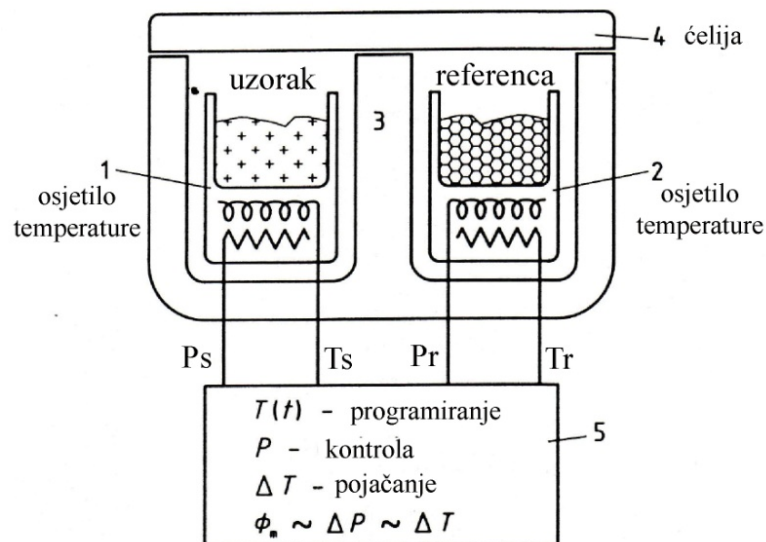
*Slika 13.* Fotografski snimak diferencijalnog pretražnog kalorimetra

S obzirom na princip rada razlikuju se tri osnovna tipa DSC analizatora:

- 1) Kompenzacijski diferencijalni pretražni kalorimetar,
- 2) Diferencijalni pretražni kalorimetar s toplinskim tokom,
- 3) Visokorezolucijski kompenzacijski diferencijalni pretražni kalorimetar.

### 3.1.1.1. Kompenzacijski diferencijalni pretražni kalorimetar

Kompenzacijski DSC analizator sastoji se od dva identična sustava mikro-pećnice unutar kojih se smještaju ispitivani uzorak i referentni materijal (slika 14). Obje se pećnice zagrijavaju zasebno svaka svojim grijačem. Ispitivani materijal zagrijava se kontroliranim temperaturnim programom, dok referentni dio nastoji pratiti zadani program [39, 40]. Ukoliko tijekom zagrijavanja materijal prolazi kroz faznu transformaciju za koju je potrebno dovesti toplinu uzorku (endotermna reakcija) ili se toplina oslobađa tijekom transformacije (egzotermna reakcija), dolazi do stvaranja temperaturne razlike između uzorka i referentnog materijala. Temperaturna razlika istovremeno je i mjerni signal i ulaz kontrolnog kruga kojim se kompenzira toplinski tok doveden ili odveden iz materijala, povećanjem ili sniženjem snage grijača. Kod ovog tipa DSC-a mjeri se kompenzacijska snaga grijača potrebna da se sustav održi u ravnoteži, koja je upravo proporcionalna mjerenoj promjeni energije u materijalu. Ovakva izvedba diferencijalnog pretražnog kalorimetra omogućuje vrlo kratki put prijenosa topline kondukcijom, vrlo brzu reakciju uređaja na faznu transformaciju u materijalu, a time i brzinu promjene i kompenzaciju toplinskog toka. Kompenzacijski DSC analizator ima najnižu vremensku konstantu koja definira brzinu odziva instrumenta, u odnosu na sve ostale tipove DSC analizatora. Nadalje, prednost kompenzacijskog DSC analizatora je u vrlo maloj masi individualnih mikro-pećnica. Ovaj tip izvedbe instrumenta omogućuje vrlo velike brzine zagrijavanja/hlađenja materijala, čak i do 500 °C/min [40].



**Slika 14.** Kompenzacijski diferencijalni pretražni kalorimetar [40]

### 3.1.1.2. Diferencijalni pretražni kalorimetar s toplinskim tokom

Diferencijalni pretražni analizatori s toplinskim tokom, s obzirom na izvedbu, dijele se na analizatore s vodljivim diskom, analizatore s cilindrom i Tzero DSC analizatore [39, 40].

**Diferencijalni pretražni kalorimetar s diskom** sadrži peć unutar koje se nalazi vodljivi disk na koji se smještaju posudica s uzorkom i posudica s referentnim materijalom (slika 15). Kod ove izvedbe analizatora oba se materijala nalaze unutar iste pećnice, za razliku od izvedbe kompenzacijskog DSC uređaja. Oba se materijala zagrijavaju putem grijača smještenog unutar bloka, te se toplina prenosi vodljivim diskom do obje posudice. Tijekom fazne transformacije u materijalu dolazi do stvaranja temperaturne razlike ( $\Delta T$ ) između uzorka i referentnog materijala. Razlika temperatura proporcionalna je razlici toplinskog toka s peći na uzorak ( $\phi_{FS}$ ) odnosno na referentni materijal ( $\phi_{FR}$ ).

$$\Delta\phi = \phi_{FS} - \phi_{FR} = -K\Delta T \quad (27)$$

gdje je:

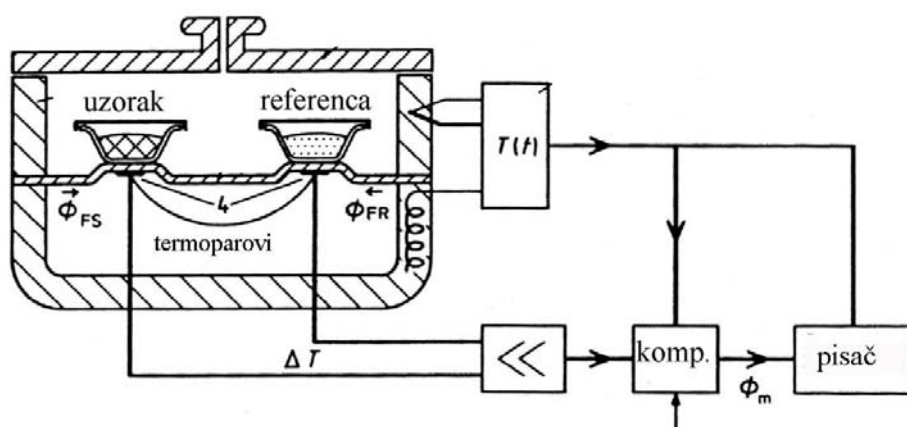
$\phi_{FS}$  – toplinski tok s peći na uzorak

$\phi_{FR}$  – toplinski tok s peći na referentni materijal

$\Delta\phi$  - ukupna razlika toplinskog toka

$\Delta T$  – razlika temperature

K- kalibracijska konstanta.



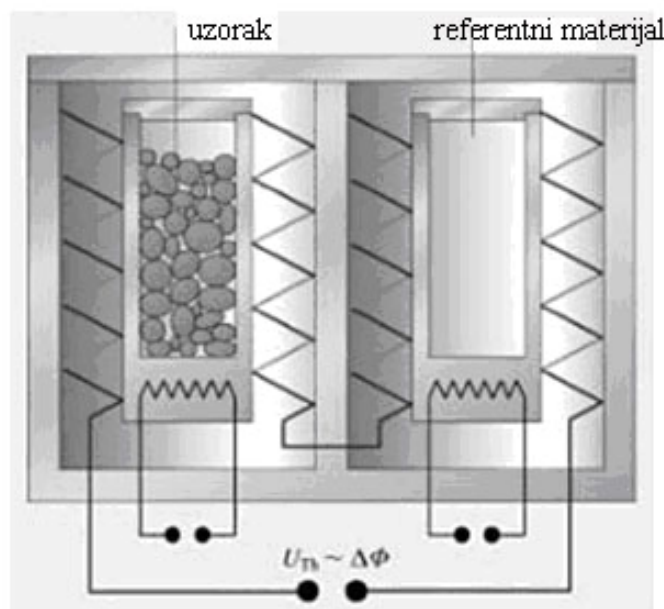
**Slika 15.** Diferencijalni pretražni kalorimetar s toplinskim tokom – izvedba analizatora s vodljivim diskom [40]

Tijekom endotermnih faznih transformacija, utrošak energije u materijalu stvara negativnu razliku temperature ( $\Delta T$ ) i pozitivni toplinski tok u ispitivani materijal ( $\Delta\phi$ ). Suprotno vrijedi



u slučaju egzotermnih reakcija, pri kojima dolazi do oslobađanja topline. Ovakva izvedba DSC uređaja dozvoljava srednje, ne prevelike brzine zagrijavanja/hlađenja, uglavnom do 50 °C/min.

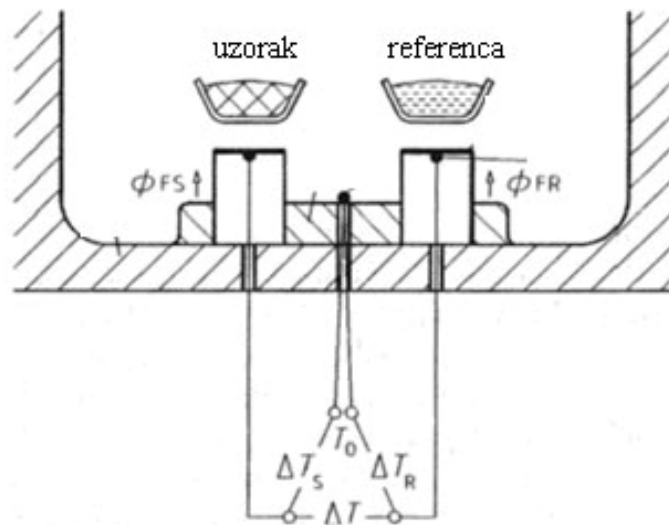
**Diferencijalni pretražni kalorimetar s toplinskim tokom u cilindričnoj izvedbi** (CALVET princip) sadrži dva paralelna i simetrična cilindrična bloka unutar pećnice u kojima su smješteni uzorak i referentni materijal (slika 16) [40, 41]. Prednost ovog tipa DSC analizatora je mogućnost ispitivanja većih količina uzoraka, što je prednost kod nehomogenih legura [39, 40]. Toplina se s peći do uzorka, odnosno do referentnog materijala prenosi putem velikog broja termoelemenata koji su povezani s cilindrima (slika 16). S obzirom na veću količinu uzorka, vremenska konstanta instrumenta je velika, a mjerenje se provodi pri malim brzinama, do 1 K/min. Temperaturno područje rada ovog tipa analizatora je od -190 °C do 1500 °C.



**Slika 16.** Diferencijalni pretražni kalorimetar s toplinskim tokom s cilindričnom izvedbom [39]

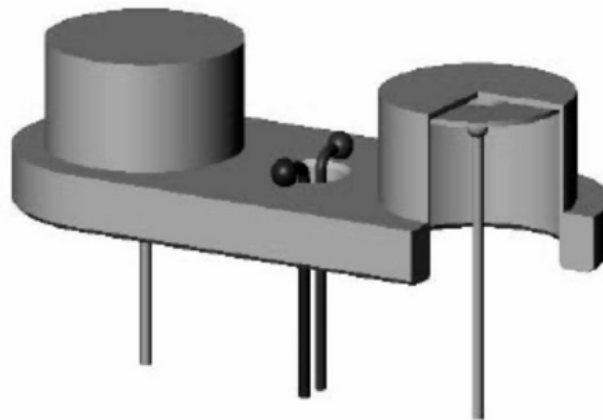
**Tzero DSC tehnologija** omogućuje novi način izvedbe DSC analizatora (slike 17 i 18) [39, 42]. Ovaj tip uređaja sličan je izvedbi DSC analizatora s vodljivim diskom, no kao nosači uzoraka koriste se mali šuplji cilindri kroz koje se odvija izmjena topline s ispitivanim, odnosno referentnim materijalom. Ovakav prijenos topline kroz tankoslojne cilindre omogućuje vrlo kratki put kondukcije te kratku vremensku konstantu instrumenta. Instrument je izuzetno osjetljiv i daje vrlo brz odgovor na promjene koje se dešavaju u materijalu, čak i

pri većim brzinama zagrijavanja. Tzero DSC uređaji, osim uz dva uobičajena termopara za materijal i referencu, obuhvaća i treći termopar koji mjeri toplinsku inerciju (slika 18).



**Slika 17.** Shematski prikaz Tzero tehnologije [39]:

$\phi_{FS}$  – toplinski tok u uzorak,  $\phi_{FR}$  – toplinski tok u referentni materijal,  
 $\Delta T_S$  – razlika temperatura za uzorak,  $\Delta T_R$  – razlika temperatura za referentni materijal



**Slika 18.** Fotografski snimak Tzero senzora [39]

### **3.1.1.3. Visokorezolucijski diferencijalni pretražni kalorimetar**

Visokorezolucijski DSC analizator najpogodniji je za praćenje skrućivanja metalnih legura, proces taljenja, kristalizacije te faznih transformacija u čvrstom stanju, s obzirom da daje vrlo veliku osjetljivost pri visokim brzinama zagrijavanja/hlađenja, koje mogu biti i do 500 K/min (slika 19).



**Slika 19.** Fotografski snimak visokorezolucijskog diferencijalnog pretražnog kalorimetra [43]

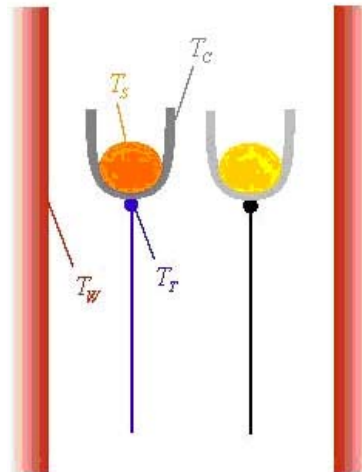
Primarni mjerni signal svih tipova DSC analizatora je razlika temperature, što određuje intenzitet izmjene topline između pećnice i uzorka, odnosno referentnog materijala. Rezultirajući toplinski tok upravo je proporcionalan razlici temperatura. Pri eksperimentalnom mjerenju materijala uglavnom se koriste posudice od Al, Pt,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , nehrđajućeg čelika, i dr. ovisno o izvedbi uređaja, kao i o temperaturnom području ispitivanja materijala. Kao referentni materijal pri mjerenju koristi se uvijek materijal koji u temperaturnom području istraživanja ne pokazuje nikakve fazne transformacije. Pri radu sa DSC i DTA analizatorima najčešće se kao referentni materijal koristi aluminijev oksid,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

### **3.1.2. DIFERENCIJALNA TOPLINSKA ANALIZA**

Diferencijalna toplinska analiza (DTA) vrlo je slična tehnika diferencijalnoj pretražnoj kalorimetriji, no kod ove tehnike prati se razlika temperatura između ispitivanog i referentnog materijala tijekom kontroliranog zagrijavanja/hlađenja u kontroliranoj atmosferi [44-46].

DTA tehnika manje je osjetljiva u odnosu na DSC analizu i uglavnom se koristi za kvalitativna mjerenja toplinskih svojstava materijala. Izvedba nosača DTA analize uglavnom je izrađena od jeftinijih materijala te je stoga preporučljiva za ispitivanje lakohlapivih, reaktivnih i nepoznatih uzoraka. Diferencijalnom toplinskom analizom određuju se prvenstveno temperature faznih transformacija materijala, iako se mogu odrediti i topline faznih prijelaza, no s manjom točnošću nego što je to moguće DSC analizom. Ukoliko se tijekom zagrijavanja u materijalu dešavaju promjene vrlo male intenzivnosti, moguće je da takve promjene ne detektira DTA analizator, što nije slučaj kod DSC analize.

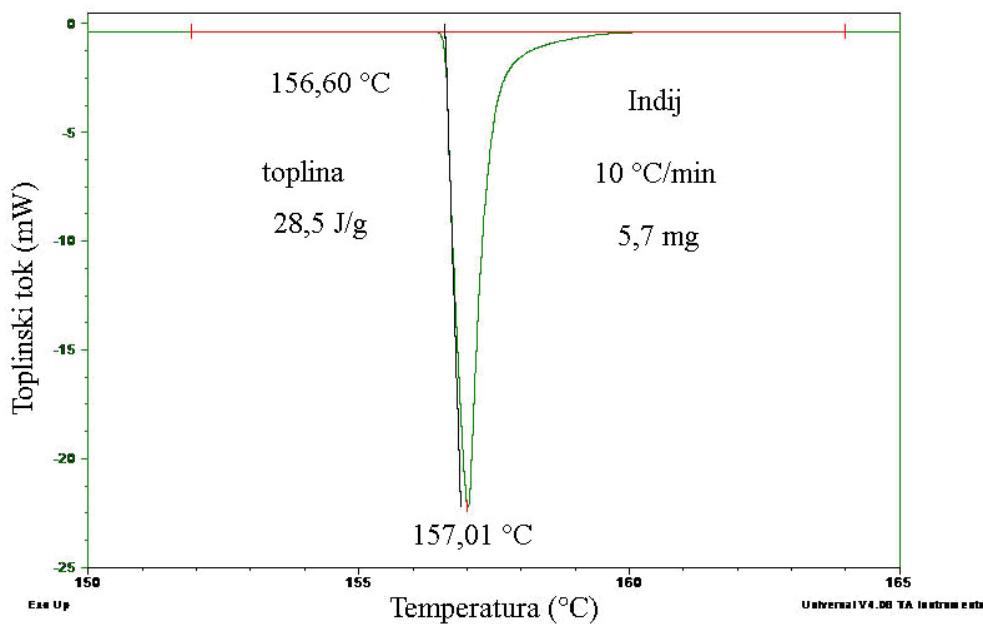
Temperaturno područje ispitivanja DTA analizatorom (slika 20) je od  $-150\text{ }^{\circ}\text{C}$  do  $1500\text{ }^{\circ}\text{C}$ ., uz brzinu zagrijavanja do  $50\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ . Postoje izvedbe DTA analizatora koje omogućuju mjerenja i do viših temperatura, do  $2400\text{ }^{\circ}\text{C}$ , kao i izvedbe koje omogućuju mjerenje vrlo malih količina uzoraka, cca  $50\text{ }\mu\text{g}$ , tzv. mikro-DTA analizator.



**Slika 20.** Diferencijalni toplinski analizator:

$T_s$  – temperatura uzorka,  $T_r$  – temperatura referentnog materijala,  $T_w$  – temperatura stjenke,  $T_c$  – temperatura posudice [45]

Kako bi se omogućila točnost i reproducibilnost rezultata mjerenja, DSC i DTA analizatori redovito se kalibriraju. Provodi se osjetilna i temperaturna kalibracija instrumenata pomoću metalnih standarada poznatih temperatura i toplina taljenja. Najčešće se za osjetilnu kalibraciju koristi čisti indij (In) te se toplinski tok kalibrira s obzirom na poznatu toplinu taljenja indija, koja iznosi  $28,4\text{ J/g}$ , a temperatura taljenja indija iznosi  $158\text{ }^{\circ}\text{C}$  (slika 21). Uz indij, za temperaturnu kalibraciju DSC i DTA uređaja koriste se i drugi metali, primjerice kositar, zlato, srebro, nikal, itd., ovisno o temperaturnom području ispitivanja pojedinog uređaja. Mjerenja materijala pri niskim temperaturama, ispod sobne temperature, omogućuju se tekućim dušikom, sve do  $-150\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Novije izvedbe DSC uređaja imaju osigurano unutarnje hlađenje zrakom, s čime je omogućeno postizanje negativnih temperatura maksimalno do  $-90\text{ }^{\circ}\text{C}$ .



*Slika 21.* Kalibracija DSC analizatora indijem

### 3.1.3. ANALIZA FAZNIH TRANSFORMACIJA DSC I DTA TEHNIKOM

Diferencijalnom pretražnom kalorimetrijom i diferencijalnom toplinskom analizom prate se transformacije materijala 1. i 2. reda. Transformacije se definiraju prema redu derivacije slobodne Gibbsove energije koja prva postaje diskontinuirana [47]. Kod transformacija 1. reda slobodna Gibbsova energija je kontinuirana u području transformacije, no prva derivacija slobodne Gibbsove energije, primjerice entropija ( $S = -dG/dT$ ) ili volumen ( $V = dG/dp$ ) diskontinuirana je u temperaturi transformacije (slika 22). Više derivacije slobodne Gibbsove energije takvih transformacija također su diskontinuirane. Slobodna Gibbsova energija definirana je izrazom

$$G = H - TS \quad (28)$$

G – slobodna Gibbsova energija

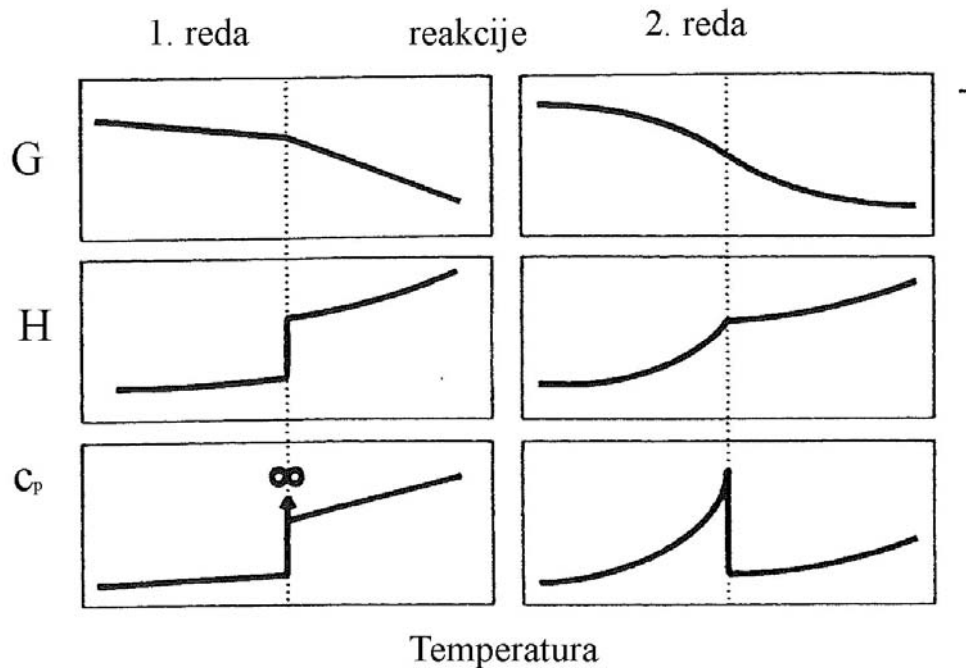
H – entalpija

S – entropija

T - temperatura

Entalpija također mora biti diskontinuirana u temperaturi transformacije, kako bi i entropija bila diskontinuirana, odnosno slobodna Gibbsova energija kontinuirana. Diskontinuitet entalpije vezan je uz latentnu toplinu koja se oslobađa ili troši tijekom transformacije. Kod

transformacija 2. reda prva derivacija slobodne Gibbsove energije je kontinuirana, no 2. derivacija slobodne Gibbsove energije ima diskontinuitet u temperaturi transformacije (jednadžbe 29 i 30) (slika 22).



**Slika 22.** Temperaturna ovisnost termodinamičkih veličina [47]

$$\left(\frac{\partial^2 G}{\partial T^2}\right) = -\left(\frac{dS}{dT}\right)_p = -c_p/T \quad (29)$$

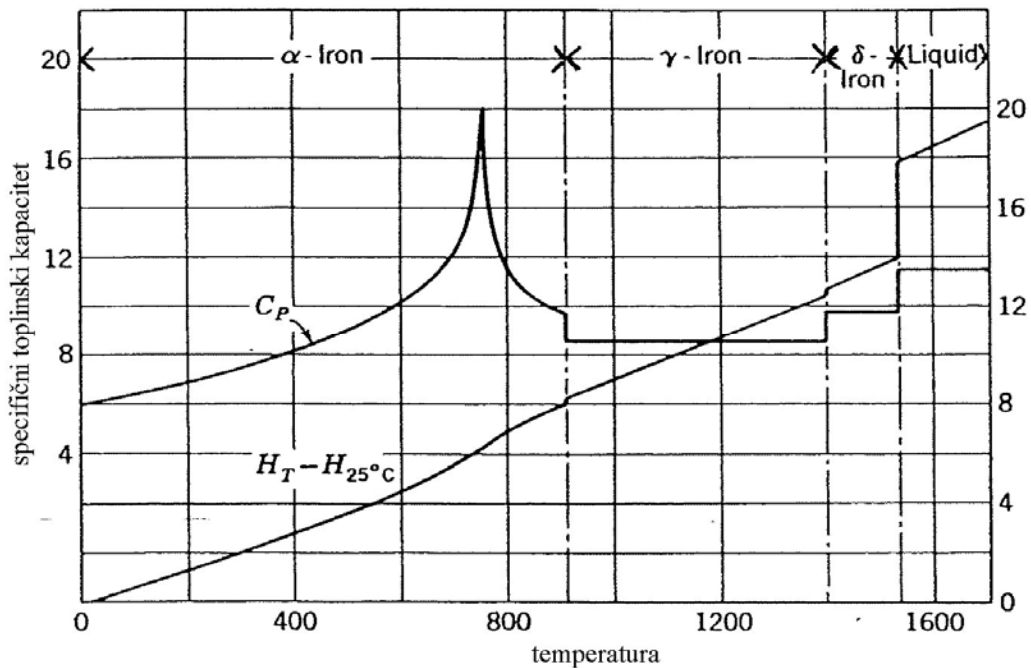
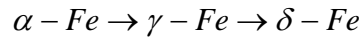
$$\left(\frac{\partial^2 G}{\partial p^2}\right) = \left(\frac{dV}{dp}\right)_T = -\beta V \quad (30)$$

gdje je:

$\beta$  - koeficijent kompresibilnosti

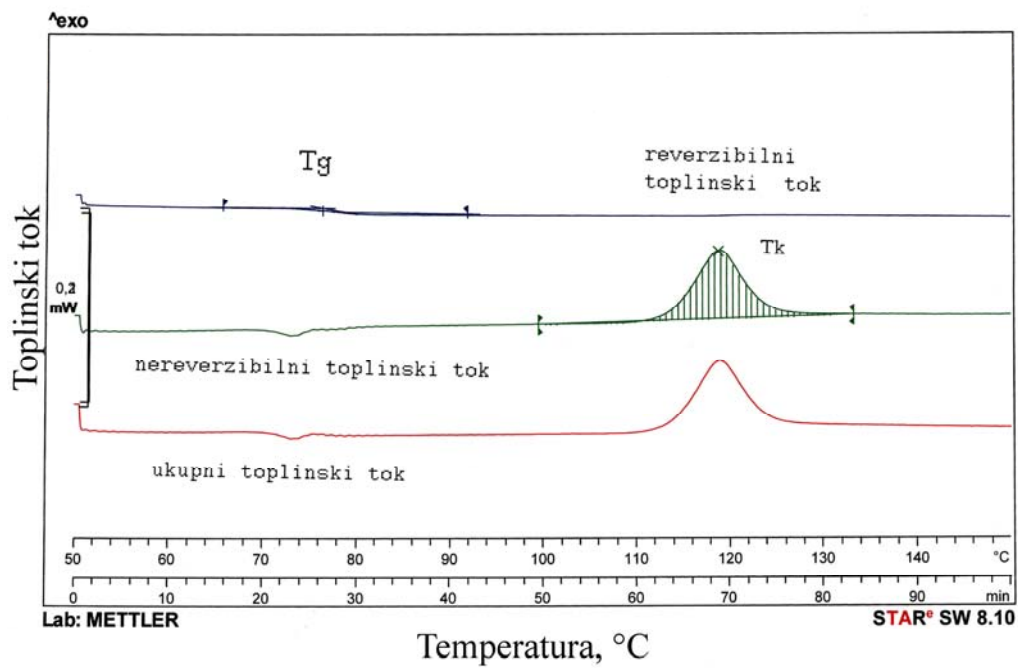
Dakle, kod transformacija 2. reda specifični toplinski kapacitet pokazuje diskontinuitet u temperaturi transformacije. Na osnovi praćenja promjena toplinskog kapaciteta i entalpije, prate se promjene faznih transformacija pomoću uređaja za toplinsku analizu. Primjer transformacija prvog reda su taljenje, isparavanje, strukturne transformacije, a transformacije 2. reda su magnetske transformacije i dr.

Na slici 23 dan je prikaz promjene specifičnog toplinskog kapaciteta i entalpije za čisto željezo. Pri transformaciji 1. reda vidi se diskontinuiranost specifičnog toplinskog kapaciteta, što označava transformacije promjene kristalne strukture željeza. Hlađenjem prvo se izlučuje faza  $\delta$  - Fe, koja ima prostorno centriranu kubičnu rešetku, zatim daljnjim hlađenjem dolazi do izlučivanja austenita, odnosno promjene strukture u plošno centriranu kubičnu rešetku ( $\gamma$  - Fe) i na kraju do izlučivanja ferita, odnosno plošno centrirana kubična rešetka opet prelazi u prostorno centriranu kubičnu rešetku ( $\alpha$  - Fe). Zagrijavanjem:



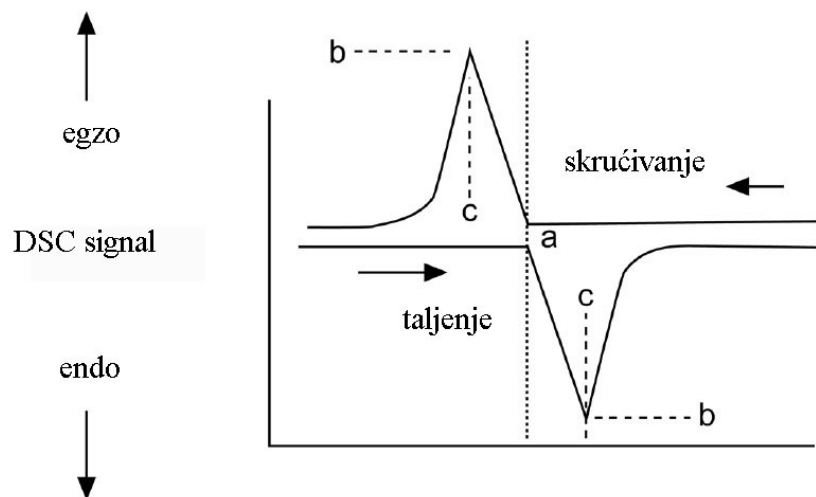
**Slika 23.** Promjena specifičnog toplinskog kapaciteta i entalpije za željezo s temperaturom [47]

Pojava pika na krivulji promjene toplinskog kapaciteta s temperaturom definira transformaciju 2. reda, u ovom slučaju magnetsku transformaciju, odnosno Curie temperaturu. Istovremeno promjena entalpije pokazuje diskontinuiranost na temperaturama faznih transformacija 1. reda, no promjena u temperaturi transformacije 2. reda slabije je vidljiva. Ponekad je otežano uočavanje transformacija 2. reda na DSC termogramu. Upravo stoga, u posljednje vrijeme razvio se novi modulacijski program koji omogućuje razdvajanje transformacija 1. i 2. reda, tzv. modularni diferencijalni pretražni kalorimetar (slika 24). Transformacije 1. reda opisuje reverzibilni toplinski tok, dok transformacije 2. reda opisuje ireverzibilni toplinski tok.



**Slika 24.** Razdvajanje reverzibilnog i ireverzibilnog toplinskog toka [32]

Primjer klasičnog odziva DSC analize, odnosno DSC termogram pri zagrijavanju/hlađenju metala dan je na slici 25.



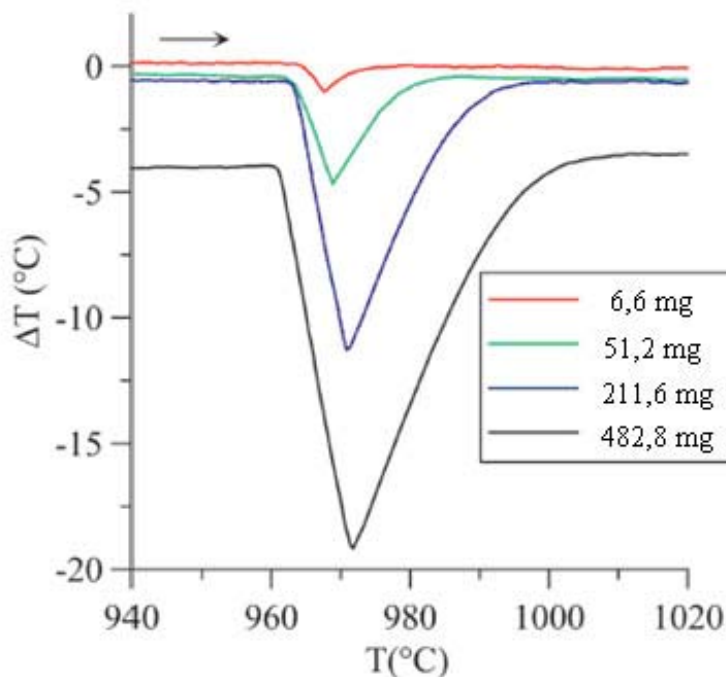
**Slika 25.** DSC signal taljenja i skrućivanja metala [48]



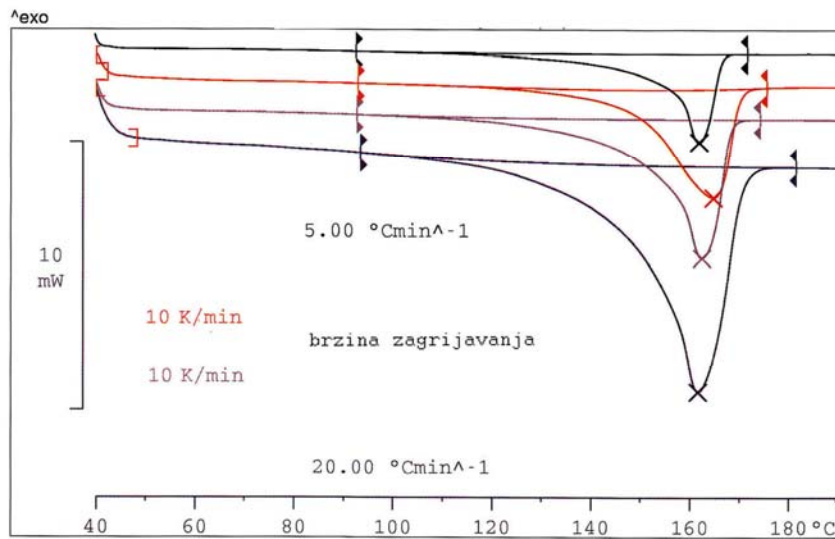
Zagrijavanjem metala do temperature taljenja dolazi do njegova taljenja, pri čemu se troši određena količina topline koja se dovodi materijalu. Taljenje metala na DSC termogramu reflektira se kao pik okrenut prema dolje, odnosno endoterm. Prilikom hlađenja materijala dolazi do skrućivanja metala pri čemu se oslobađa se određena količina topline, a taj odziv reflektira se kao egzotermni pik na DSC termogramu. Većina novih DSC analizatora ima navedeni prikaz endotermnih i egzotermnih procesa, no kod nekih, uglavnom starijih tipova DSC analizatora odnos pikova je obrnut. Stoga se kod svakog DSC termograma pri svakom prikazu rezultata obavezno na ordinati označuje smjer egzotermnih i endotermnih reakcija.

Toplinska analiza pri ispitivanju metalnih materijala omogućuje određivanje temperatura likvidusa i solidusa, entalpije procesa, mehanizam skrućivanja legura, podhlađenje, praćenje brzine i kinetike nukleacije te difuzijskih procesa, kao i definiranje područja temperatura pogodnih za toplinsku obradu materijala. Također omogućuje dobivanje i drugih termodinamičkih parametara potrebnih za simulaciju lijevanja te podatke potrebne za istraživanje i definiranje faznih dijagrama. Osim dinamičkih mjerenja uz različite brzine zagrijavanja, moguće je pratiti i izotermalne promjene, što je bitno za istraživanje kinetike skrućivanja koja uključuje kinetiku nukleacije [48,49].

Uvjeti provođenja eksperimenta utječu na konačni rezultat mjerenja. Brzina zagrijavanja i masa ispitivanog uzorka utječu na intenzitet prijelaza kao i na pomak temperature. Što je veća masa ispitivanog materijala, to je i intenzitet signala DSC termograma veći (slika 26), no istovremeno dolazi do usporavanja odziva između posudice i uzorka. Brzina zagrijavanja materijala utječe na pomak temperatura maksimalne intenzivnosti transformacija prema nižoj temperaturi (slika 27).



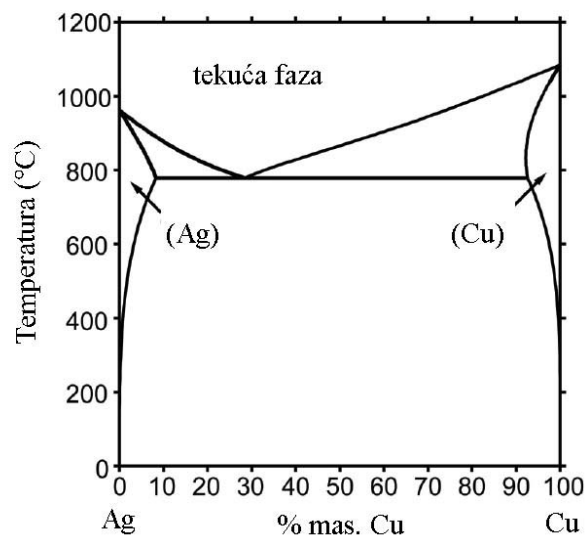
**Slika 26.** Utjecaj mase uzorka na rezultate ispitivanja [49]



**Slika 27.** Utjecaj brzine zagrijavanja na temperaturu transformacije i endotermni pik DSC termograma [32]

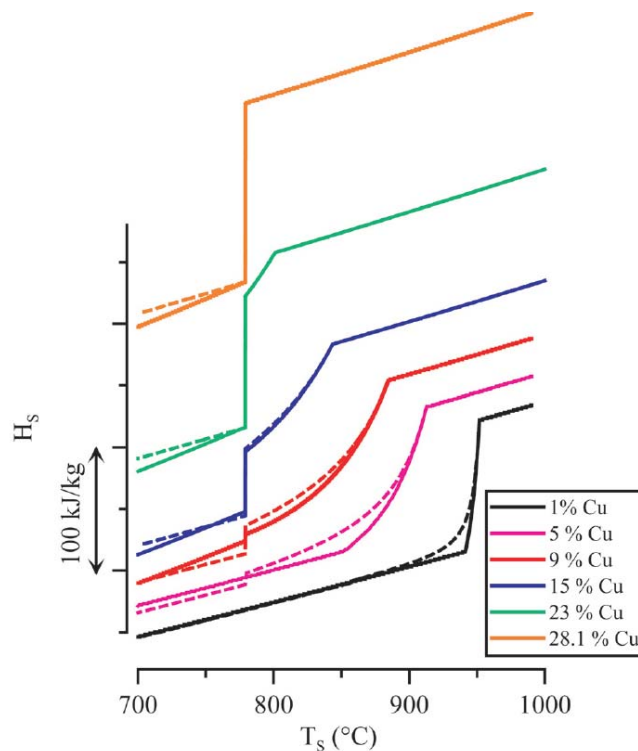
### 3.1.3.1. Toplinska analiza binarnih legura

Primjer toplinske analize za binarni sustav dan je na prikazu legure Ag – Cu, koja pokazuje jednostavno eutektičko ponašanje (slika 28).



**Slika 28.** Fazni dijagram za leguru Ag-Cu [48]

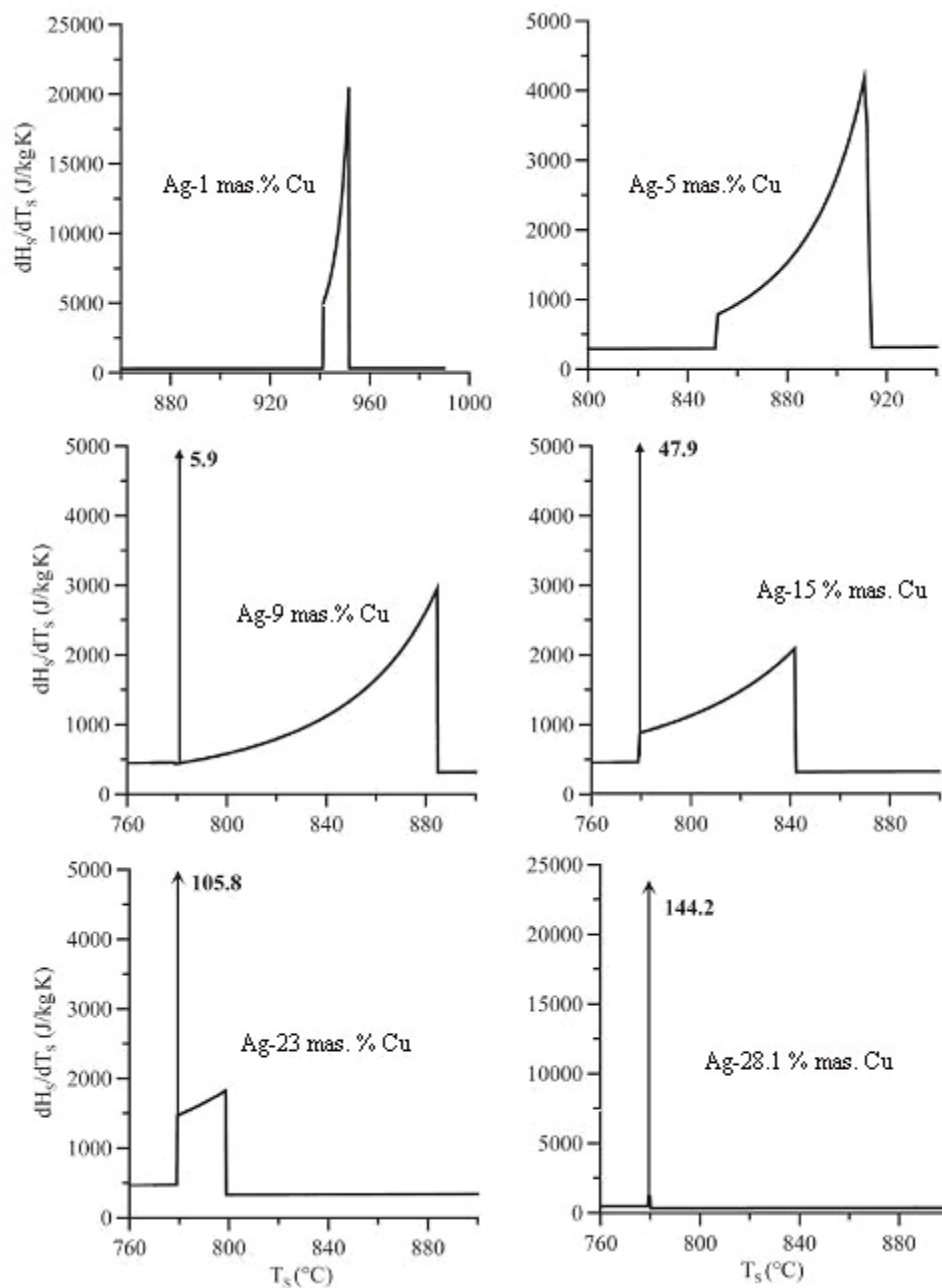
Promjena entalpije s temperaturom pri zagrijavanju za različite udjele bakra u Ag-Cu legurama dana je na slici 29, dok je na slici 30 dana njena derivacija. Legura sa sadržajem 1 % mas. bakra jednofazna je kruta otopina. Zagrijavanjem entalpija legure raste do naglog povećanja u temperaturi solidusa [48]. Tijekom taljenja entalpija pokazuje „izotermalni skok“. Legura s većim udjelom bakra, 5 % mas. bakra, raste do solidusa, a između solidusa i likvidusa poprima konkavni oblik s obzirom da promjena entalpije ovisi o udjelu krute i tekuće faze. Legure sa sadržajem od 9 i 15 % mas. bakra dvofazne su krute otopine, s temperaturom solidusa koja je ujedno eutektička temperatura. Obje legure pokazuju „izotermalni skok“ entalpije s obzirom na eutektičko taljenje faze bogate srebrom i faze bogate bakrom. „Izotermalni skok“ veći je kod legure s većim sadržajem bakra, s obzirom da odražava kompletno taljenje faze bogate bakrom. Nakon eutektičkog taljenja nastavlja se taljenje faze bogate srebrom. Legura s najvećim sadržajem bakra ima jedan eutektički „izotermalni skok“ koji odgovara temperaturi taljenja eutektika. Na slici 29 vidi se odstupanje promjene entalpije pri teoretskoj Scheil projekciji [48, 49]. Krivulje derivacije entalpije (slika 30) korespondiraju s izotermalnim promjenama entalpije.



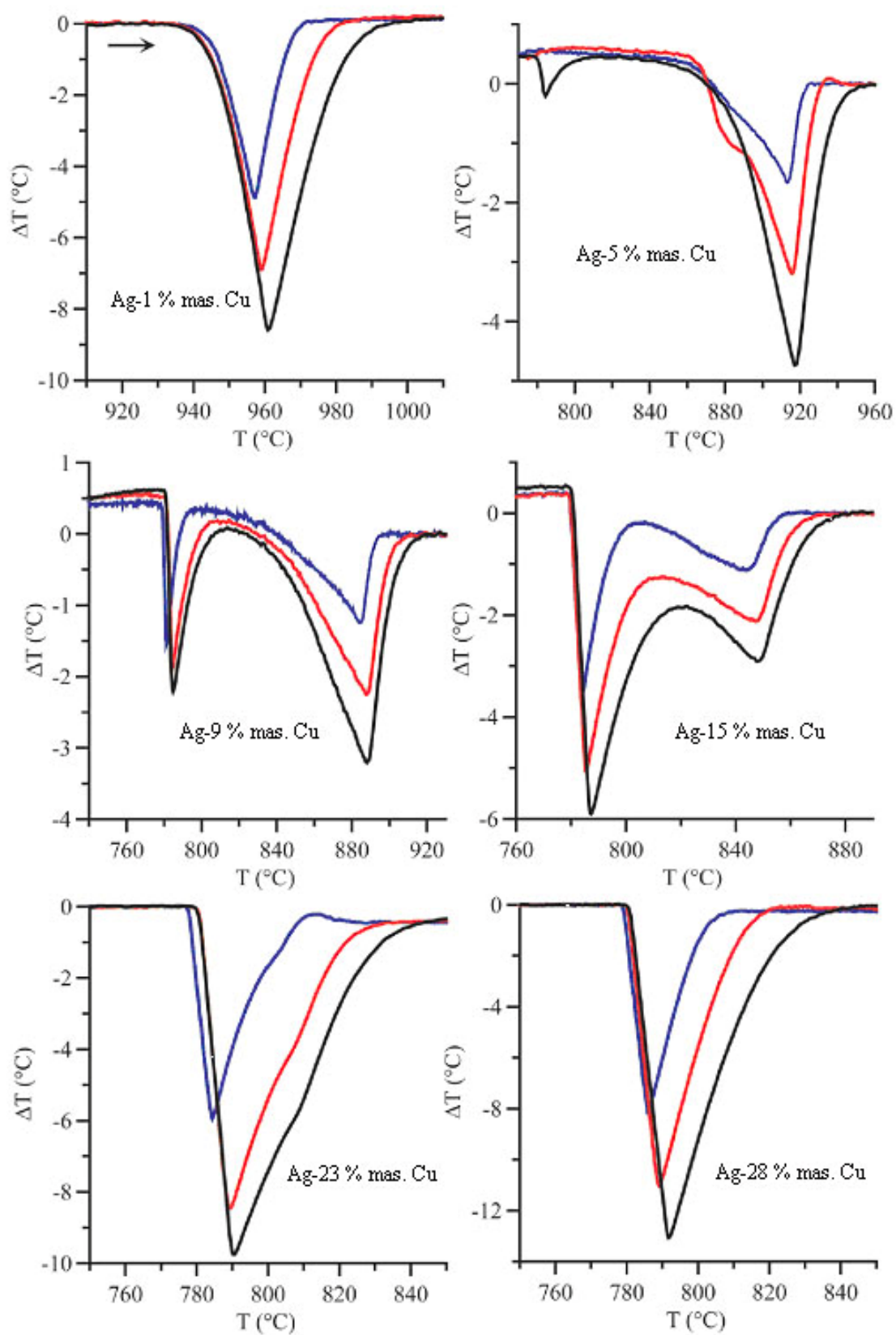
**Slika 29.** Promjena entalpije s temperaturom pri zagrijavanju za različite udjele Ag-Cu legure; crtkana krivulja –Scheil projekcija, puna linija –Lever projekcija [48]

Na slici 31 prikazane su eksperimentalne DTA krivulje dobivene za ispitivane Ag-Cu legure pri različitim brzinama zagrijavanja. Pozitivni odzivi koji se vide na  $dH/dT$  krivulji, na DTA krivulji postaju endotermni pikovi. Može se vidjeti da legure sa sadržajem bakra od 1 % mas. i 28 % mas. pokazuju samo jedan endoterm, u skladu s odgovarajućim promjenama entalpije (slika 29). Legure Ag-Cu s 9 % mas. i 15 % mas. bakra pokazuju dva endotermna

prijelaza. Prvi endotermni prijelaz počinje u blizini eutektičke temperature, dok je maksimalni intenzitet drugog pika u blizini temperature likvidusa. Prvi endoterm povezan je uz eutektičko taljenje faza bogatih srebrom i bakrom, dok drugi endoterm odgovara konačnom taljenju srebrom bogate faze, Ag-FCC. Legura s 5 % mas. bakra pokazuje jedan edoterm većeg intenziteta u blizini likvidusa, i tek pri nekim brzinama zagrijavanja uočava se mali pik u blizini eutektičke temperature [48].

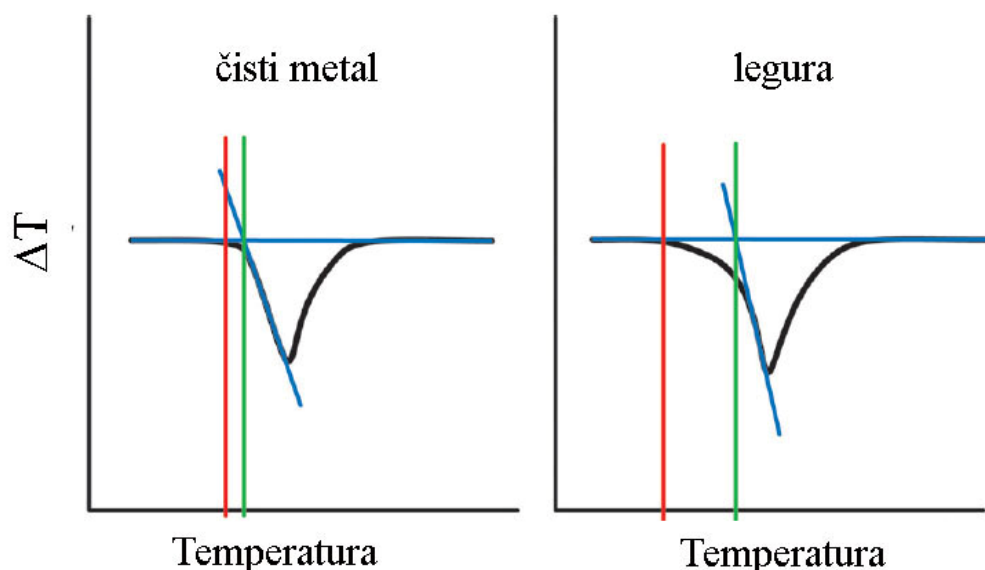


**Slika 30.** Ovisnost  $dH/dT$  krivulje o temperaturi za ravnotežne uvjete za Ag-Cu legure [48]



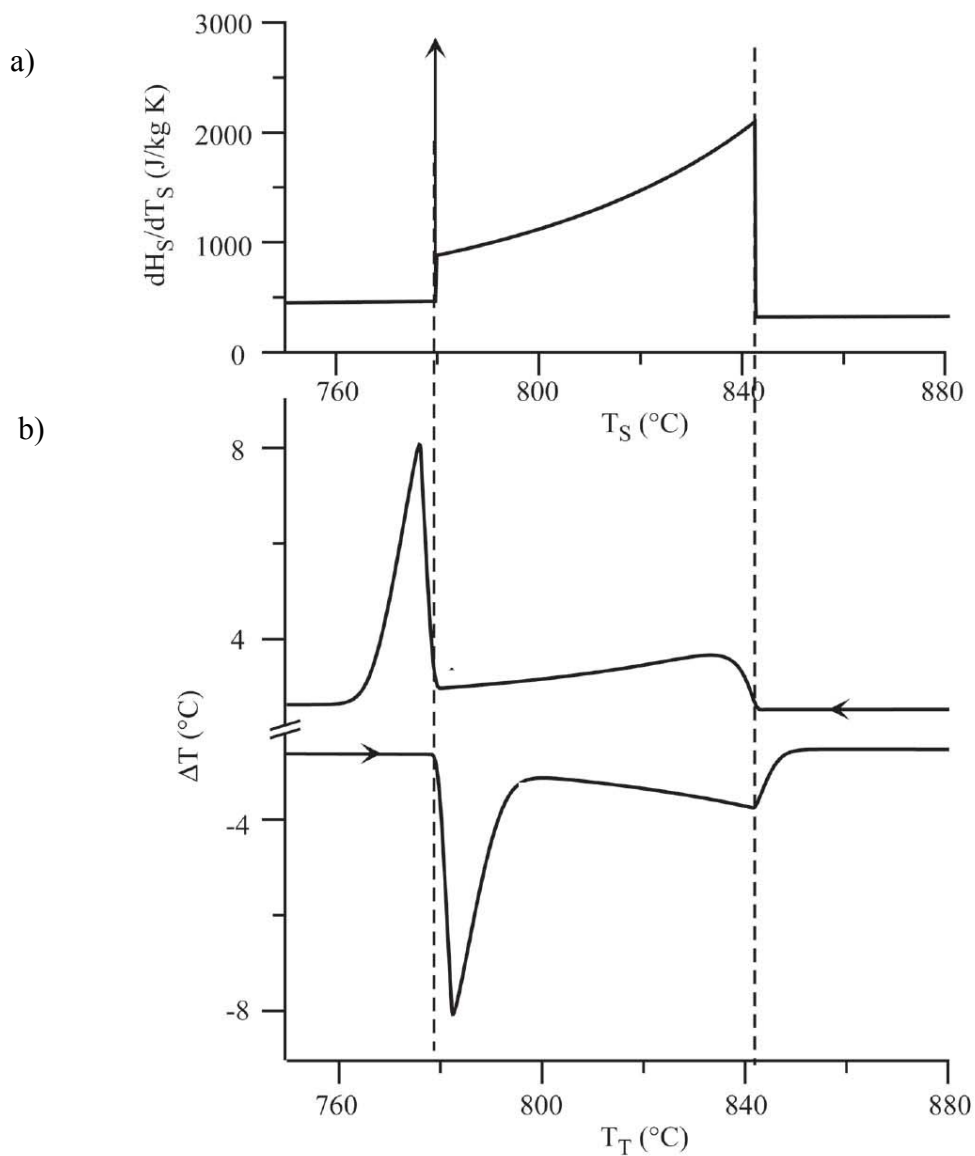
**Slika 31.** Rezultati DTA analize Ag-Cu legura pri različitim brzinama zagrijavanja; 5, 10, 15 °C/min [48]

Na DTA odnosno DSC krivulji temperatura solidusa očitava se kao početak najintenzivnijeg pika (slika 32). Kod čistih metala i legura sa eutektikom temperatura solidusa uglavnom se očitava kao sjecište tangenti bazne linije i endoterma, s obzirom da takvi materijali pokazuju vrlo oštar prijelaz (slika 32). Za razliku od njih, ostale metalne legure uglavnom pokazuju široki endotermni prijelaz, što uzrokuje grešku prilikom očitavanja ukoliko se temperatura očitava kao sjecište dviju tangenti. U tom slučaju puno je točnije pratiti temperaturu pada bazne linije.



**Slika 32.** Prikaz određivanja temperatura transformacija [49]

Na slici 33 prikazan je način analize eksperimentalno dobivenog DTA termograma za binarne legure. Temperatura solidusa očitava se na krivulji zagrijavanja kao početak prvog endotermnog prijelaza legure. Temperatura likvidusa na krivulji zagrijavanja očitava se kao maksimalna intenzivnost drugog pika, dok se na krivulji hlađenja očitava kao početak prvog egzoterma. Uglavnom se temperatura likvidusa očitava s krivulje hlađenja. Drugi egzoterm na krivulji hlađenja vezan je uz eutektičko skrućivanje i početak pika označava eutektičku temperaturu (slika 33).



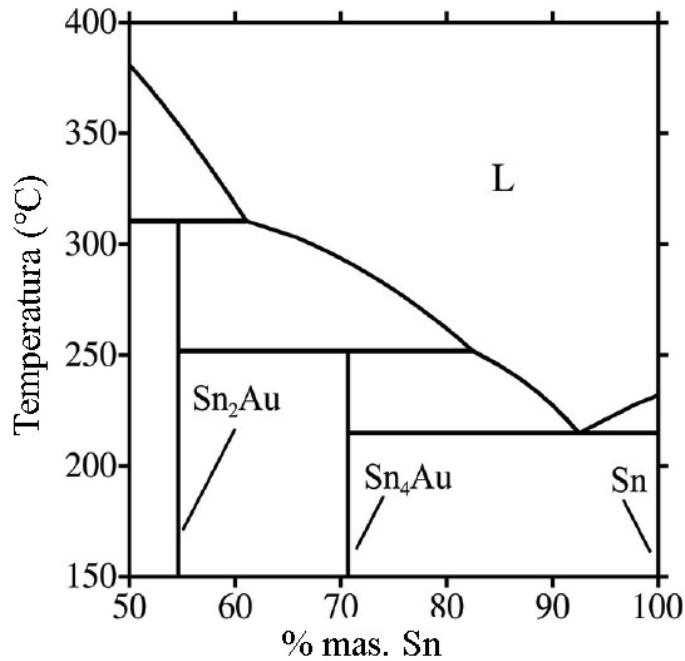
**Slika 33.** Ovisnost  $dH/dT$  o temperaturi (a) i DTA krivulja (b) za leguru Ag-Cu [49]

### 3.1.3.2. Peritektičke reakcije

Termodinamički gledano, eutektička i peritektička transformacija vrlo su različite s obzirom na kinetiku difuzije, iako obje reakcije pokazuju izotermalnu promjenu entalpije u temperaturi transformacije. Pri eutektičkom skrućivanju ( $L \rightarrow \alpha + \beta$ ) obje se krute faze izlučuju direktno iz tekuće faze, dakle lokalno se može pisati  $L \rightarrow \alpha$  i  $L \rightarrow \beta$ . Peritektička reakcija ( $L + \alpha \rightarrow \beta$ ) zahtjeva potpuni nestanak  $\alpha$  faze, što uzrokuje potpuno drugačiju

kinetiku difuzije dvije krute faze pri peritektičkoj temperaturi. Kinetika procesa razlikuje se s obzirom na različitu brzinu difuzije kroz tekuću i krutu fazu [48, 49, 50].

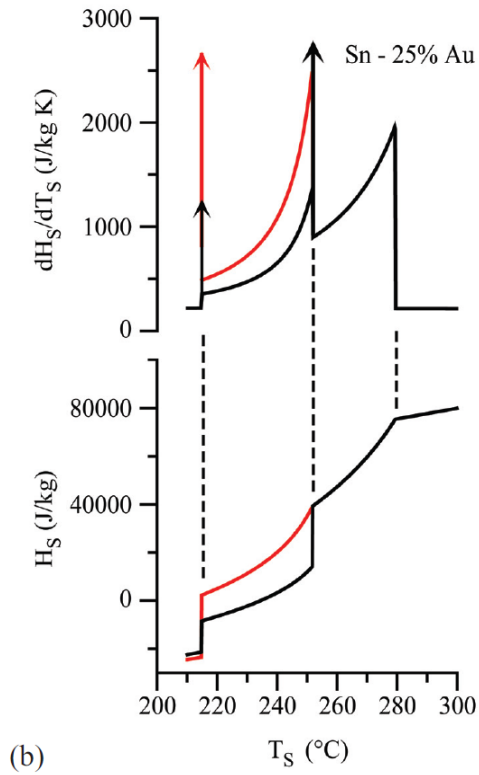
Eutektički signal na DTA ili DSC krivulji vrlo je oštar, dok se peritektička reakcija odražava širim temperaturnim područjem uslijed taljenja dvofazne strukture. Toplinska analiza legura koje pokazuju peritektičku reakciju pokazana je na primjeru legure Sn-Au. Fazni dijagram legure dan je na slici 34.



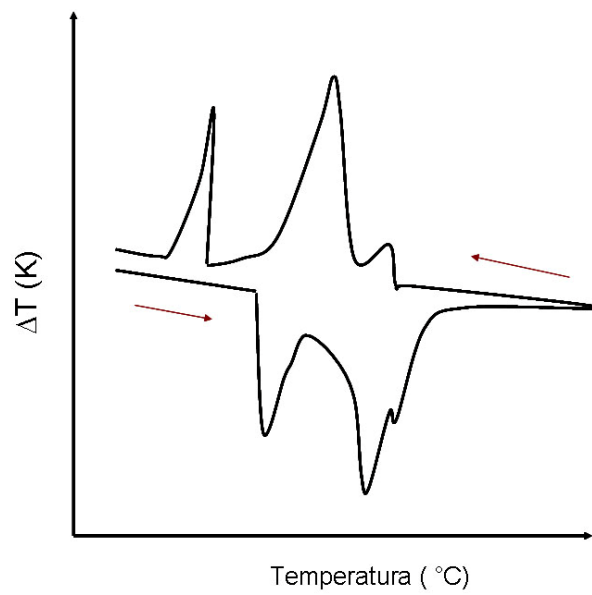
**Slika 34.** Fazni dijagram za leguru Sn-Au [49]

Peritektička reakcija  $L + Sn_2Au \rightarrow Sn_4Au$  odvija se pri temperaturi od 252 °C, dok se eutektička reakcija  $L \rightarrow Sn_4Au + Sn$  odvija pri temperaturi od 217 °C. Na slici 35 prikazana je promjena entalpije s temperaturom te njena derivacija. Entalpija pokazuje dva „izotermalna skoka“ koja odgovaraju invarijantim temperaturama transformacija. Analogno promjeni entalpije, DTA analiza pokazuje tri temperature početka egzoterma na krivulji hlađenja, temperaturu likvidusa, peritektičku i eutektičku temperaturu (slika 36).





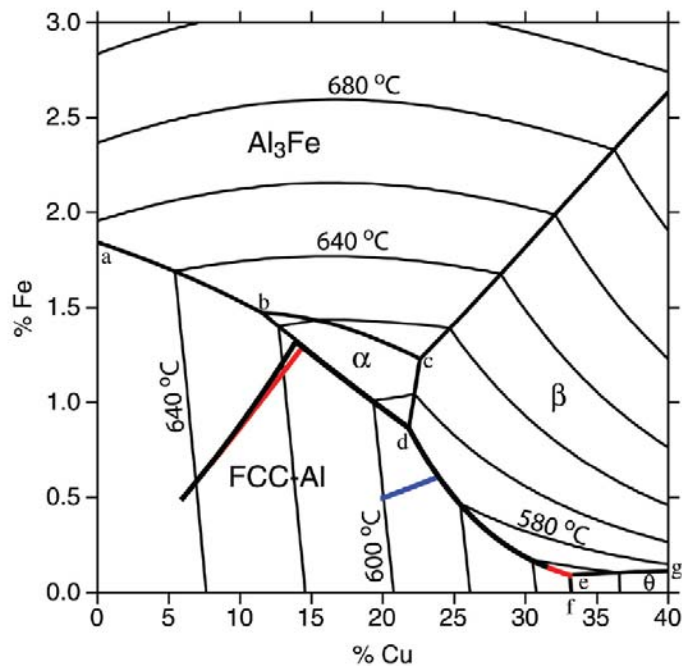
**Slika 35.** Promjena  $dH/dT$  i entalpije o temperaturi za leguru Sn-Au; crvena linija – Scheil kalkulacija [49]



**Slika 36.** DTA analiza legure Sn-Au [49]

### 3.1.3.3. Toplinska analiza ternarnih sustava

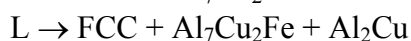
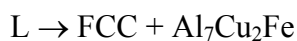
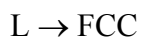
DTA analiza ternarnog sustava prikazana je na primjeru legure Al-Cu-Fe. Na slici 37 dana je likvidus projekcija za kut područja bogatog na aluminiju. U tom području skrućivanje počinje s primarnim aluminijem (FCC-Al faza). Pri većem udjelu bakra, bez željeza, skrućivanje počinje izlučivanjem  $\text{Al}_2\text{Cu}$  faze ( $\theta$ -faza), dok pri većem udjelu željeza, bez prisustva bakra skrućivanje počinje izlučivanjem  $\text{Al}_2\text{Fe}$  faze. Također su definirana i područja izlučivanja  $\alpha$ -faze,  $\text{Al}_6(\text{Fe}, \text{Cu})$  te  $\beta$ -faze,  $\text{Al}_7\text{Cu}_2\text{Fe}$  [49].



**Slika 37.** Likvidus projekcija za leguru Al-Cu-Fe za područje faznog dijagrama obogaćenog aluminijem [49]

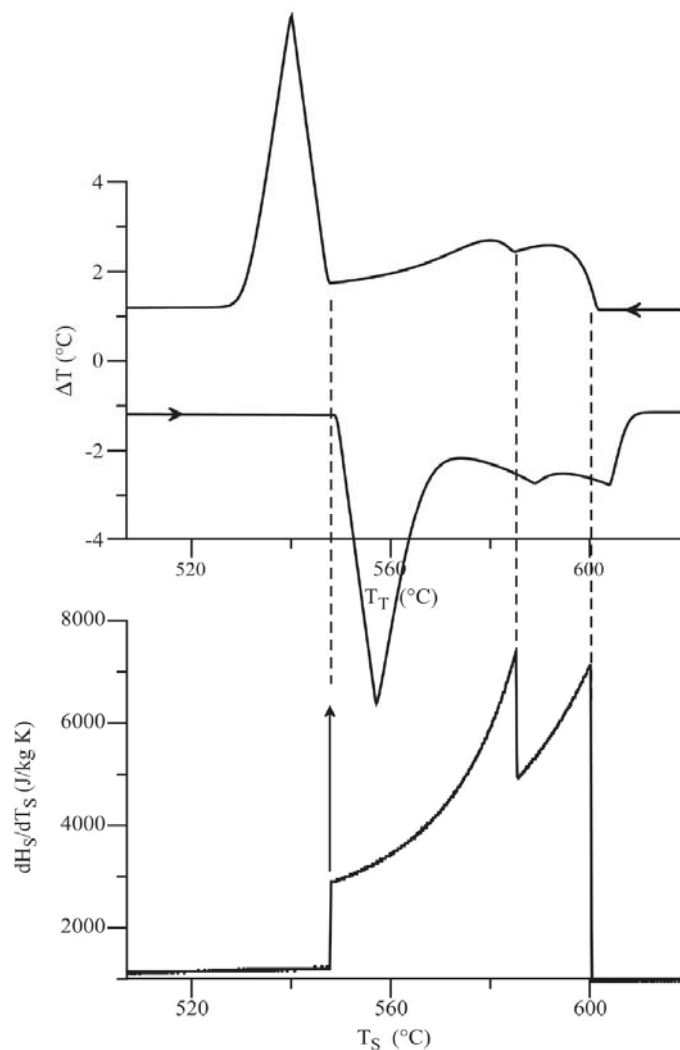
DTA krivulja i derivacija  $dH/dT$  za leguru sastava Al-20 % mas. Cu-0.5 % mas. Fe dane su na slici 38. Legura ovog sastava pokazuje mehanizam skrućivanja uobičajen za ternarne legure. Mehanizam se odvija u tri stupnja pri čemu dolazi do izlučivanja primarne faze, nakon toga druge faze te u konačnici ternarnog eutektika.

Mehanizam skrućivanja dan je slijedećim reakcijama:



Kao i kod binarnih sustava, na DTA krivulji hlađenja početak prvog egzoterma označava likvidus temperaturu ( $\sim 598\text{ }^{\circ}\text{C}$ ). Krivulja derivacije entalpije ( $dH/dT$ ) pokazuje „izotermalni skok“ u likvidusu, nakon čega krivulja opada do temperature od  $584\text{ }^{\circ}\text{C}$ , što se na DTA krivulji vidi kao početak novog egzoterma, vezanog uz sjecište monovarijantnog područja i izlučivanje  $\beta$ -faze. Posljednji egzoterm najvećeg intenziteta vezan je uz izlučivanje ternarnog eutektika (slika 38).

Krivulja zagrijavanja pokazuje, analogno krivulji hlađenja, tri endotermna pika. Početak prvog endoterma označava početak taljenja sve tri faze, no tijekom prvog endoterma samo se faza  $\text{Al}_2\text{Cu}$  u potpunosti otapa. Primarni aluminij, FCC i  $\text{Al}_7\text{Cu}_2\text{Fe}$  zaostaju u strukturi te se daljnjim zagrijavanjem nastavljaju taliti. Faza  $\text{Al}_7\text{Cu}_2\text{Fe}$  u potpunosti je rastaljena nakon završetka drugog endoterma, dok se primarni aluminij u potpunosti rastali tek pri trećem endotermnom prijelazu.



**Slika 38.** DTA i  $dH/dT$  krivulje za leguru Al-20Cu-0.5Fe [49]

Legura sa drugim sadržajem bakra, legura Al-6 % mas. Cu-0.5 % mas. Fe, pokazuje drugačiji mehanizam skrućivanja, ali također je primjer vrlo učestalog ponašanja ternarnih legura pri hlađenju materijala.

Mehanizam skrućivanja ovog sastava legura uz ravnotežne uvjete je slijedeći:

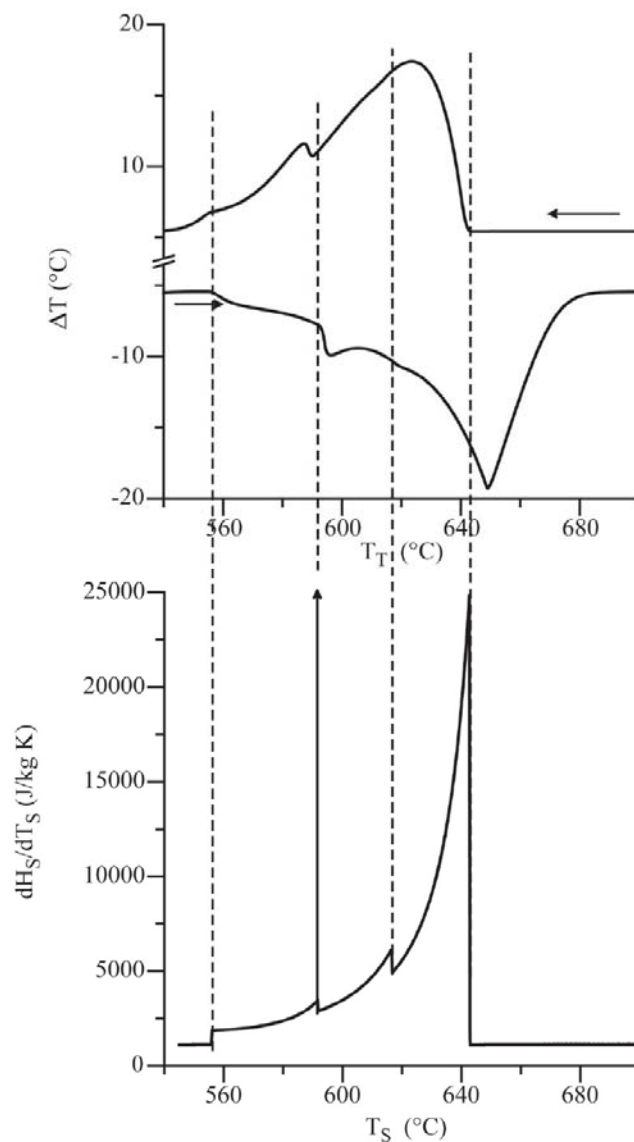
$L \rightarrow \text{FCC}$

$L \rightarrow \text{FCC} + \text{Al}_6 (\text{Fe}, \text{Cu})$

$L + \text{Al}_6 (\text{Fe}, \text{Cu}) \rightarrow \text{Al}_7\text{Cu}_2\text{Fe} + \text{FCC}$  (invarijantna reakcija)

$L \rightarrow \text{FCC} + \text{Al}_7\text{Cu}_2\text{Fe}$

Odgovarajuće DTA i  $dH_S/dT_S$  krivulje zagrijavanja i hlađenja dane su na slici 39.



**Slika 39.** DTA i  $dH/dT$  krivulje za Al-6Cu-0.5 Fe leguru [49]

I kod ovog sastava legure skrućivanje počinje s izlučivanjem primarnog aluminija pri temperaturi od 641 °C. Pri temperaturi od 616 °C dolazi do izlučivanja, uz primarni aluminij, i  $\alpha$ -faze,  $\text{Al}_6(\text{Fe,Cu})$ , što nije toliko izraženo na krivulji hlađenja, ali se na krivulji zagrijavanja uočava lagani endoterm pri ovoj temperaturi. Pri invarijantnoj temperaturi od 592 °C, pri ravnotežnim uvjetima,  $\alpha$ -faza u potpunosti nestaje, a u procesu se uz FCC javlja nova faza  $\text{Al}_7\text{Cu}_2\text{Fe}$ . Skrućivanje završava pri  $\sim 556$  °C.

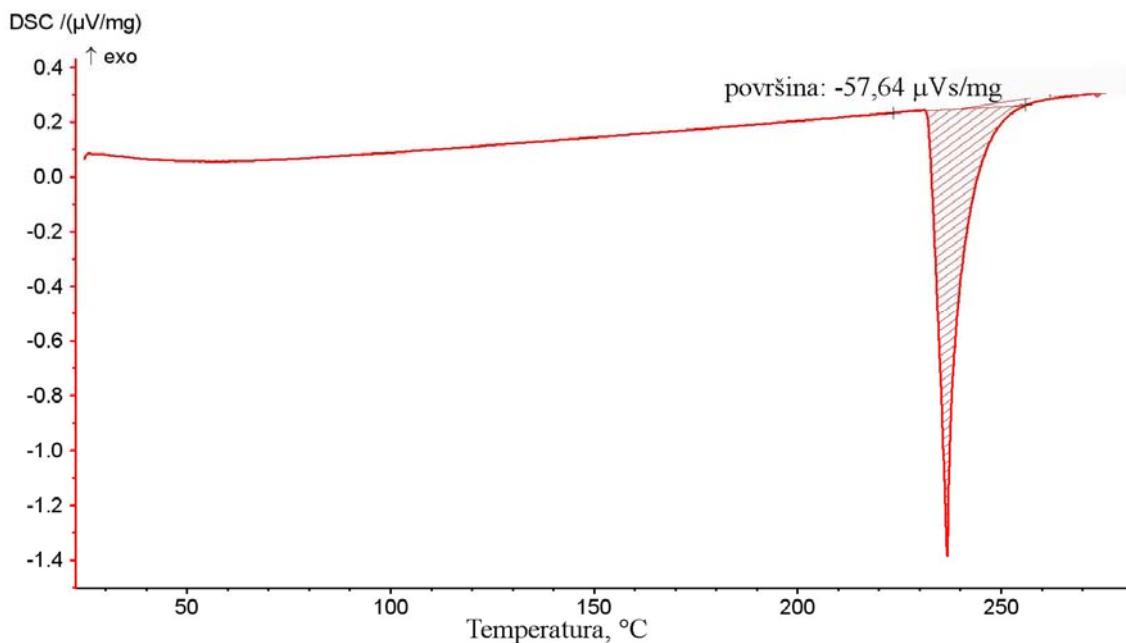
Do sada je dan prikaz određivanja temperatura faznih transformacija legura DSC odnosno DTA analizom. Toplina koja se dovodi u sustav pri endotermnom procesu ili se oslobađa u egzotermnom promjenom također se može kvantitativno odrediti. Toplina se određuje integriranjem površine pika promjene (slika 40), na osnovu slijedeće relacije:

$$m\Delta H_T = gK_s \int \Delta T dt \quad (31)$$

gdje je:

$gK_s$  – kalibracijska konstanta

$m$  – masa uzorka

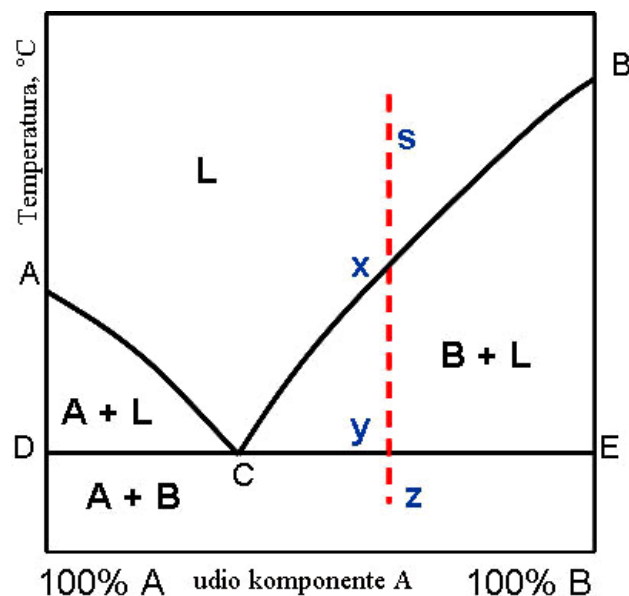


**Slika 40.** Određivanje topline fazne transformacije za kositar

### 3.1.3.4. Izrada faznih dijagrama

Diferencijalna pretražna kalorimetrija i diferencijalna toplinska analiza koriste se pri konstruiranju faznih dijagrama binarnih, ternarnih i višekomponentnih sustava. Način određivanja eksperimentalnih podataka za definiranje faznih dijagrama pokazali su mnogi autori [51-55].

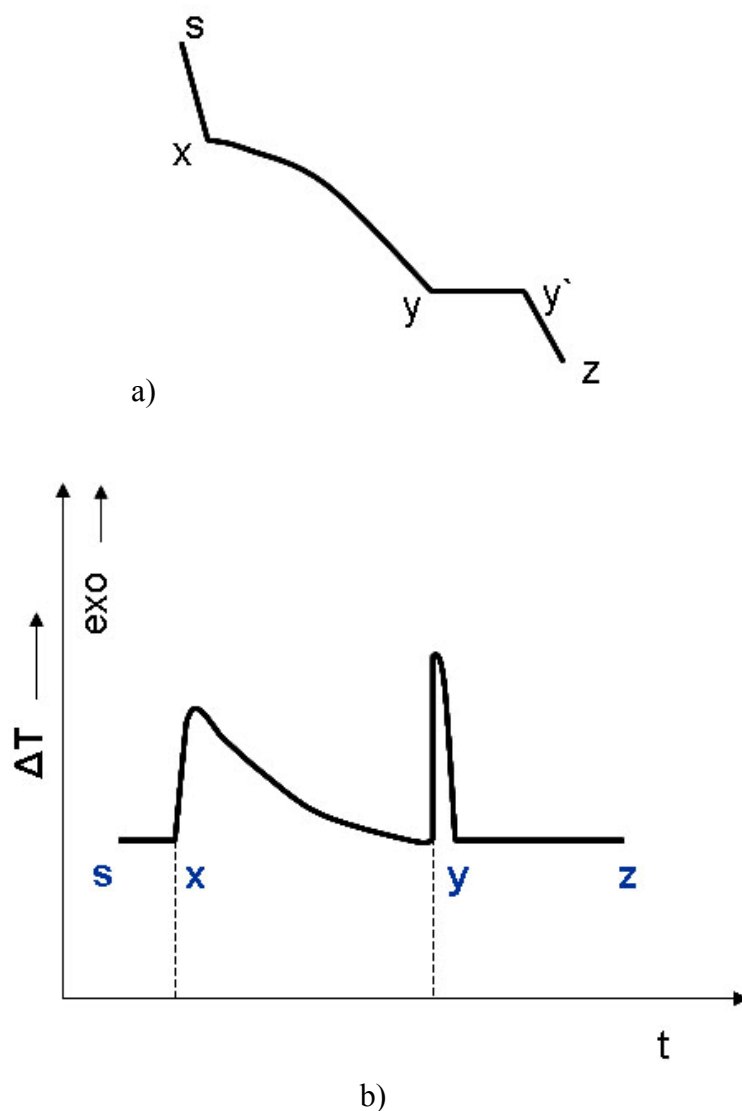
Pretpostavimo jednostavan eutektički dijagram stanja binarnog sustava komponenata A i B (slika 41).



**Slika 41.** Prikaz eutektičkog faznog dijagrama za binarni sustav [53]

Za binarnu leguru sastava *s* prikazanu na slici 41, eksperimentalne krivulje hlađenja i DTA krivulja dane su na slici 42. Hlađenjem iz taline nema promjene razlike temperatura na DTA krivulji sve dok ne dođe do početka izlučivanja krute faze komponente B, na dijagramu označene točkom *x*. U tom trenutku na DTA krivulji javlja se egzoterm kao posljedica oslobađanja topline, koji se polako spušta na baznu liniju kako se povećava koncentraciju krute faze. Pri eutektičkoj temperaturi, *y*, dolazi do pojave drugog egzoterma koji je vrlo oštar i brzo se vraća na baznu liniju. To je tipično ponašanje signala za eutektičku reakciju s obzirom da se reakcija odvija izotermno. Daljnjim hlađenjem dvofazne krute otopine nema daljnjih promjena razlike temperature te DTA krivulja zadržava ravnu baznu liniju [53].

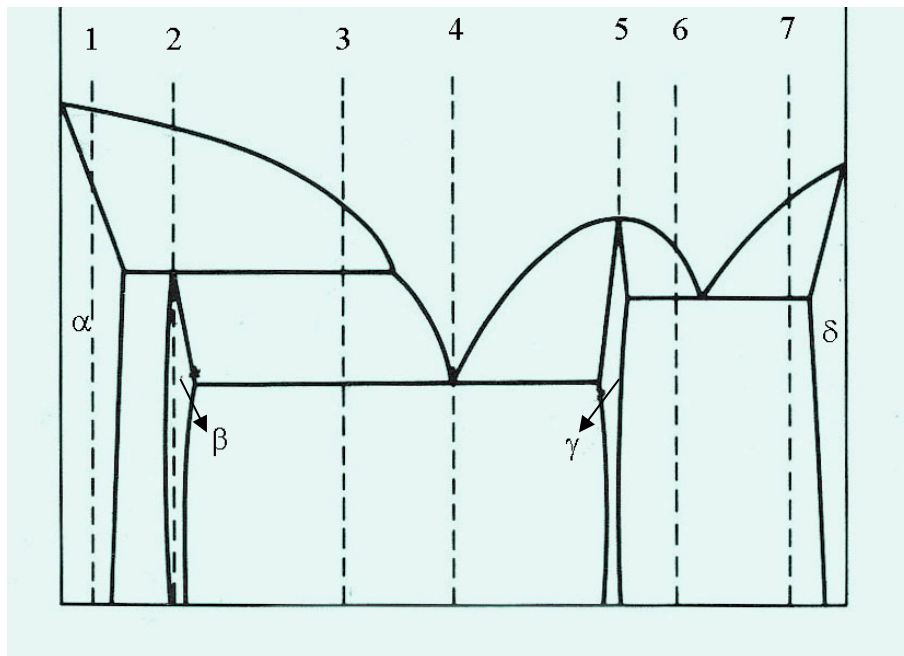
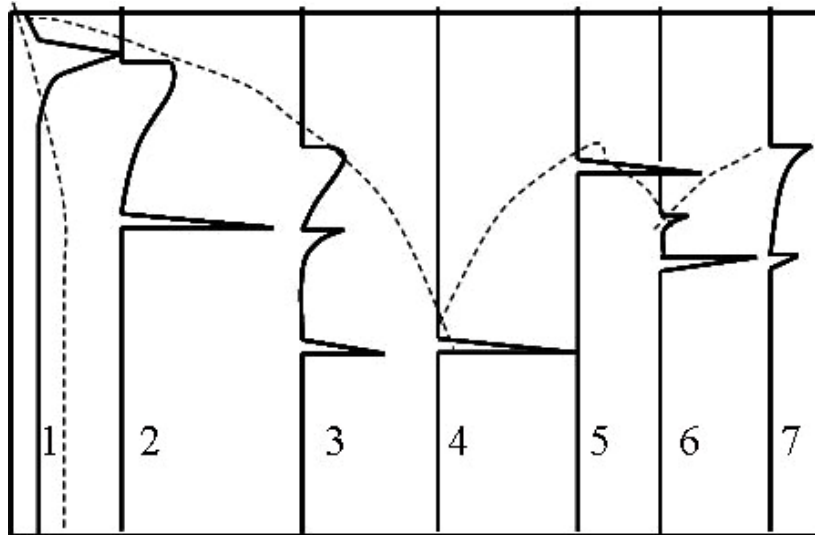
Da bi se mogao izraditi fazni dijagram stanja binarne legure potrebno je ispitati različite sastave legura kako bi se dobio skup DTA (DSC) krivulja, te na temelju očitavanja temperatura projicirao fazni dijagram.



**Slika 42.** Krivulja hlađenja (a) i DTA signal (b) za eutektičku binarnu leguru [53]

Na slici 43 dan je prikaz kompleksnijeg dijagrama binarnog sustava A-B i odgovarajuće DTA krivulje [53]. Krivulja 1 pokazuje jedan endotermni prijelaz vezan uz početak taljenja  $\alpha$ -faze. Na osnovi endoterma mogu se odrediti temperature likvidusa i solidusa. Druga krivulja pokazuje dva endoterma. Prvi endoterm definira likvidus za dani sastav legure, dok je drugi endoterm pri nižoj temperaturi vezan uz inkongruentno taljenje i peritektičku temperaturu. Krivulja 3 pokazuje još jedan dodatni endoterm koji odgovara eutektičkoj temperaturi. Krivulja 4 ima samo jedan endoterm eutektičke reakcije, dok peta krivulja pokazuje

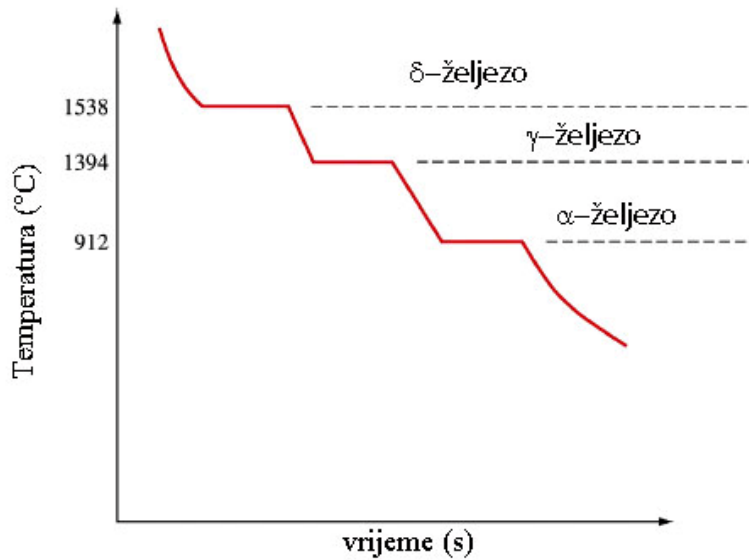
kongruentno taljenje a krivulje 6 i 7 opet eutektičku reakciju na drugoj temperaturi. Iscrtkanom linijom na eksperimentalnim krivuljama prikazan je način očitavanja temperatura i definiranje položaja likvidus krivulje.



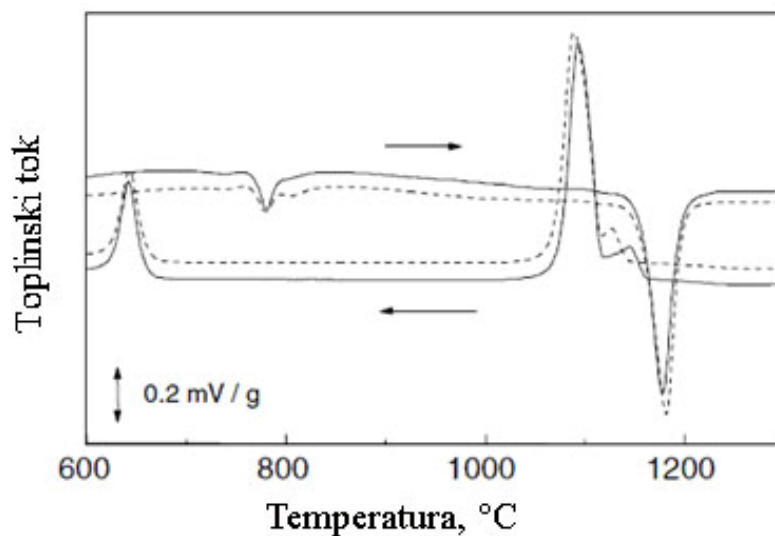
**Slika 43.** Odgovarajući DTA signali (a) i hipotetički fazni dijagram za binarni sustav (b) [53]



Na slici 44 dan je prikaz krivulje hlađenja za čisto željezo, a DTA analiza na slici 45. Krivulja hlađenja prikazuje izlučivanje  $\delta$ -Fe iz tekuće faze pri 1538 °C, zatim izlučivanje austenita ( $\gamma$ -Fe) pri 1394 °C te ferita ( $\alpha$ -Fe) pri 912 °C. Primjer DTA analize lijevanog željeza dan je na slici 45, gdje se vidi prijelaz na nižoj temperaturi vezan uz feromagnetičnu transformaciju materijala. Krivulja hlađenja pokazuje mali egzoterm koji je vezan uz primarno skrućivanje te zatim intenzivan pik vezan uz eutektičku transformaciju.

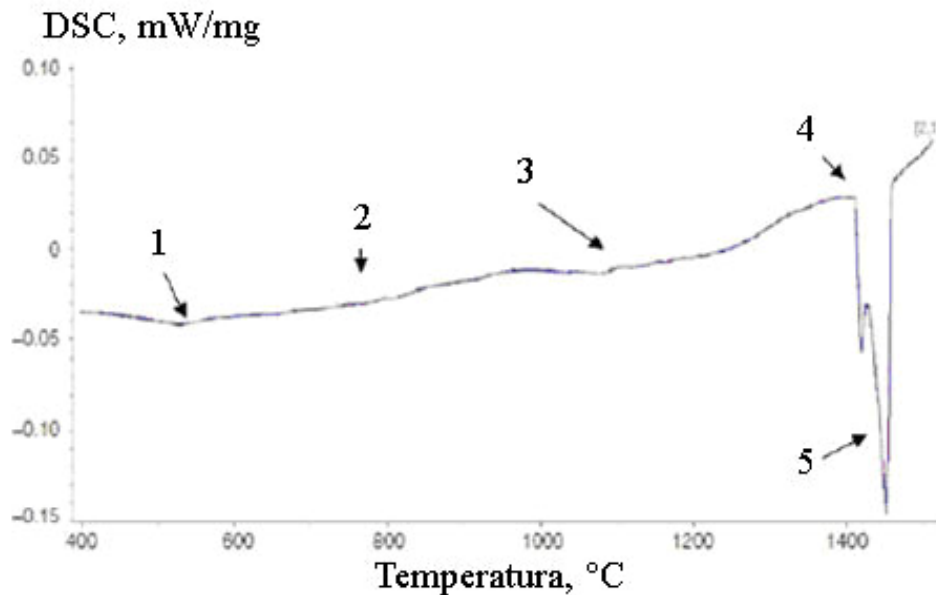


Slika 44. Krivulja hlađenja za željezo [55]



Slika 45. DTA analiza za dva uzorka lijevanog željeza [56]

Slika 46 daje prikaz DTA analize za dupleks čelik-SAF 2205. Pri nižim temperaturama na DTA krivulji pojavljuje se endotermni prijelaz (1D) vezan uz otapanje precipitata u čeliku. Drugi prijelaz (2D) koji se javlja samo kao promjena toplinskog kapaciteta, vezan je uz Curie temperaturu. Endoterm iznad 900 °C (3D) pokazuje nestanak austenita, a početak slijedećeg endoterma je kod 4D i označava solidus temperaturu ( $\gamma+\alpha+L$ ). Posljednji endoterm (5D) vezan je uz taljenje primarno skrućenog ferita [57].

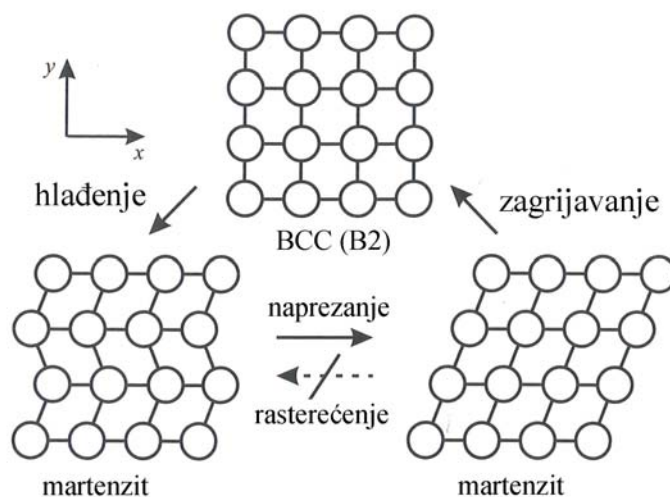


*Slika 46.* DTA analiza dupleks čelika [57]

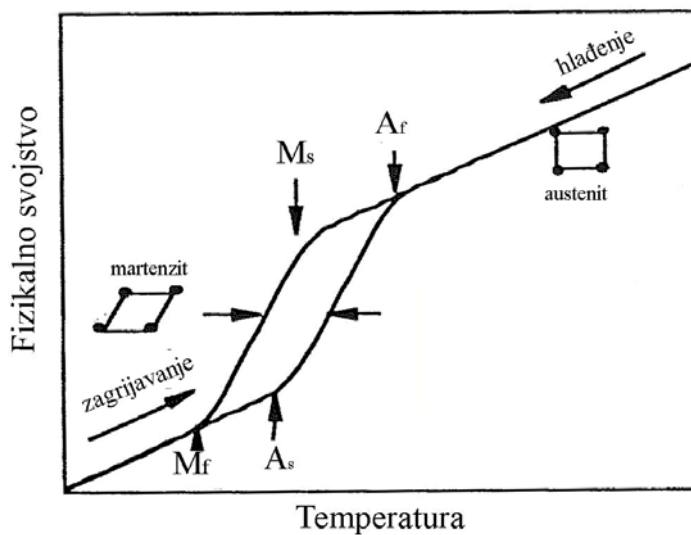
### 3.1.3.5. Toplinska analiza SMA legura

Toplinska analiza uspješno se primjenjuje pri određivanju faznih transformacija u legurama s efektom prisjetljivosti oblika (SMA legure). SMA legure su materijali koji pokazuju dva jedinstvena efekta, efekt prisjetljivosti oblika i pseudoelastični efekt [58-60]. Efekt prisjetljivosti oblika posljedica je povratne martenzitne transformacije koja može nastati temperaturnim efektom ili mehaničkim naprežanjem (slika 47). Efekt prisjetljivosti oblika vezan je uz povratak oblika induciranog deformacijom ispod temperature martenzitne transformacije i zatim zagrijavanjem iznad temperature transformacije. Pseudoelastični efekt vezan je uz izotermalni oporavak relativno velike deformacije tijekom naprežanja, relaksiranjem pri temperaturama iznad temperature transformacije. Najčešće korištene legure su legure nitinol (Ni-Ti), legure na bazi željeza, cirkonija i legure na bazi bakra, Cu-Al-Mn, Cu-Al-Ni, Cu-Al-Zn itd [58].

Na slici 48 dan je hipotetski graf koji pokazuje martenzitu transformaciju u legurama s efektom prisjetljivosti oblika.

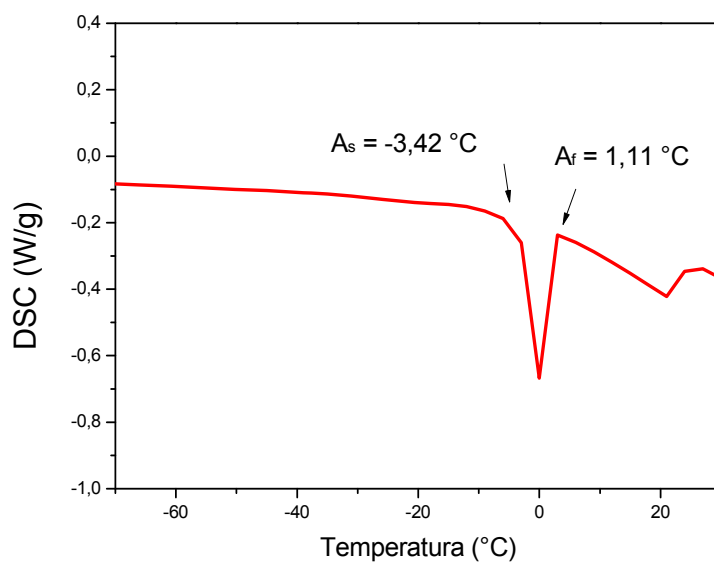


**Slika 47.** Prikaz martenzitivne transformacije u SMA legurama [58]

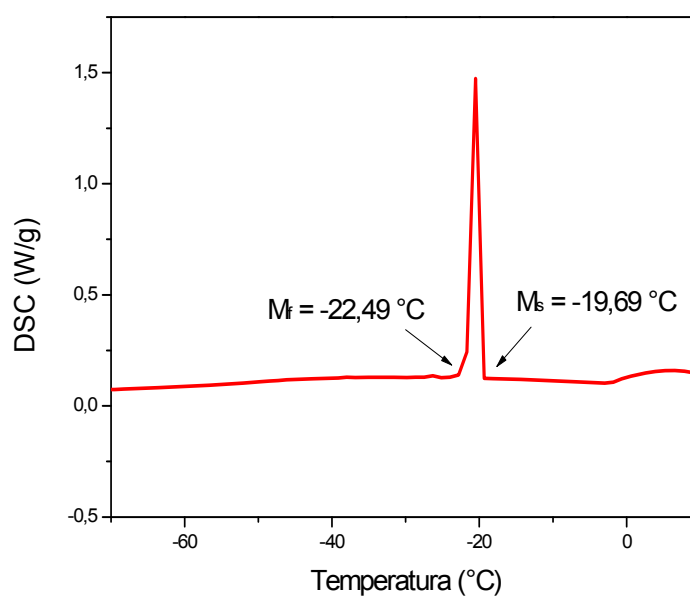


**Slika 48.** Teorijski prikaz martenzitivne transformacije u SMA leguri [47]:  $M_s$  i  $M_f$  – početak i završetak martenzitivne transformacije,  $A_s$  i  $A_f$  – početak i završetak austenitne transformacije

Eksperimentalno dobivene krivulje za SMA leguru Cu-Al-Mn pokazuju austenitnu transformaciju na krivulji zagrijavanja te martenzitnu transformaciju na krivulji hlađenja (slika 49). Rezultati toplinske analize koreliraju se i sa mikrostrukturnim ispitivanjima radi potvrde rezultata.



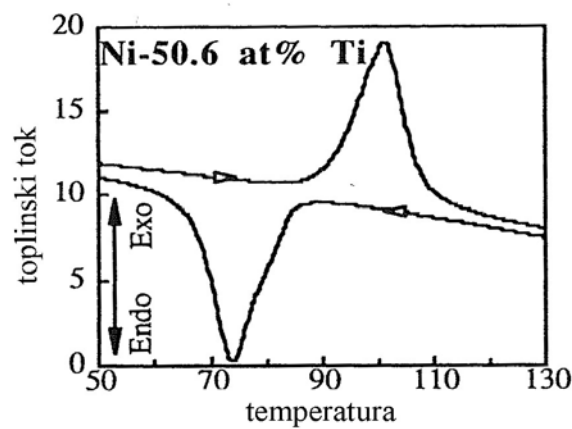
a)



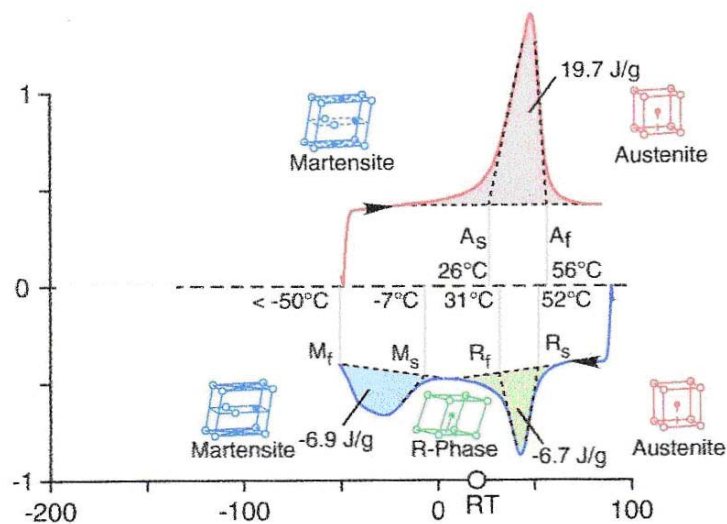
b)

**Slika 49.** Fazne transformacije u Cu-Al-Mn leguri: a) austenitna transformacija, b) martenzitna transformacija [60]

Na slici 50 dan je prikaz faznih transformacija SMA legure nitinol (Ni-Ti) koja se najviše primjenjuje. Nitinol je materijal koji pokazuje efekt prisjetljivosti oblika u području sastava 48 – 50 at. % Ti [47, 61]. Ovisno o malim promjenama udjela titana u leguri toplinska analiza materijala pokazuje promjene u odzivu termograma, jedan egzotermni prijelaz (slika 50a) ili dva egzotermna prijelaza na krivulji hlađenja (slika 50b). Pri većem udjelu titana u leguri, hlađenjem materijala dolazi do prijelaza visokotemperaturne austenitne u martenzitnu strukturu (slika 50a). Pri hlađenju legure s nešto većim udjelom nikla u sastavu dolazi hlađenjem do prijelaza austenitne strukture u međufazu, R-fazu, a zatim daljnjim hlađenjem, R-faze u martenzitnu fazu, što se na DSC (DTA) termogramu javlja kroz dva egzotermna pika (slika 50b). Tijekom zagrijavanja može doći do preklapanja ova dva pika, što rezultira jednim širokim endotermnim pikom, a posljedica je različite difuzivnosti transformacija pri zagrijavanju i hlađenju materijala.



a)



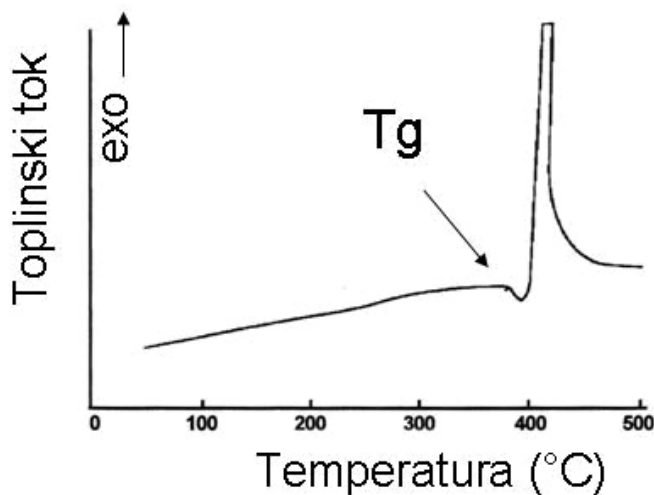
b)

**Slika 50.** Rezultati DSC analize Ni-Ti legure: a) legura s većim sadržajem titana, b) legura s većim sadržajem nikla [47, 61]

### 3.1.3.6. Amorfni materijali

Razvoj inženjerstva materijala omogućio je dizajn novih metalnih materijala koji nemaju u potpunosti kristalnu strukturu iako su u osnovi metali, već amorfnu, neuređenu strukturu, s atomima slučajno raspoređenim u strukturi. Metalna stakla ne pokazuju defekte u strukturi kristala, odnosno dislokacije, što je slučaj većine metalnih legura. Metalna stakla pokazuju izvrsnu kombinaciju visoke čvrstoće, dobre deformabilnosti i visoke lomne žilavosti [62]. Ovi materijali pokazuju pri zagrijavanju/hlađenju novu transformaciju koju ne pokazuju drugi metali i metalne legure, a to je temperatura staklastog prijelaza, odnosno staklišta. Staklišta materijala je transformacija 2. reda, vezana uz promjenu specifičnog toplinskog kapaciteta, što je opisano u poglavlju 2.1.3.

Primjer DSC analize metalnog stakla dan je na slici 51. Prvi pad bazne linije na DSC krivulji očitava se kao staklišta materijala. Odmah nakon temperature staklišta na krivulji se može vidjeti egzoterm koji definira očvršćavanje metalnog stakla, a temperatura transformacije očitava se iz maksimuma pika.



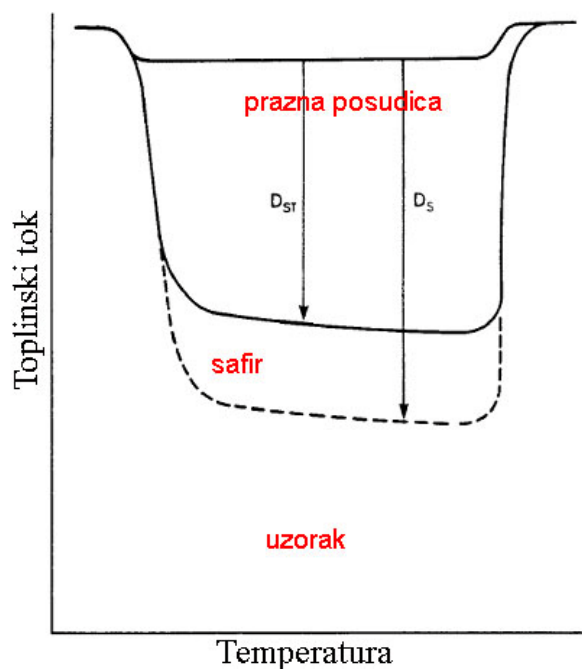
*Slika 51.* DSC analiza metalnog stakla [63]

### 3.1.3.7. Određivanje specifičnog toplinskog kapaciteta

DSC analizom moguće je odrediti specifični toplinski kapacitet metalnih materijala. Princip se zasniva na mjerenju specifičnog toplinskog kapaciteta materijala usporedbom s materijalom poznatog specifičnog toplinskog kapaciteta. Eksperimentalno određivanje specifičnog toplinskog toka zahtjeva tri eksperimentalna mjerenja: mjerenje prazne posudice, posudice s standardom (najčešće safirom) te mjerenje uzorka (slika 52).

Specifični toplinski kapacitet određuje se prema jednadžbi:

$$\frac{D(\text{uzorka})}{D(\text{safira})} = \frac{c_p(\text{uzorka})}{c_p(\text{safira})} \quad (32)$$

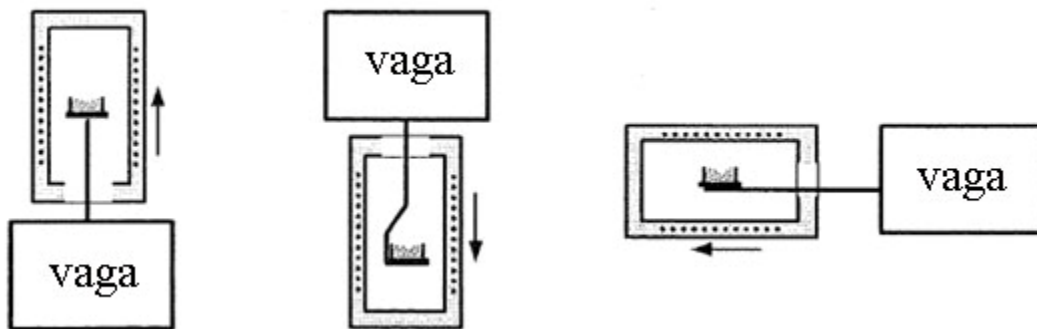


**Slika 52.** Prikaz određivanja specifičnog toplinskog toka DSC analizom

### 3.1.4. TERMOGRAVIMETRIJA

Termogravimetrija je tehnika toplinske analize koja omogućuje praćenje promjene ispitivanog materijala pri kontroliranom zagrijavanju. Ispitivanja se mogu provoditi u području temperatura od sobne temperature do 2000 °C, u atmosferi argona, dušika, zraka, kisika ili helija. Postoje tri osnovna načina izvedbe termovage: horizontalni, viseći i uspravni (slika 53) [64].

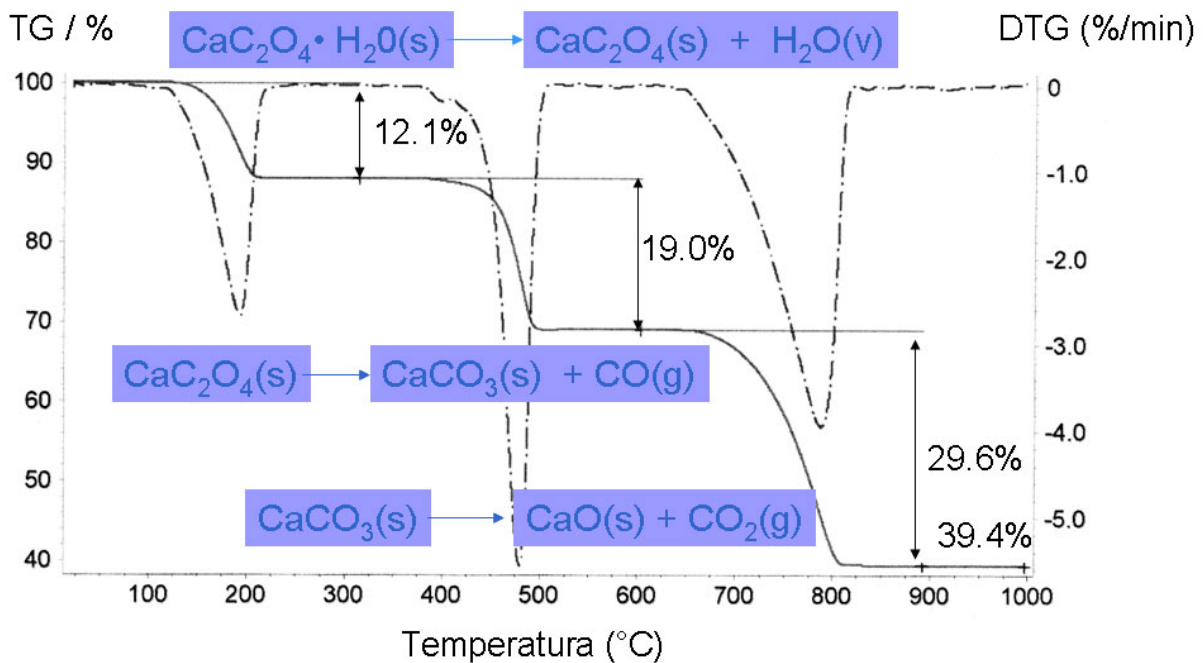
Uzorak se stavlja u posudicu koja je povezana s vagom te zagrijava unutar peći kontroliranom brzinom. Ovisno o promjenama koje se žele pratiti ovisi odabir atmosfere. Za praćenje termičke razgradnje materijala i transformacija ispitivanje se provodi u inertnoj atmosferi argona ili dušika. Oksidativne promjene metala i oksidativna stabilnost materijala (OIT) prati se se u atmosferi kisika ili zraka.



*Slika 53.* Različite izvedbe termogravimetra [32]

Klasičan primjer termograma dan je na slici 54.

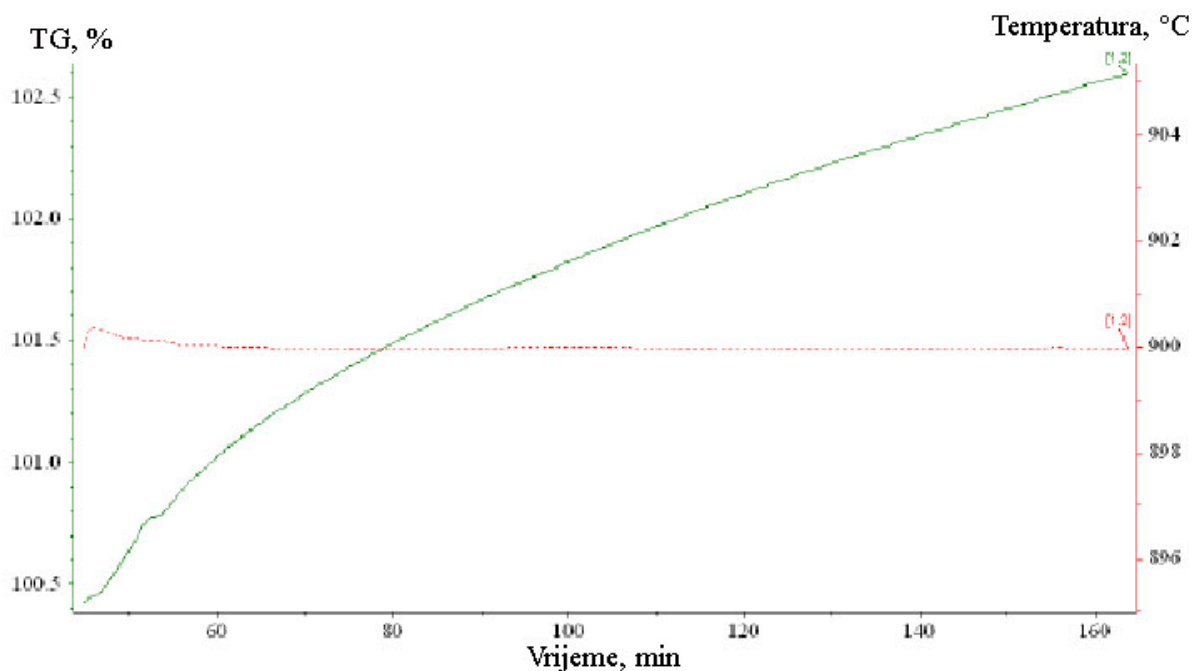




*Slika 54.* TG/DTG krivulja [32]

Primjer TG analize materijala dan je za anorganski materijal, kalcijev-oksalat, s obzirom da predstavlja školski primjer i jednostavno se mogu pratiti promjene materijala (slika 54). Puna linija termograma predstavlja promjenu gubitka mase tijekom zagrijavanja (TG) dok iscrtkana linija predstavlja prvu derivaciju promjene mase, odnosno brzinu promjene mase (DTG). Maksimalna intenzivnost derivirane krivulje odgovara infleksiji termogravimetrijske krivulje. Dani termogram pokazuje tri temperaturna intervala gubitka topline. Prvi interval vezan je uz gubitak vode iz materijala, koja u ovom slučaju iznosi 12 % mas. Drugi interval predstavlja razgradnju kalcij-oksalata koja počinje pri temperaturi od ~ 400 °C. Prvi stupanj razgradnje odvija se do stvaranja stabilne komponente kalcij-karbonata,  $\text{CaCO}_3$ . Iznad 600 °C počinje razgradnja druge komponente, kalcij-karbonata, do kalcij-oksida,  $\text{CaO}$ , koji je stabilna komponenta i pri temperaturama iznad 800 °C. Na osnovi ovakve analize materijala moguće je pratiti mehanizam razgradnje materijala, odrediti udio pojedinih komponenti u materijalu, udio stabilne komponente te temperaturna područja stabilnosti komponenti.

Za metalne materijale termogravimetrija se uglavnom koristi za praćenje oksidacije materijala. Primjer termogravimetrijske analize čistog bakra dan je na slici 55.

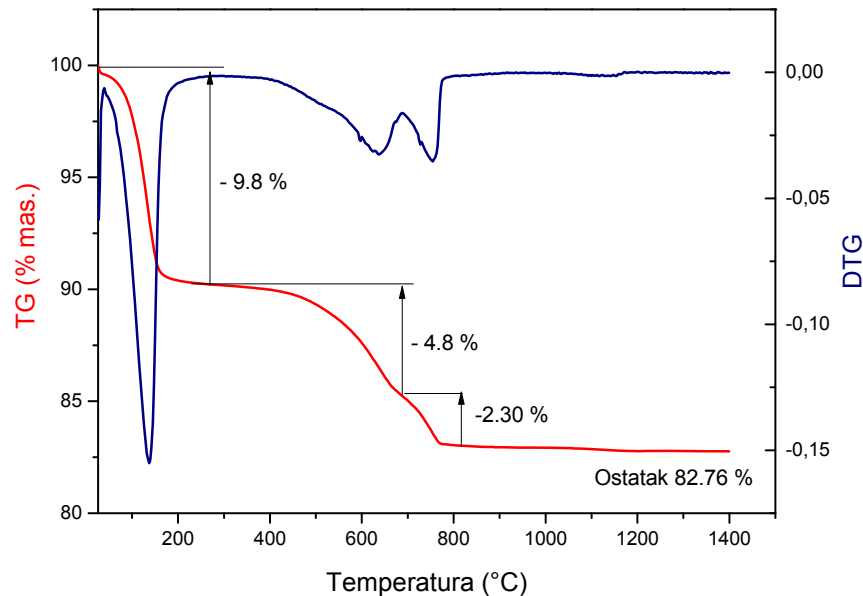


*Slika 55.* Oksidacija bakra [65]

Termogravimetrijska analiza vrlo je pogodna metoda za istraživanje stabilnosti drugih materijala prisutnih pri proizvodnji metalnih odljevaka, primjerice bentonita i kvarcnog pijeska, koje su osnovne komponente za pripremu kalupnih mješavina. Toplinska stabilnost bentonita važna je kako sa stajališta kvalitete kalupne mješavine, time i kvalitete odljevka, tako i sa ekonomskog stajališta, s obzirom da toplinska stabilnost materijala definira udio bentonita korištenog u kalupnoj mješavini. Time stabilnost bentonita utječe na cijenu sirovine, kao i cijenu konačnog proizvoda. Toplinska analiza materijala tehnikama termogravimetrije i diferencijalne pretražne kalorimetrije pruža mogućnost simuliranja uvjeta u kalupnoj mješavini koji se javljaju tijekom proizvodnog procesa lijevanja, osobito u područjima kalupne mješavine udaljenijim od kontakta rastaljenog metala i kalupa [66, 67].

Primjer termogravimetrijske analize dan je za komercijalni uzorak bentonita na slici 56. Bentoniti općenito tijekom zagrijavanja pokazuju karakteristične termičke reakcije: dehidracije, dehidroksilacije, dekompozicije/amorfizacije te rekristalizacije [67]. TG krivulja danog bentonita pokazuje tri značajna intervala gubitka mase do temperature od 1200 °C. Prvi interval gubitka mase javlja se u temperaturnom području do 200 °C, i vezan je uz gubitak mase uslijed gubitka vlage iz uzorka, odnosno dehidraciju materijala. Tijekom procesa dehidracije materijala adsorbirana voda s vanjske površine, kao i voda između slojeva s unutrašnje površine materijala, desorbira, što rezultira endotermnim termičkim procesom [68, 69]. Drugi temperaturni interval vezan je uz proces dehidroksilacije montmorilonita (osnovni mineral bentonita), što podrazumjeva početak razaranja strukture minerala. Na TG krivulji na slici 56 mogu se vidjeti dva intervala gubitka mase vezana uz dehidroksilaciju, prvi iznad ~380 °C i drugi iznad 650 °C, što ukazuje da je komercijalni bentonit smjesa dva tipa bentonita s različitih nalazišta. Toplinska stabilnost bentonita definirana je temperaturom početka procesa dehidroksilacije, s obzirom da pri toj temperaturi bentonit počinje gubiti svoja vezivna svojstva, koja su u potpunosti uništena iznad 800 °C tzv. mrtvi bentonit, što je vidljivo iz TG krivulje. Temperatura početka dehidroksilacije, odnosno

toplinska stabilnost bentonita definira koliko će biti razrušena struktura pojedinog bentonita pri procesu lijevanja materijala, odnosno koliki udio bentonita se može ponovo koristiti u povratnom procesu pripreme kalupne mješavine.



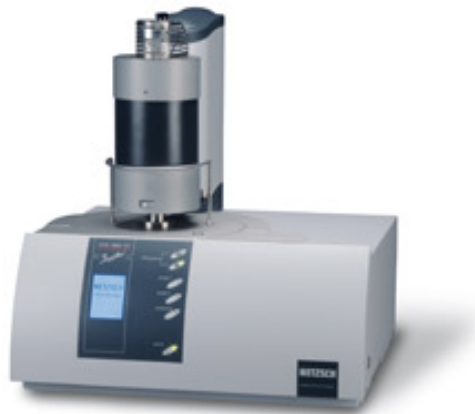
**Slika 56.** TG/DTG analiza bentonita [69]

### 3.1.5. SIMULTANA TEHNIKA TOPLINSKE ANALIZE

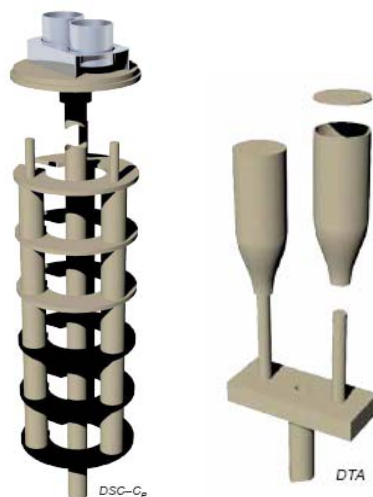
Simultana tehnika toplinske analize kombinacija je dvije tehnike analize, diferencijalne pretražne kalorimetrije/termogravimetrije ili diferencijalne toplinske analize/termogravimetrije. Radi se o novoj tehnologiji izvedbe uređaja koja omogućuje dobivanje više podataka o toplinskom ponašanju materijala u kraćem vremenu. STA analizator prikazan je na slici 57.

U kućištu uređaja smještena je termovaga na koju je vezan keramički nosač uzoraka. Ovisno o izvedbi nosača primjenjujemo DSC/TG ili DTA/TG tehniku analize (slika 58). Pećnica od rodija omogućuje zagrijavanje materijala od sobne temperature do 1650 °C, no moguća je izvedba i od grafita ili volframa koja omogućuje zagrijavanje materijala i do 2400 °C.

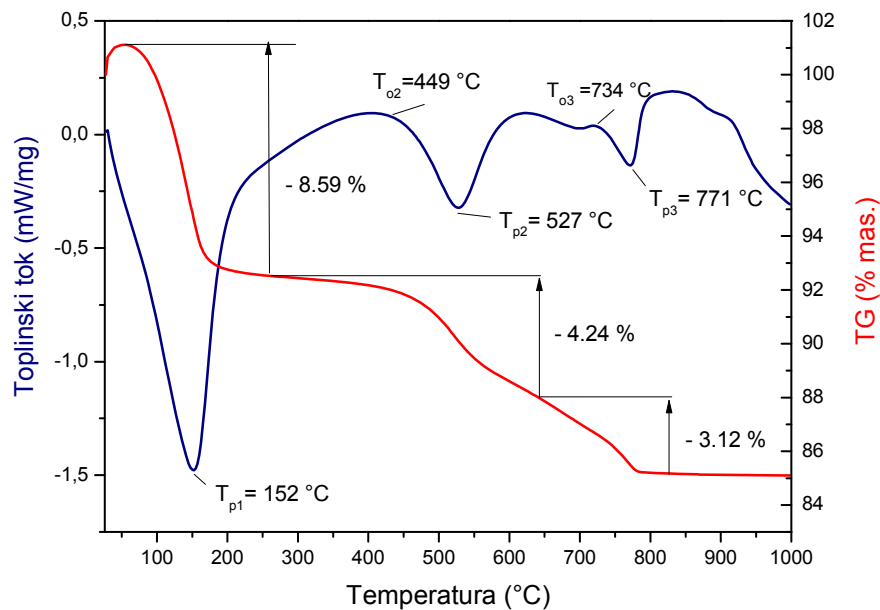
Na slici 59 dan je prikaz rezultat STA analize na kojoj se može vidjeti istovremeni odziv promjene toplinskog toka (DSC) i gubitka mase s promjenom temperature (TG).



*Slika 57.* Fotografski snimak simultanog toplinskog analizatora [70]



*Slika 58.* DSC/TG i DTA/TG nosač [70]



*Slika 59.* STA analiza bentonita [69]

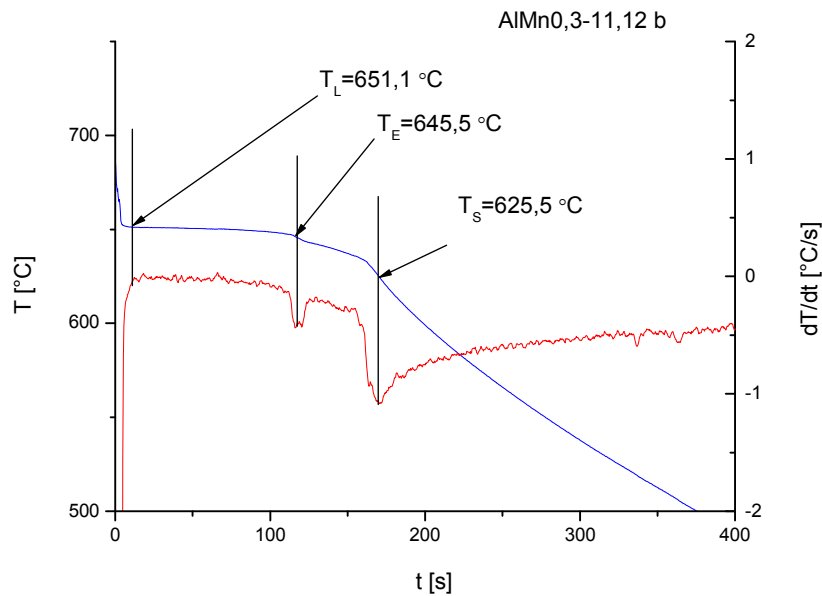
### 3.1.6. JEDNOSTAVNA TOPLINSKA ANALIZA

Jednostavna toplinska analiza je tehnika kojom se prati promjena temperature s vremenom tijekom hlađenja materijala [65, 71]. Nakon taljenja materijala u indukcijskoj peći, talina se ulijeva u mjernu ćeliju tzv. Croning ćeliju, opremljenu termoparom Ni-CrNi. Mjerni sustav povezan je s programom kojim se prati mjerni signal te prevodi u digitalni oblik (slika 60).

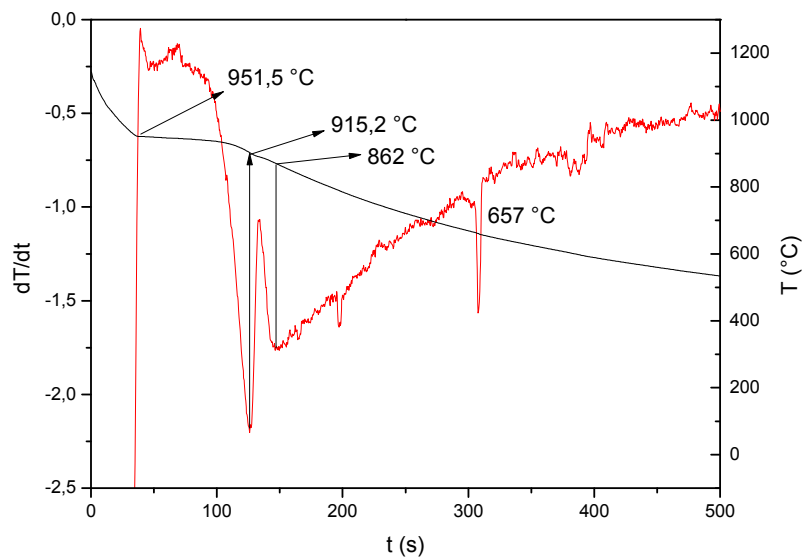


*Slika 60.* Jednostavna toplinska analiza [65]

Primjer krivulje dobivenih jednostavnom toplinskom analizom dane su na slikama 61 i 62.



**Slika 61.** Krivulja dobivena jednostavnom toplinskom analizom Al-legure [65]



**Slika 62.** Krivulja jednostavne toplinske analize Cu-Al-Mn legure

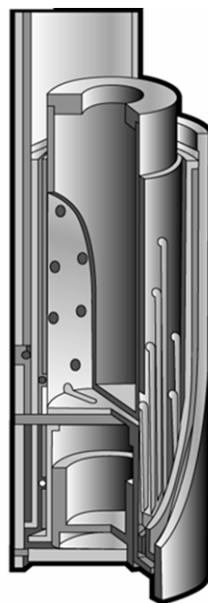
JTA termogram daje promjenu temperature materijala s vremenom hlađenja te njenu derivaciju, odnosno brzinu hlađenja. Na osnovi mjerenja mogu se odrediti temperature faznih transformacija te vremenski intervali pojedinih sekvenci. Na krivulji Al legure (slika 61) prva

promjena krivulje hlađenja definira početak formiranja nukleusa, odnosno početak kristalizacije. Ta temperatura odgovara temperaturi likvidusa. Derivirana krivulja olakšava praćenje promjena na krivulji promjene temperature i ukazuje na još dvije transformacije: prvu transformaciju vezanu uz temperaturu eutektita te drugu vezanu uz temperaturu solidusa. JTA analizom također se mogu odrediti vremenski interval kristalizacije legure, podhlađenje itd. Proces skrućivanja može se promatrati pri različitim brzinama hlađenja materijala, na što utječe i tip materijala i geometrija mjerne ćelije [71].

### 3.1.7. DROP-KALORIMetriJA (CALVET)

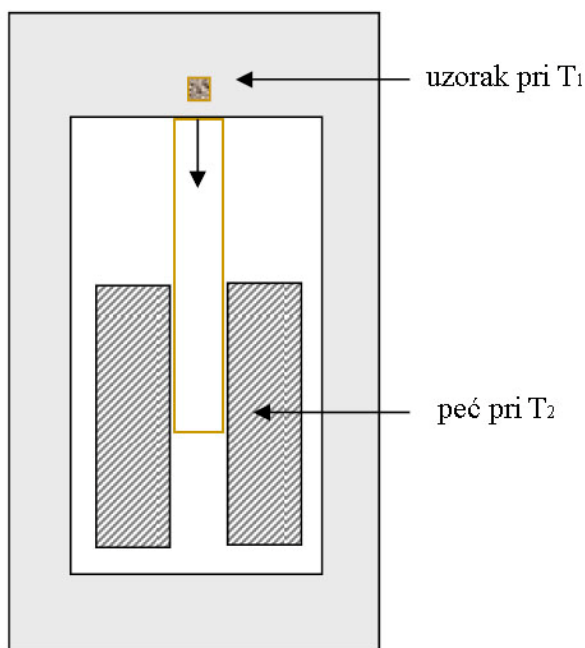
Drop-kalorimetrija je tehnika kojom je određena većina literaturnih podataka za toplinski kapacitet materijala [23, 39, 72]. Drop-kalorimetar je u stvari DSC kalorimetar s toplinskim tokom i cilindričnom izvedbom, koji je već prethodno spomenut.

Detektor drop-kalorimetra prikazan je na slici 63. Kalorimetar je dizajniran tako da omogućuje smještaj posuda s uzorkom vertikalno te dozvoljava veći radni volumen ispitivanog uzorka, što je neophodno za ispitivanja drop-kalorimetrijom. Detektor se sastoji od velikog broja termoparova na površini eksperimentalne komore smještenim na različitim visinama, što osigurava vrlo dobru integraciju toplinskih promjena koje nastaju u materijalu te visoku osjetljivost instrumenta i precizno određivanje integralne promjene entalpije, gotovo neovisno o količini samog uzorka u posudi.



*Slika 63.* Fotografski snimak detektora drop-kalorimetra [72]

Osnovni princip drop-kalorimetrije je da se uzorak određene temperature,  $T_1$ , najčešće je to sobna temperatura, dodaje se u posudu unutar bloka kalorimetra okruženog grijačima pomoću kojih se kontrolira temperatura kalorimetra,  $T_2$  (slika 64). Razlikuje se princip direktne i indirektno drop-kalorimetrije.



**Slika 64.** Prikaz direktne drop-kalorimetrije [72]

Pri direktnoj drop-kalorimetriji određuje se ukupna toplina potrebna da se uzorak zagrije s početne temperature na temperaturu u kalorimetru. Ukoliko u mjenom temperaturnom području materijal ne prolazi kroz faznu transformaciju tada je promjena entalpije dana relacijom:

$$\Delta H = \int_{T_1}^{T_2} c_p dT \quad (33)$$

Specifični toplinski kapacitet ne određuje se direktno drop-kalorimetrijom, već kroz promjenu entalpije. Može se odrediti specifični toplinski kapacitet u određenoj temperaturi ili kroz neki temperaturni interval. Za određivanje specifičnog toplinskog kapaciteta pri jednoj temperaturi potrebno je provesti mjerenja na dvije različite temperature, no temperaturna razlika ne smije biti prevelika. Na svakoj temperaturi materijal se dodaje postupno, a prije

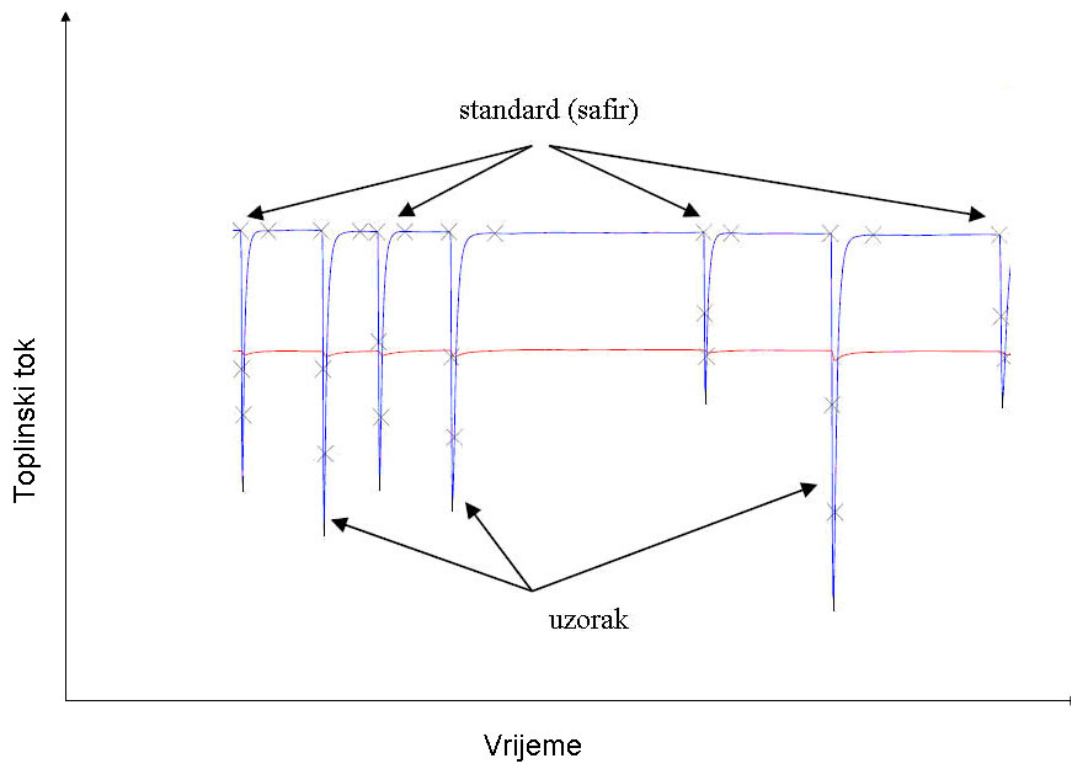


svakog dodavanja provodi se kalibracija standardom (slika 65). Specifični toplinski kapacitet određuje se kao prosječna vrijednost prema jednadžbama:

$$\Delta H_1 = \int_{T_0}^{T_1} c_p dT \quad \text{i} \quad \Delta H_2 = \int_{T_0}^{T_2} c_p dT \quad (34)$$

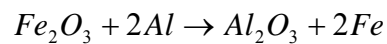
$$\bar{c}_p = \frac{(\Delta H_1 + \Delta H_2)}{(T_2 - T_1)} \quad (35)$$

Primjer mjerenja specifičnog toplinskog kapaciteta dan je na slici 65.



**Slika 65.** Primjer određivanja specifičnog toplinskog kapaciteta direktnom drop-kalorimetrijom [72]

Određivanje entalpije reakcije direktnom drop-kalorimetrijom može se vidjeti na primjeru termitne reakcije na slici 66.

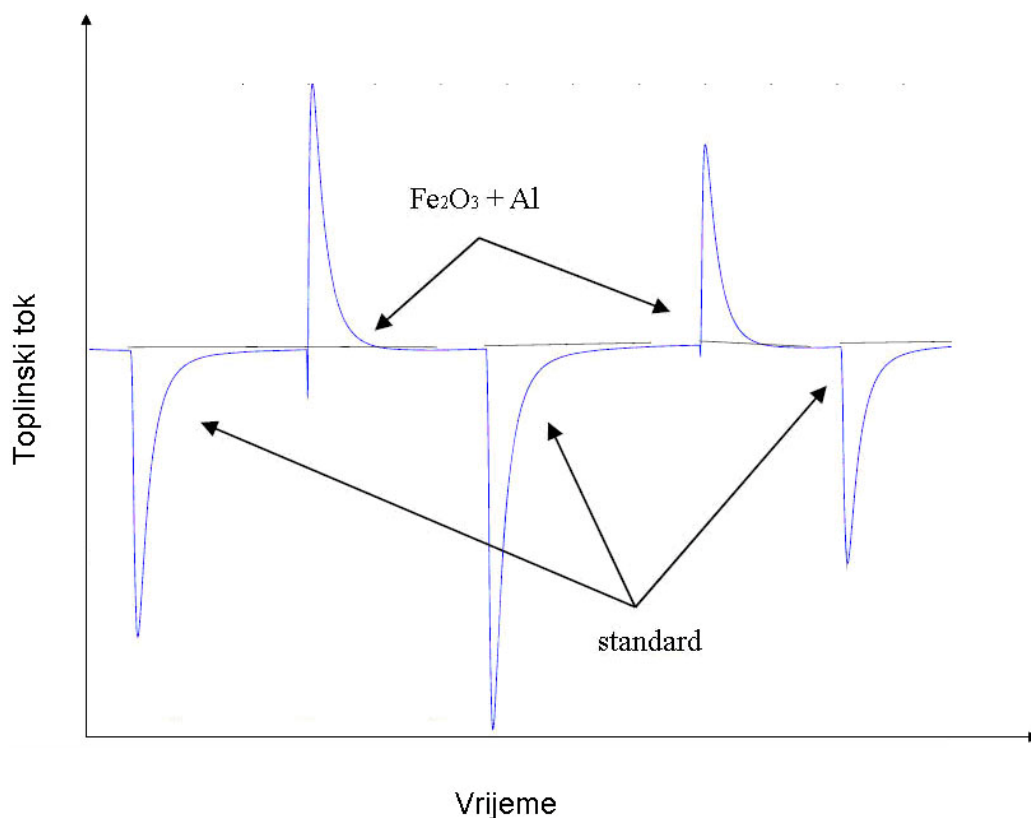


Pri termitnoj reakciji aluminij je oksidiran oksidom željeza. Reaktanti reakcije vrlo su stabilni pri sobnoj temperaturi, ali izloženi visokoj temperaturi oni reagiraju vrlo intenzivnom egzotermnom reakcijom. Da bi se odredila entalpija takve reakcije, uzorak smjese se dodaje sa sobne temperature u drop-kalorimetar pri temperaturi od 1550 °C. Da bi se odredila entalpija miješanja potrebno je provesti mjerenje i s čistim reaktantima. Ukupna promjena entalpije određuje se prema relaciji 36.

$$\Delta H = \int_{T_1}^{T_2} (xc_{pA} + yc_{pB})dT + (\Delta H_A) + \Delta H(A_xB_y)_r \quad (36)$$

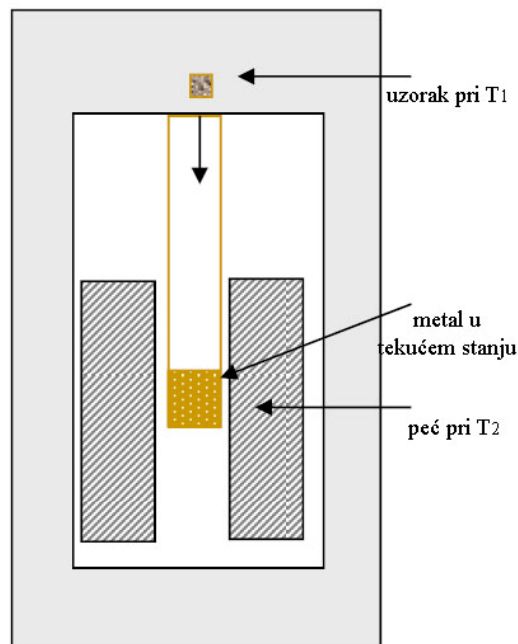
gdje je:

$\Delta H_A$  je toplina taljenja komponente A.



**Slika 66.** Drop-kalorimetrija termitne reakcije [72]

Drop-kalorimetrija s talinom (Calvet-mikrokalorimetar) podrazumjeva određivanje ukupne promjene entalpije uzorka koji se s temperature  $T_1$  dodaje u kupku s rastaljenim metalom ili metalnom legurom temperature  $T_2$ . Uzorak se dodaje u određenim vremenskim intervalima i do 30 puta te se određuje integralni toplinski tok pri konstantnom tlaku (slika 67). Na taj se način može odrediti promjena entalpije i binarnih i ternarnih legura [39].



**Slika 67.** Drop-kalorimetrija s talinom [72]

Sa svakim dodavanjem metala u tekuću kupku, dolazi do promjene entalpije:

$$\Delta H_{drop} = n_i (H_{m,i,T} - H_{m,i,T_0}) + \Delta H_r \quad (37)$$

gdje su:

$n_i$  – broj molova dodanog metala

$T$  – temperatura kalorimetra

$T_0$  – početna temperatura

$H_r$  – entalpija reakcije

$H_{m,i,T} - H_{m,i,T_0}$  – promjena entalpije u temperaturnom intervalu

Razlika u entalpiji određuje se prema Dinsdalovom polinomu. Slobodna Gibbsova energija i entalpija prema Dinsdalovom polinomu ovise o temperaturi prema jednadžbama:

$$G = a + bT + cT \ln(T) + \sum dT^n \quad (38)$$

$$H = a - cT - \sum (n-1)dT^n \quad (39)$$

S obzirom da se dodaje vrlo mala količina uzorka parcijalna entalpija miješanja može se pisati:

$$\bar{\Delta H}_i^E \approx \Delta H_r / n_i \quad (40)$$

gdje su:

$\bar{\Delta H}_i^E$  - parcijalna molarna entalpija miješanja  
 $\Delta H_r$  - entalpija reakcije  
 $n_i$  - količina dodanog metala

Ukupna entalpija miješanja određuje se na osnovu sumarnih entalpija reakcije te ukupne količine uzorka prema relaciji:

$$\Delta H^E = \sum_i \Delta H_r / \left( n_p + \sum_i n_{drop,i} \right) \quad (41)$$

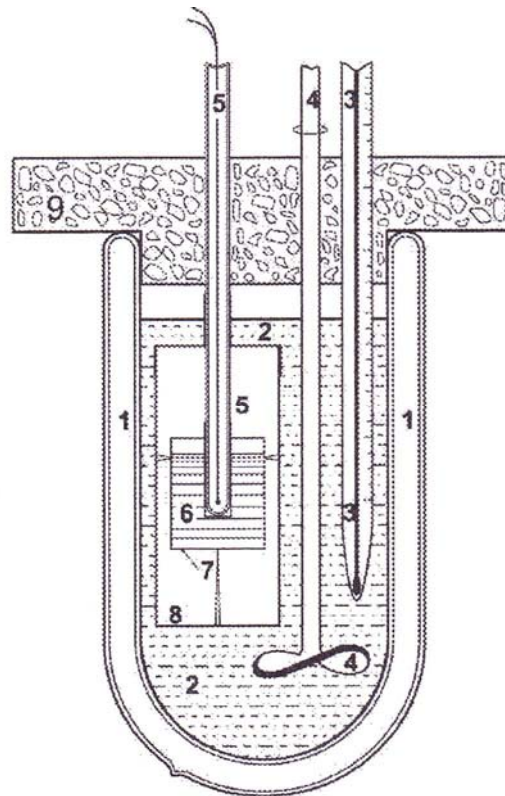
gdje je:

$n_p$  - broj molova startnog metala u posudi

### 3.1.8. OELSENOVA KALORIMETRIJA

Oelsenova kalorimetrija je tehnika analize pomoću koje se na principu klasične kalorimetrije određuju termodinamički parametri. Oelsen je 1956. godine razvio ovu metodu, i od tada ona se vrlo uspješno primjenjuje za određivanje aktiviteta i koeficijenta aktivnosti binarnih i ternarnih legura [23, 52, 73, 74]. Oelsenov kalorimetar prikazan je na slici 68. Kalorimetar se sastoji od Dewar-tikvice s vodom, mješača te Bekmanovog termometra. Također sadrži kućište od bakra unutar kojeg se stavlja epruveta s uzorkom. Uzorak se

zagrijava u zasebnoj pećnici do 100 °C iznad temperature taljenja i zatim se prebacuje u vatrostalnu epruvetu kalorimetra. Tijekom hlađenja uzorka prati se promjena temperature uzorka Ni-Cr termoparom, uz istovremeno praćenje temperature vode u kalorimetru. Pisačem se tijekom eksperimenta prati krivulja hlađenja. Na osnovi promjene temperatura uzorka i vode te poznavanjem vodenog ekvivalenta, određuje se promjena topline.



**Slika 68.** Oelsenov kalorimetar: 1 – Dewar-tikvica, 2-voda, 3 – Bekmanov termometar, 4 – mješać, 5 – NiCr-Ni termopar, 6 – uzorak, 7 – bakarna ploča, 9 – toplinska izolacija

Promjena slobodne Gibbsove energije miješanja dana je Gibbs-Helmoltzovom jednadžbom:

$$\Delta G^E = \Delta H^E - T\Delta S_{id}^E \quad (42)$$

gdje su:

$\Delta G^E$  - promjena Gibbsove energije miješanja

$\Delta H^E$  - promjena entalpije miješanja

$\Delta S_{id}^E$  - promjena entropije idelane otopine

Ako se promjena entalpije izrazi kao  $J_T = H_T - H_{T_0}$

gdje su:

T – temperatura uzorka

T<sub>0</sub> – referentna temperatura

Slobodna Gibbsova energija miješanja može se dati izrazom:

$$\Delta G_{x,T}^E = T \left[ \int_{1/T_0}^{1/T} J_{x,T} d(1/T) - x \int_{1/T_0}^{1/T} J_{A,T} d(1/T) - (1-x) \int_{1/T_0}^{1/T} J_{B,T} d(1/T) \right] + \Delta H_{x,T_0}^E - T \Delta S_{x,T_0}^E \quad (43)$$

a za binarne sustave vrijedi:

$$\Delta G_{x,T}^E = xRT \ln a_{A,x,T} + (1-x)RT \ln a_{B,x,T} \quad (44)$$

gdje su:

$\Delta H_{x,T_0}^E$  - entalpija miješanja pri referentnoj temperaturi

$\Delta S_{x,T_0}^E$  - entropija miješanja pri referentnoj temperaturi

$J_{A,T}$ ,  $J_{B,T}$  - promjena entalpije komponenti A i B za T – T<sub>0</sub>

$a_{A,x,T}$ ,  $a_{B,x,T}$  – aktiviteti komponenti A i B

Promjena entalpije miješanja može se izraziti kao:

$$\Delta H_{x,T}^E = \Delta H_{x,T_0}^E + J_{x,T} - (1-x)J_{B,T} - xJ_{A,T} \quad (45)$$

S obzirom da vrijedi

$$\bar{G}_A = \frac{\partial G}{\partial X_A}; \quad \bar{G}_B = \frac{\partial G}{\partial X_B} \quad (46)$$

parcijalne promjene slobodne Gibbsove energije miješanja mogu se izraziti kao:

$$\Delta \bar{G}_{A,x,T}^{-E} = \Delta G_{x,T}^E + (1 - X_A) \left( \frac{\partial \Delta G_{x,T}^E}{\partial X_A} \right) = RT \ln a_{A,x,T} \quad (47)$$

$$\Delta \bar{G}_{B,x,T}^{-E} = \Delta G_{x,T}^E + (1 - X_B) \left( \frac{\partial \Delta G_{x,T}^E}{\partial X_B} \right) = RT \ln a_{B,x,T} \quad (48)$$

Jednadžbama 45 i 46 dobivena je veza promjene parcijalnih energija s aktivitetima čistih komponenata.

Termodinamičke funkcije određuju se preko Planckovog potencijala [23, 52]:

$$P_{x,T} = \Delta S_{x,T}^E - \frac{\Delta H_{x,T}^E}{T} = -\frac{\Delta G_{x,T}^E}{T} = -\int_{1/T}^{1/T_0} \Delta J_x d\frac{1}{T} - \frac{\Delta G_{x,T}^E}{T} \quad (49)$$

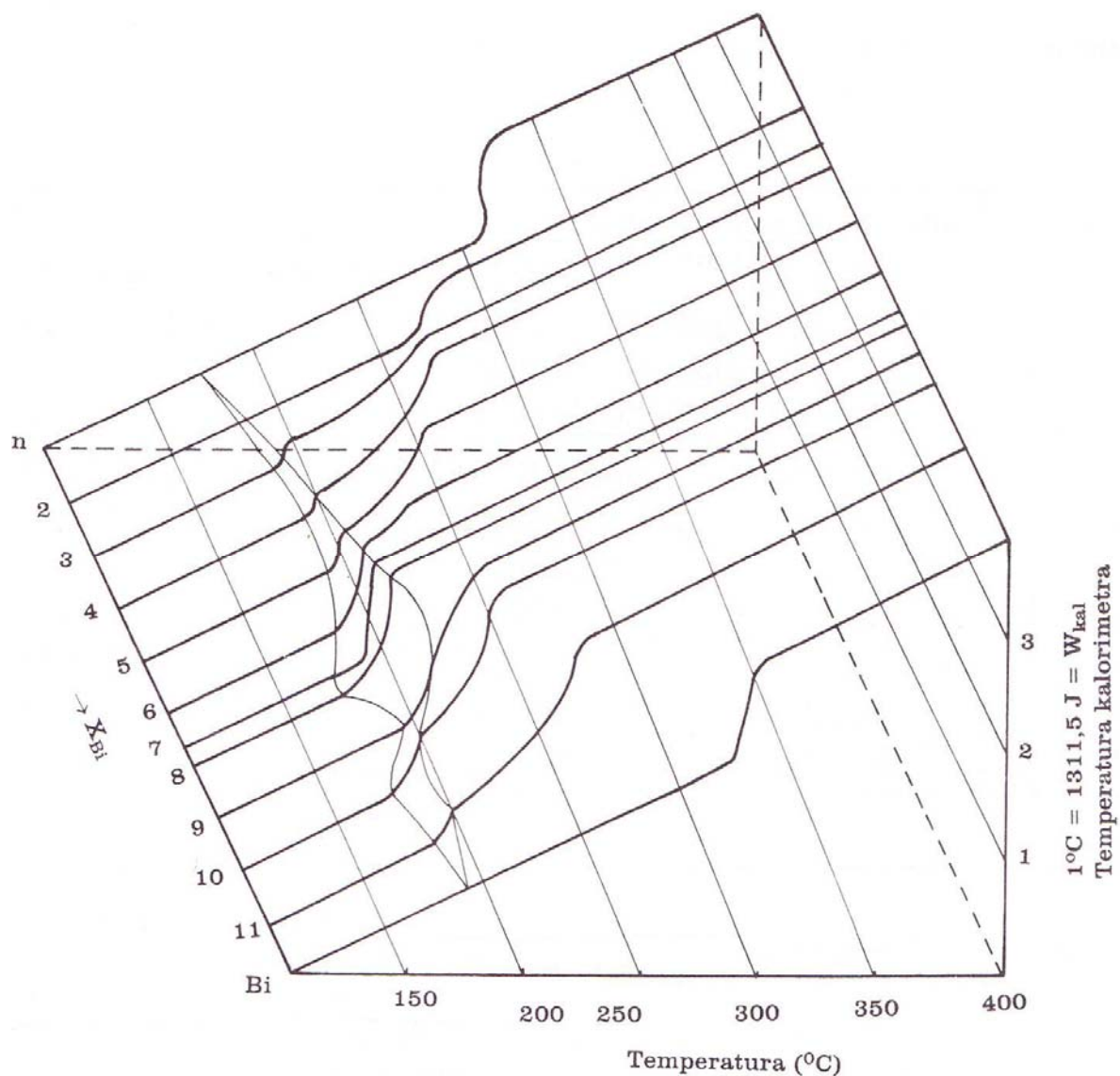
Planckov potencijal povezuje se s aktivitetom komponente prema izrazu:

$$\bar{P}_{i,x,T} = -R \ln a_{i,x,T} \quad (50)$$

Preko aktiviteta određuju se koeficijenti aktiviteta pojedinih komponenata,  $\gamma$ ,

$$\frac{a_{i,x,T}}{x} = \gamma_{i,x,T} \quad (51)$$

Izračun termodinamičkih parametara, aktiviteta, koeficijenta aktivnosti i parcijalnih molarnih veličina određuje se grafičkom planimetrijom [52, 73]. Na osnovi eksperimentalno dobivenih krivulja hlađenja Oelsenovim kalorimetrom određuju se promjene entalpija i izrađuju entalpijske izoterme. Primjer eksperimentalno dobivenih krivulja hlađenja dan je za leguru Sn-Bi (slika 69) [52].



**Slika 69.** Krivulje hlađenja za leguru Sn-Bi [52]

Nadalje, prema Oelsenovom principu za svaku koncentraciju legure konstruira se krivulja hlađenja u funkciji recipročne vrijednosti temperature te određuju površine ispod krivulja. Na osnovi dobivenih podataka određuju se entalpije miješanja, zatim idealna entropija miješanja te u konačnici aktiviteti komponenata, konstrukcijom tangenti [52].



### 3.1.9. DILATOMETRIJA

Dilatometrija je vrlo osjetljiva eksperimentalna tehnika analize materijala kojom se prati promjena duljine ili volumena koja nastaje tijekom faznih transformacija pri njegovu kontroliranom zagrijavanju. Dilatometri imaju, ovisno o izvedbi, vrlo široko temperaturno područje istraživanja, čak i do 2800 °C. Dilatometrija se zasniva na promjeni duljine ili volumena uzorka do koje dolazi uslijed promjene gustoće materijala tijekom njegova zagrijavanja/hlađenja prema jednadžbama:

$$\alpha_L = \frac{1}{L_0} \left( \frac{\partial L}{\partial T} \right)_p \quad (52)$$

$$\alpha_L \sim \frac{1}{L_0} \left( \frac{\Delta L(T_2) - \Delta L(T_1)}{T_2 - T_1} \right)_p \quad (53)$$

$$\alpha_V = \frac{1}{V_0} \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_p \quad \alpha_V = 3\alpha_L \quad (54)$$

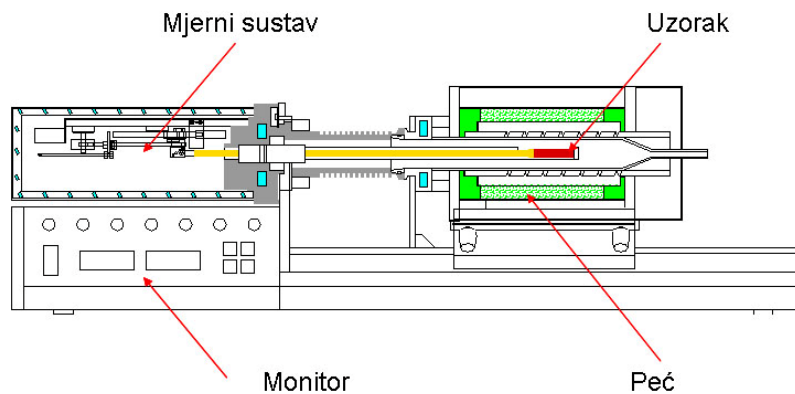
gdje su:

$\alpha_L$  – koeficijent linearnog širenja  
 $\alpha_V$  – koeficijent volumnog širenja  
 $V_0$  – početni volumen  
 $L_0$  – početna duljina  
 $\Delta L$  - produljenje

Dilatometrijska metoda je uz diferencijalnu pretražnu kalorimetriju najčešća metoda praćenja faznih transformacija u metalnim materijalima. Dimenzionalne promjene za određene materijale nisu ovisne samo o temperaturi i vremenu, nego i o prisutnim defektima u kristalnoj rešetci, što se također može analizirati tehnikom dilatometrije [75]. Uređaj je dan na slici 70. Sam princip rada instrumenta je vrlo jednostavan. Cilindričan uzorak smješta se između dvije šipke od kojih je jedna fiksna, dok je druga pomična i povezana s linearnim varijabilnim diferencijalnim transformatorom kojim se prati promjena duljine uzorka tijekom njegova zagrijavanja, odnosno hlađenja.



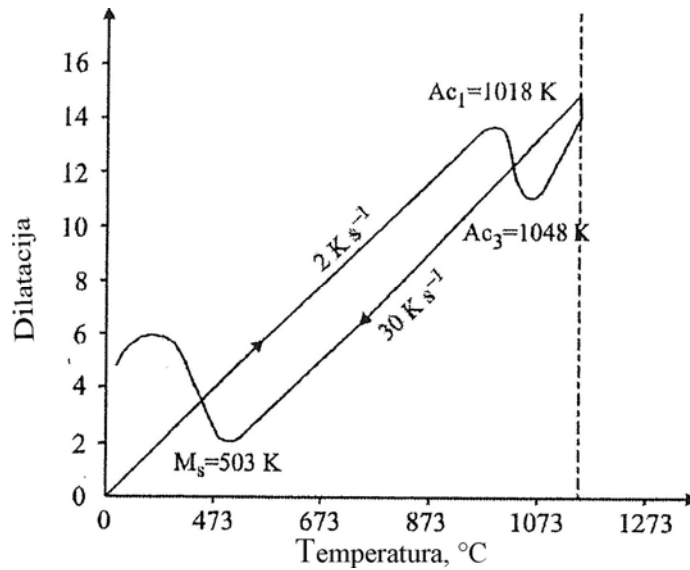
a)



b)

**Slika 70.** Fotografski snimak (a) i shematski prikaz (b) dilatometra [76]

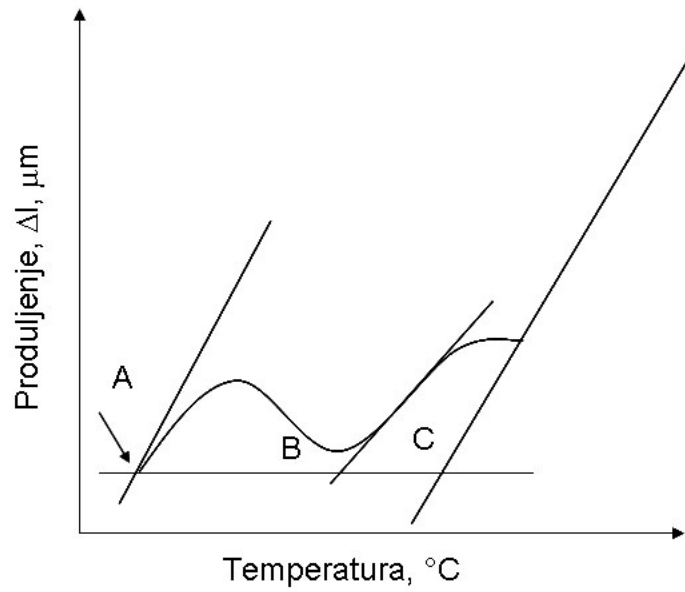
U metalurgiji dilatometrija ima veliku primjenu. Pri toplinskoj obradi alata dolazi do promjene njihovih dimenzija, strukturnih promjena, i razlika temperature po presjeku te je dilatometrija vrlo korisna metoda za analizu dilatacija čelika pri različitim brzinama zagrijavanja/hlađenja te dilatacija pri toplinskoj obradi. Dilatometrija se koristi za određivanje faznih transformacija u čeliku, ali i za izradu dijagrama hlađenja, određivanje zaostalog austenita te analizu efekata popuštanja [75]. Na slici 71 dan je prikaz dilatacijske krivulje za niskolegirani Cr-Mo čelik [77]. Na krivulji zagrijavanja vidi se austenitna transformacija te način očitavanja temperature početka ( $A_{c1}$ ) i završetka ( $A_{c3}$ ) austenitne transformacije, a na krivulji hlađenja temperatura martenzitne transformacije. Na slici 72 dana je krivulja kontinuiranog hlađenja čelika, na kojoj se kao prvo odstupanje od pravca tijekom hlađenja očitava temperatura stvaranja bainita.



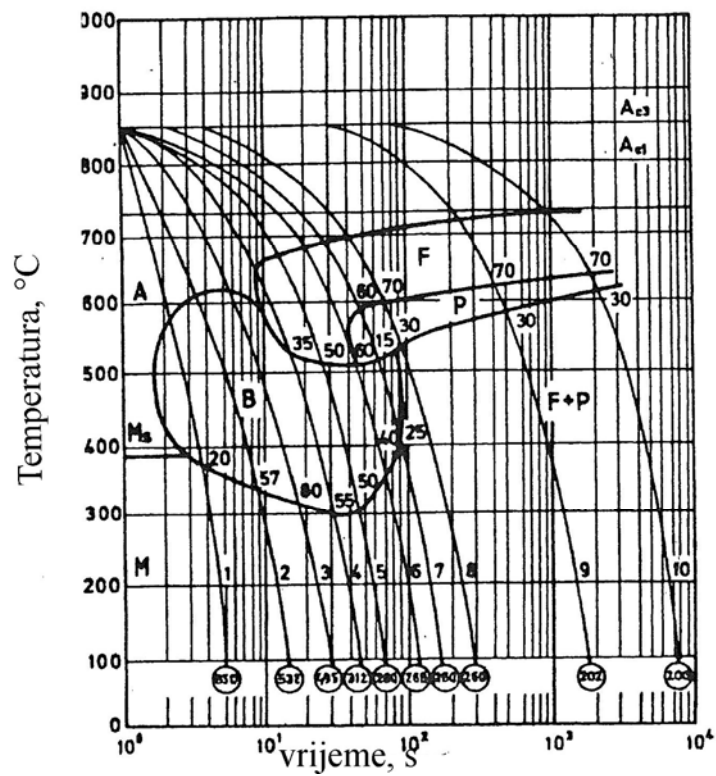
**Slika 71.** Dilatometrijska krivulja zagrijavanja/hlađenja niskolegiranog Cr-Mo čelika [77]

Do odstupanja dolazi uslijed promjene specifičnog volumena tijekom fazne promjene. Slijedeća promjena na krivulji hlađenja vezana je uz početak stvaranja martenzita. S obzirom da daljnjim hlađenjem nema promjene na krivulji hlađenja austenitna je transformacija završena.

Za primjenu i toplinsku obradu čelika najvažniji su dijagrami kontinuiranog i izotermalnog hlađenja. Kontinuirani dijagrami hlađenja izrađuju se na osnovi eksperimentalnih mjerenja pri različitim brzinama hlađenja s temperature austenizacije, dok se izotermalni dijagrami izrađuju na osnovi hlađenja materijala do izotermalne temperature sa zadržavanjem na toj temperaturi do završetka faznih transformacija. Slika 73 prikazuje krivulje hlađenja dobivene pri brzinama hlađenja u području 0,1 – 140 °C/min. Pri najvišoj brzini hlađenja vidi se da se austenit ipak nije transformirao u martenzit, već u smjesu bainita i martenzita. Pri manjim brzinama hlađenja austenit se transformira u bainit, ferit i perlit. Kontinuirani dijagram hlađenja može se konstruirati samo na osnovi dilatometrijskih mjerenja s obzirom da neke tehnike imaju ograničenje velikih brzina hlađenja, a sami rezultati uvijek se koreliraju s rezultatima mikrostrukturnih ispitivanja i ispitivanja tvrdoće materijala [78].

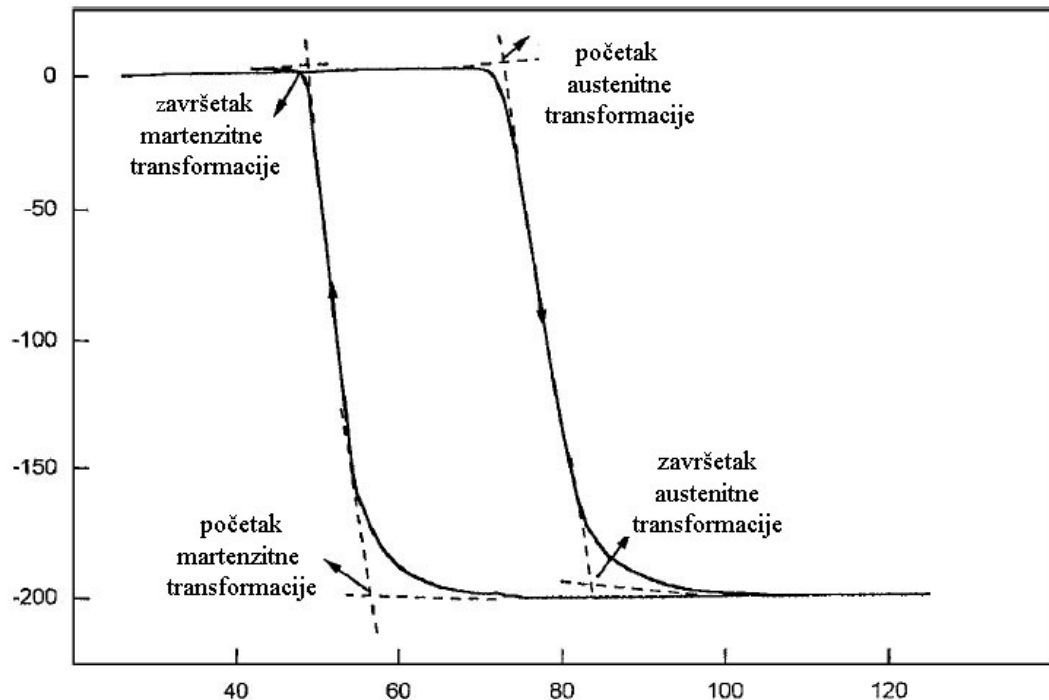


Slika 72. Krivulja kontinuiranog hlađenja za niskolegirani Mn-V čelik [78]



Slika 73. Dijagram kontinuiranog hlađenja za niskolegirani Mn-V čelik [78]

Na slici 74 dan je način određivanja karakterističnih temperatura faznih transformacija u legurama s efektom prisjetljivosti oblika na dilatometrijskoj krivulji: početak i završetak austenitne transformacije te početak i završetak martenzitne transformacije.



Slika 74. Dilatometrijska analiza SMA legura [76]

### 3.1.10. DINAMIČKO-MEHANIČKA ANALIZA

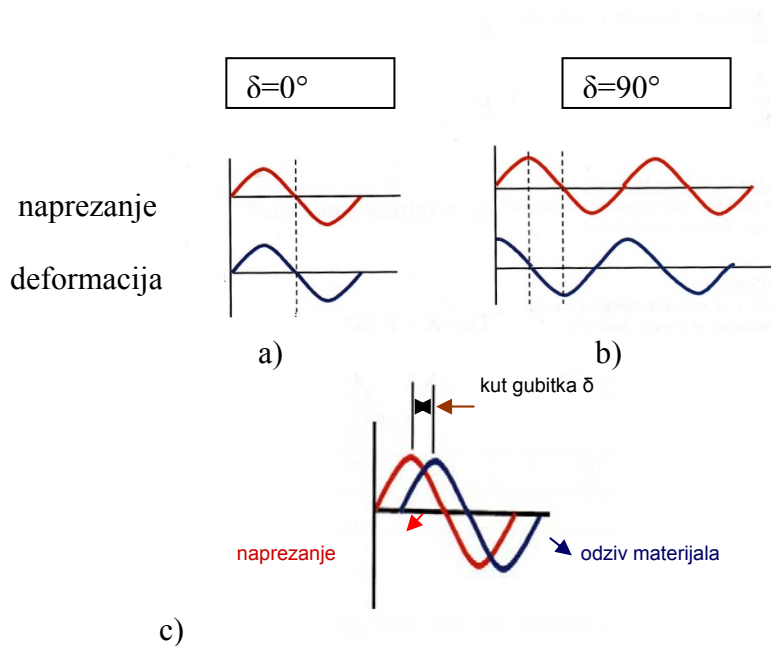
Dinamičko-mehanička analiza (DMA) je tehnika toplinske analize materijala kojom možemo pratiti odziv materijala na cikličko opterećenje pri kontroliranom zagrijavanju materijala [79]. Sinusoidalno cikličko naprezanje materijala rezultira deformacijom koja se sinusoidalno mijenja s vremenom pri istoj frekvenciji. Mogućnost materijala da prati nametnuto naprezanje mjera je viskoelastičnosti materijala. Dinamičko-mehaničkom analizom može se dobiti uvid u promjenu primarnih i sekundarnih viskoelastičnih funkcija materijala.

#### 3.1.10.1. Primarne i sekundarne viskoelastične funkcije

Pri cikličkom naprezanju idealno elastičnih krutina naprezanje i deformacija su u fazi, dok pri cikličkom naprezanju idealno viskoznih fluida deformacija zaostaje za naprezanjem za kut  $\delta$ :

$$\delta = \frac{\pi}{2} \quad (55)$$

Viskoelastični materijali pokazuju zaostajanje deformacije za naprežanjem za kut  $\delta$  ( $0 < \delta < 90^\circ$ ). Takva pojava rezultat je viskoelastičnog ponašanja materijala i posljedica je prestrukturiranja i relaksacijskih procesa u materijalu (slika 75).



**Slika 75.** Odziv elastičnih (a), viskoznih (b) i viskoelastičnih (c) materijala na dinamičko-mehaničko naprežanje

Naprežanje i deformacija pri cikličkom opterećenju dani su jednadžbom;

$$\sigma = \sigma_0 \sin(\omega t + \delta) \quad (56)$$

$$\varepsilon = \varepsilon_0 \sin \omega t \quad (57)$$

$\sigma$  - naprežanje  
 $\varepsilon$  - deformacija  
 $\delta$  - fazni pomak  
 $\varepsilon_0$  – početna deformacija  
 $\sigma_0$  – početno naprežanje  
 $\omega$  - kutna frekvencija

Naprezanje je dato sumom elastične komponente (naprezanje i deformacija u fazi) i viskozne komponente (deformacija kasni za naprezanjem za  $90^\circ$ ).

$$\sigma = \sigma_0 \sin \omega t \cos \delta + \sigma_0 \cos \omega t \sin \delta \quad (58)$$

Naprezanje je određeno realnom ( $E'$ ) i imaginarnom komponentom modula ( $E''$ ):

$$\sigma = \varepsilon_0 E' \sin \omega t + \varepsilon_0 E'' \cos \omega t \quad (59)$$

Modul pohrane ( $E'$ ) vezan je uz svojstva elastične komponente i proporcionalan pohranjenoj energiji koja se pri periodičkoj deformaciji vraća kao mehanička energija. Komponenta naprezanja vezana za viskoznu komponentu, određena je veličinom modula gubitka ( $E''$ ) proporcionalnim izgubljenoj mehaničkoj energiji u obliku topline.

Kut faznog pomaka ( $\delta$ ) dan je omjerom modula gubitka ( $E''$ ) i modula pohrane ( $E'$ ):

$$\operatorname{tg} \delta = \frac{E''}{E'} \quad (60)$$

i mjera je gubitka energije u materijalu uslijed viskoznog trenja.

Kompleksni modul ( $E^*$ ) može se izraziti i jednažbama:

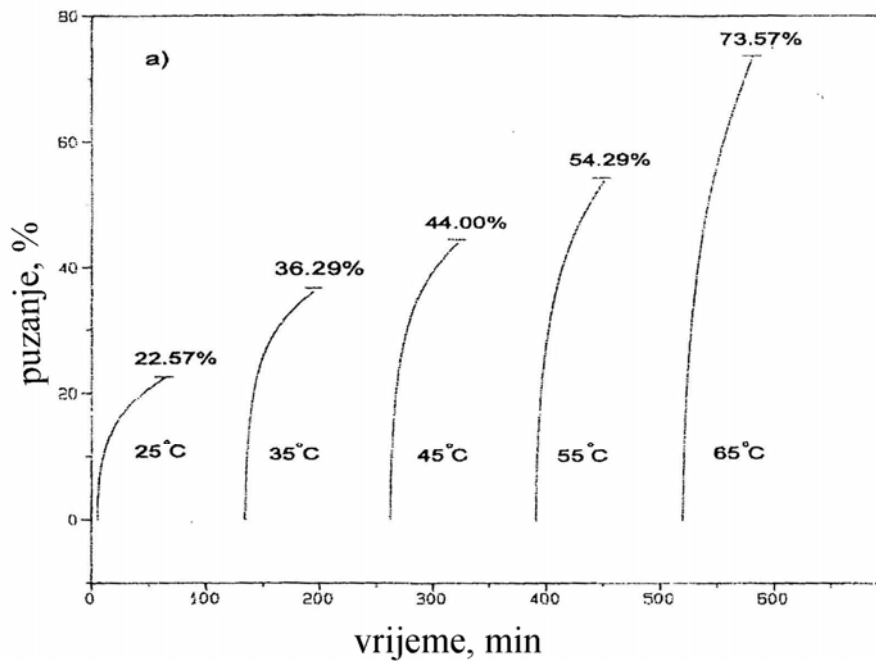
$$\varepsilon = \varepsilon_0 \exp i \omega t \quad (61)$$

$$\sigma = \sigma_0 \exp i(\omega t + \delta) \quad (62)$$

$$E^* = \frac{\sigma_0}{\varepsilon_0} (\cos \delta + i \sin \delta) \quad (63)$$

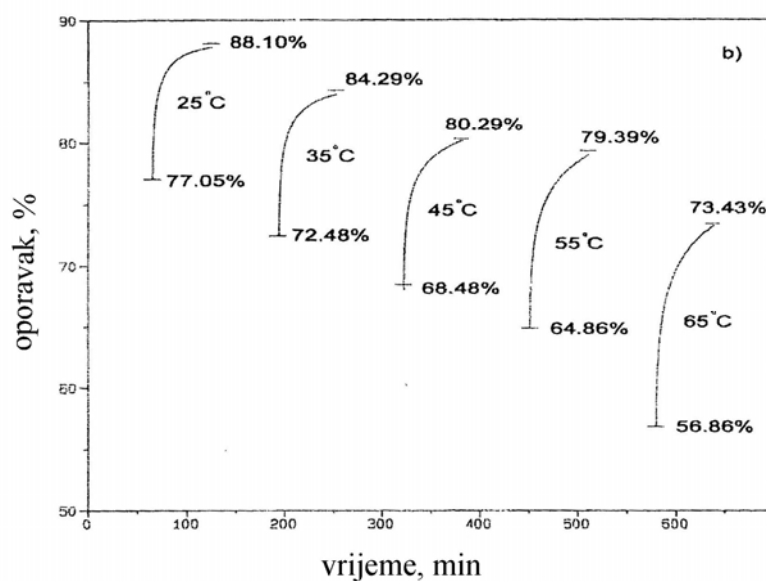
$$E^* = E' + iE'' \quad (64)$$

Podložnost deformacije djelovanjem naprezanja ovisi o vrsti materijala, vrsti i jačini primjenjenog naprezanja. Ovisno o visini naprezanja, materijal podliježe primarnom, sekundarnom i tercijalnom puzanju. Primarno puzanje je reverzibilno, sekundarno puzanje predstavlja tečenje i ireverzibilno je, a tercijalno puzanje prethodi pucanju materijala. Puzanje i oporavak predstavljaju sekundarne viskoelastične funkcije. Pri konstantnom opterećenju dolazi do promjene puzanja, oporavka i modula puzanja u vremenu pri konstantnom opterećenju u izotermnim i neizotermnim uvjetima (slike 76, 77).



**Slika 76.** Primjer određivanja puzanja materijala s promjenom temperature [79]





**Slika 77.** Primjer određivanja oporavka materijala s promjenom temperature [79]

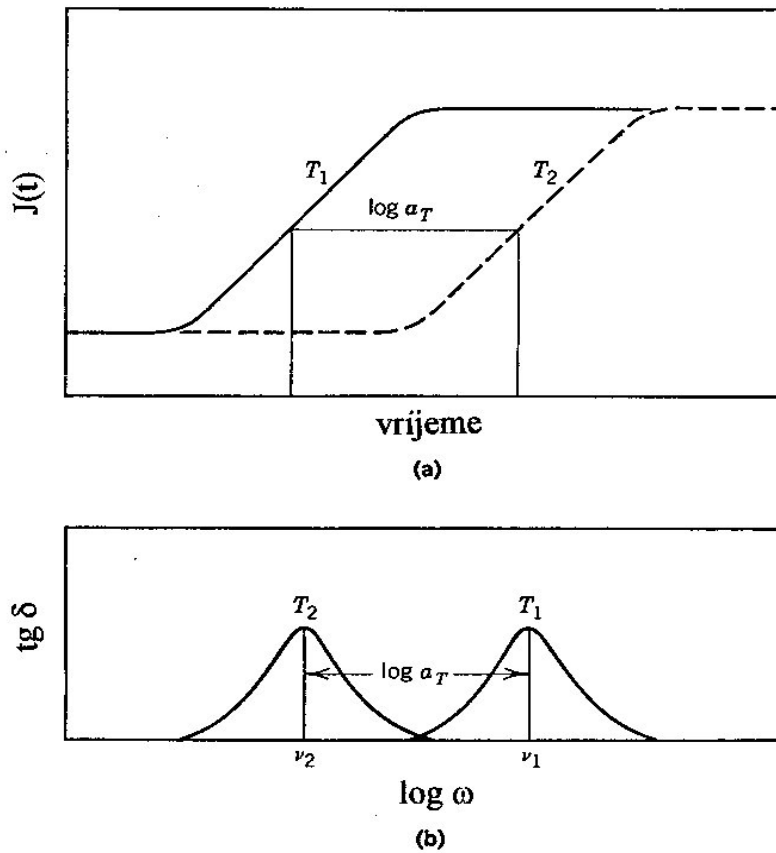
### 3.1.10.2. Vremensko – temperaturna superpozicija

Vremensko-temperaturna superpozicija (TTS) temelji se na principu ekvivalentnosti viskoelastičnog ponašanja materijala danog komplijansom (J) na nekoj temperaturi  $T_1$  u vremenu  $t_1$  i na drugoj temperaturi  $T_2$  u različitom vremenu  $t_2$ . Vremenski omjer  $t_2/t_1$  isključivo je funkcija temperaturnog odnosa  $T_1/T_2$ , što znači da učinak promjene temperature možemo kompenzirati dodavajući vremenskoj skali odgovarajući faktor pomaka.

Ovaj princip matematički je opisan jednažbom

$$E(T_1, t_1) = E(T_2, t_1 / a_T) \quad (65)$$

i prikazan slikom 78.

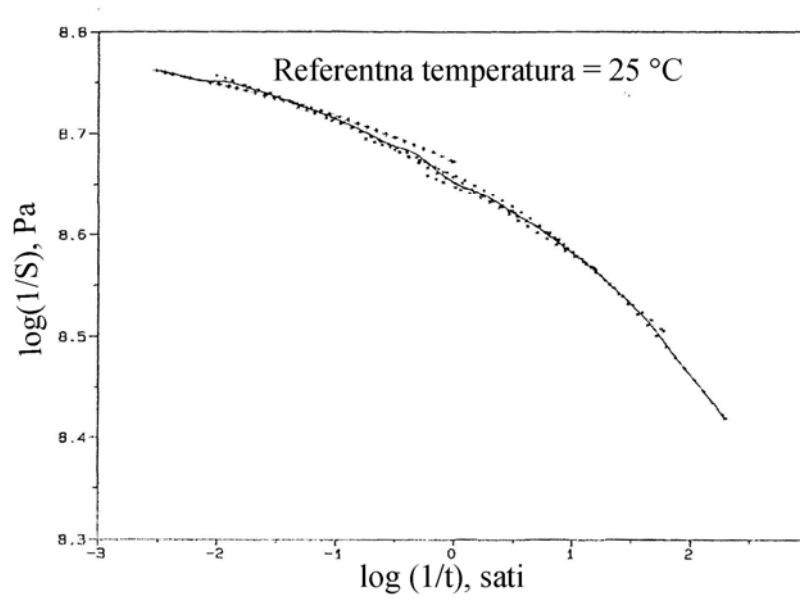


**Slika 78.** Primjer vremensko-temperaturne superpozicije za:  
a) komplijansu, b)  $\text{tg}\delta$

Primjenom opisanog principa moguće je mjerenjem deformacije s vremenom pri konstantnom naprežanju i različitim temperaturama, odnosno modula puzanja pri istim uvjetima naprežanja i temperature dobiti uvid u promjenu modula puzanja u širokom temperaturnom području i istom vremenu.

Iz dijagrama modula puzanja u ovisnosti o vremenu,  $t$ , pri različitim temperaturama, odabirom neke referentne temperature i pomicanjem ostalih izotermnih krivulja modula puzanja uzduž vremenske osi (horizontalni pomak  $a_T$ ) do referentne temperature konstruira se temeljna krivulja, koja daje promjenu modula puzanja u vremenu dužem od vremena trajanja eksperimenta (slika 79).

Za procjenu trajnosti materijala temeljna krivulja je od velike važnosti s obzirom da daje uvid u stabilnost materijala spram fizikalnih procesa prisutnih u starenju materijala u vremenu dužem od eksperimentalnog vremena.



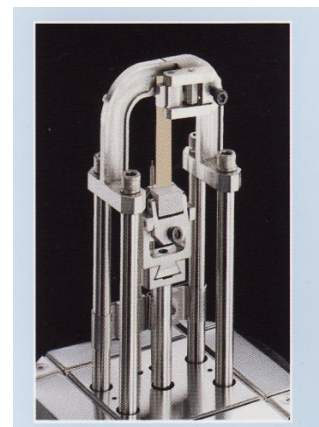
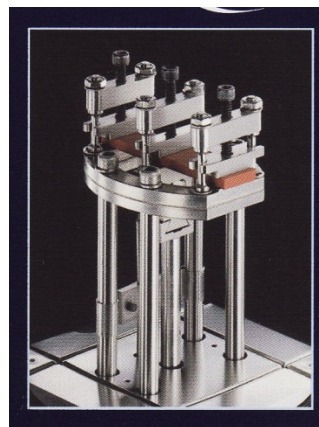
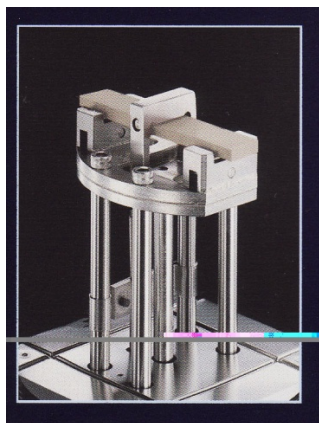
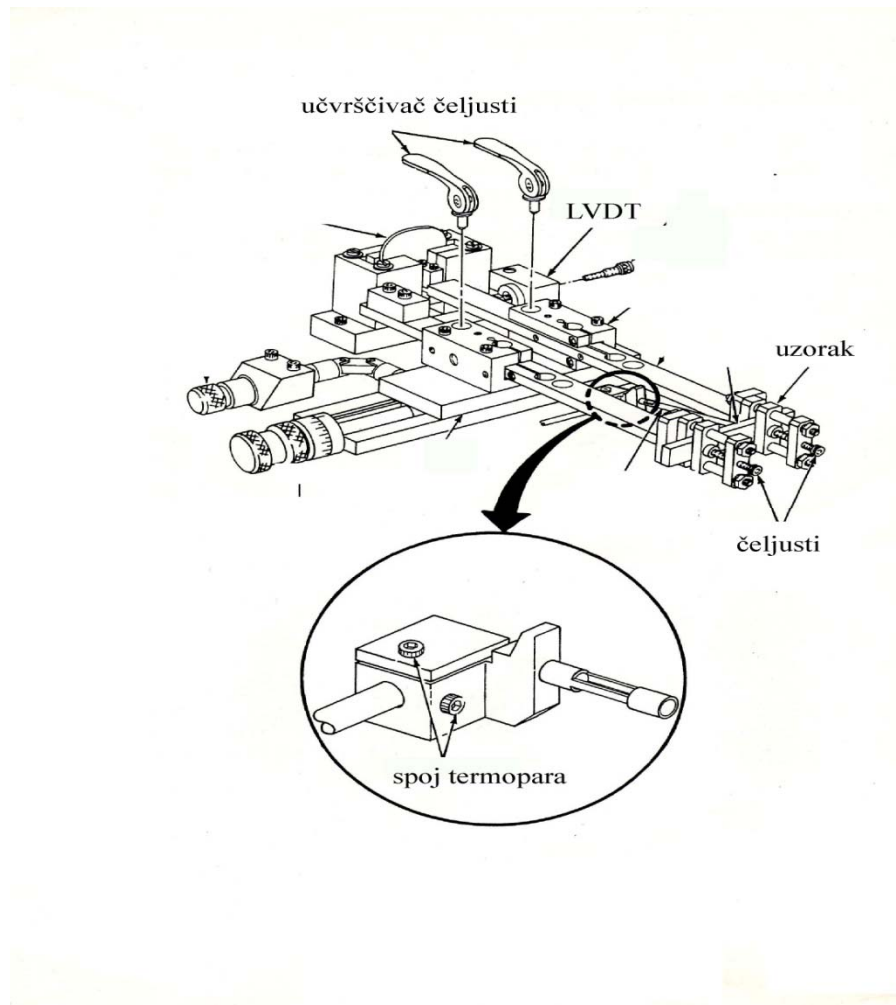
**Slika 79.** Temeljna krivulja [79]

DMA uređaj prikazan je na slici 80.



a)

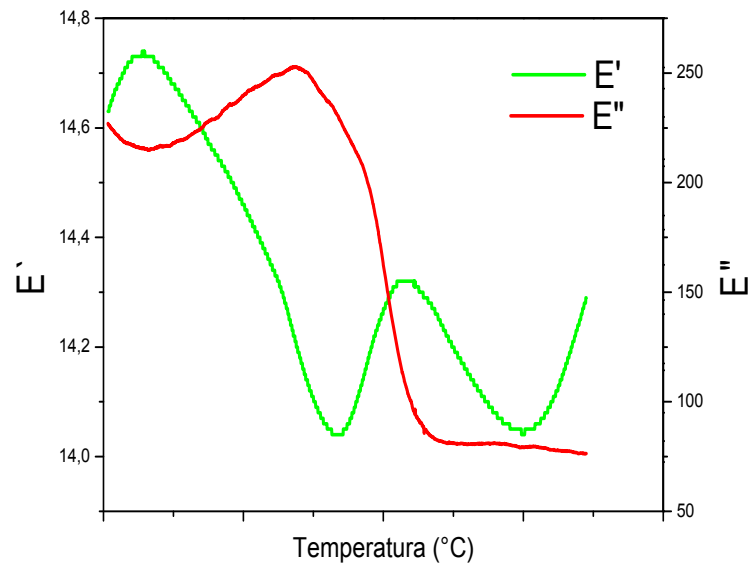
b)



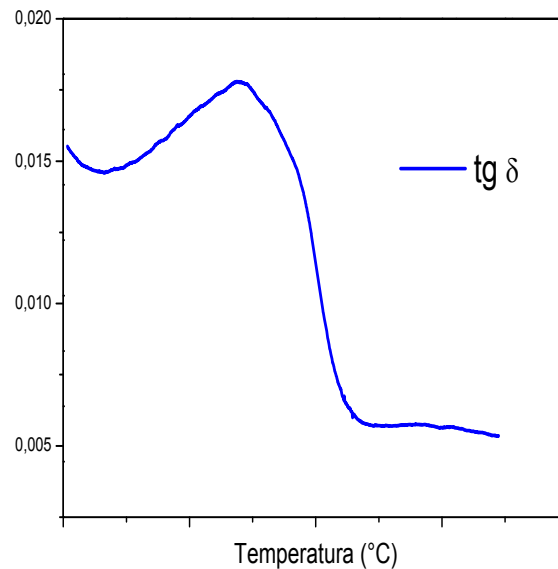
c)

**Slika 80.** a) DMA uređaj, b) shema aparata, c) različite čeljusti za DMA analizu [80]

DMA analizom mogu se pratiti fazne promjene metalnih materijala u funkciji temperature i dinamičkog napreznja [60]. Primjer DMA analize dan je za Cu-Al-Mn leguru na slici 81.



a)

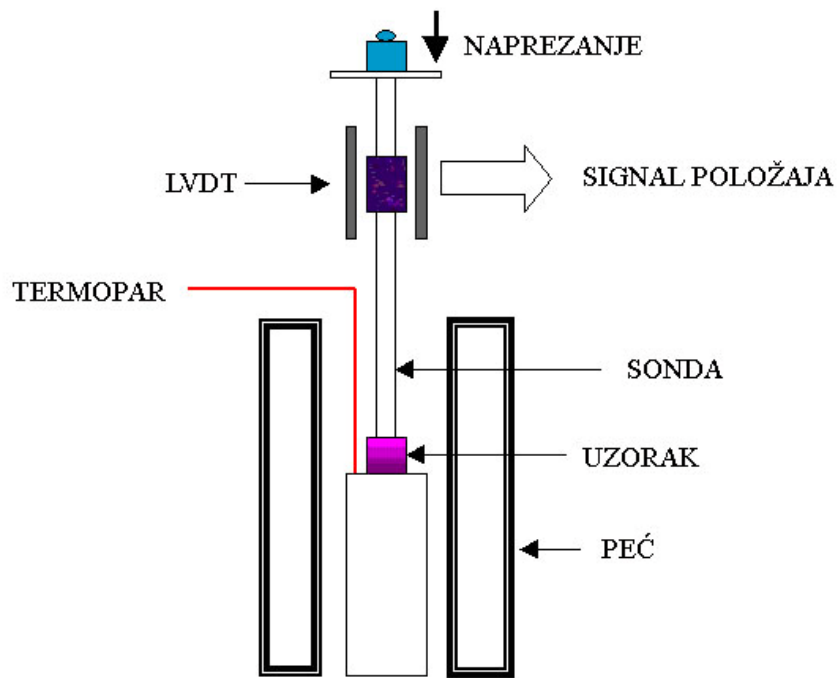


**Slika 81 .** a) Promjena modula pohrane ( $E'$ ) i modula gubitka ( $E''$ ) s temperaturom za leguru Cu-Al-Mn, b) promjena kuta gubitka ( $\text{tg } \delta$ ) [60]

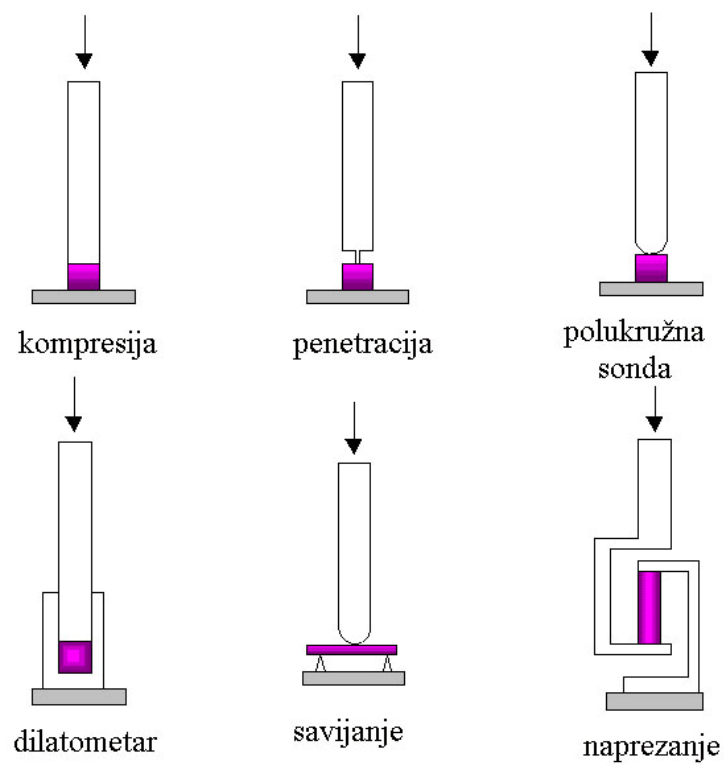
DMA analiza SMA legura daje promjenu modula pohrane ( $E'$ ) i modula gubitka ( $E''$ ) materijala s temperaturom. Promjena modula pohrane ukazuje na promjenu krutosti materijala. Temperature transformacija očitavaju se iz početka i završetka prijelaza modula pohrane. Tangens kuta daje informaciju o prigušnim svojstvima legura, odnosno uvid u njihovu sposobnost apsorpcije energije.

### 3.1.11. TERMOMEHANIČKA ANALIZA MATERIJALA

Termomehanička analiza (TMA) je tehnika toplinske analize materijala koja prati promjenu linearne dimenzije materijala ili volumena s promjenom temperature [81]. TMA analiza je vrlo slična dilatometriji, kao i dinamičko-mehaničkoj analzi, samo što je u osnovi jednostavnija i manje osjetljiva te ne može pratiti sve relaksacije u materijalu kao što je to moguće DMA analizom. Shematski prikaz uređaja dan je na slici 82. Uzorak se stavlja na podlogu unutar pećnice. Na njega dolazi sonda povezana s linearnim varijabilnim transformatorom (LVDT) kojom se prate vrlo osjetljive promjene u duljini uzorka dok je on izložen malim naprezanjima. Naprezanje može biti statičko ili se može mijenjati kontrolirano tijekom eksperimenta. Izvedba sonde u TMA uređaju danas je takva da omogućuje kontakt sonde s uzorkom ali ne izaziva nikakvu deformaciju materijala. Uzorci su relativno mali, dimenzija cca 5-10 mm u visinu i širinu. Termomehničkom analizom može se pratiti promjena deformacije tijekom ekspanzije. Na slici 83 prikazane su različite mogućnosti eksperimentalnog mjerenja uzorka u TMA uređaju. TMA analizom moguće je odrediti koeficijent linearnog i volumnog širenja materijala, module, deformaciju pri konstantnom naprezanju („creep“), temperature faznih transformacija itd.

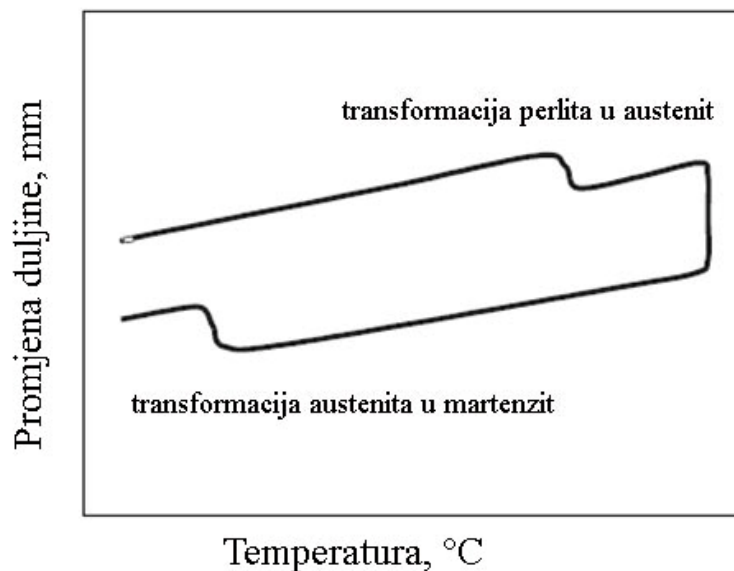


*Slika 82.* Shematski prikaz TMA uređaja [81]



*Slika 83.* Prikaz različitih načina mjerenja materijala TMA uređajem [81]

Na slici dan je prikaz rezultata TMA analize za uzorak čelika, na kojem se vidi promjena dimenzije materijala koja nastaje tijekom transformacije u materijalu (slika 84).



**Slika 84.** TMA analiza čelika pri ciklusu zagrijavanje/hlađenje [82]

### 3.2. TEHNIKE ODREĐIVANJA TLAKA PARE

Eksperimentalne tehnike mjerenja tlaka pare dijele se na apsolutne metode (statičke metode) te indirektne metode (efuzivne i transportne metode) [23, 83, 84]. Tehnike koje se primjenjuju u analizi metalnih materijala najčešće su metode određivanja temperature kondenzacije, izopiestičke metode, transportne metode te Knudsenova tehnika, koja spada u efuzivne tehnike određivanja tlaka pare. S obzirom da je tlak pare kod metalnih sustava uglavnom mali, najčešće se eksperimentalna mjerenja provode pri povišenim temperaturama.

Aktivitet komponente u otopini dan je jednadžbom:

$$a_i = \frac{p_i}{p_i^0} \quad (66)$$

gdje su:

$p_i$  - tlak pare komponente  $i$

$p_i^0$  - tlak pare komponente  $i$  u standardnom stanju



**Tehnike određivanja temperature kondenzacije** rade na principu kondenzacije pare metala na hladnoj površini. Uzorak metala uvodi se u cijev zagrijanu s jedne strane na određenu temperaturu  $T_1$ . Temperatura drugog dijela cijevi se snizuje dok se ne primjeti kondenziranje hlapive komponente legure pri temperaturi  $T_2$ . Pri temperaturi kondenzacije, tlak pare čiste komponente jednak je tlaku pare komponente iznad legure pri temperaturi eksperimenta. Da bi se odredio aktivitet ovom tehnikom potrebno je poznavati tlak pare čistih komponenata. **Izopiestička tehnika** je vrlo slična tehnika određivanja tlaka pare kondenzacijom, pri kojoj se ravnotežni sastav legure određuje gravimetrijski. **Transportna tehnika** zasniva se na principu puštanja inertnog plina iznad uzorka dovoljno malom brzinom pri čemu dolazi do zasićenja plina hlapivom komponentom legure. Hlapiva komponenta se u drugom dijelu uređaja kondenzira i kemijski analizira. Na osnovi poznatih količina hlapive komponente po volumenu inertnog plina i tlaku inertnog plina određuje se tlak pare. Sve navedene tehnike koriste se pri određivanju tlaka pare kada postoji samo jedna hlapiva komponenta u plinskoj fazi. Knudsenova tehnika također se koristi za određivanje tlaka pare s jednom hlapivom komponentom, no povezana s masenim spektrometrom (KEMS) omogućuje određivanje tlaka pare smjese više komponenti u plinskoj fazi.

### Knudsenova ćelija

Knudsenova tehnika podrazumjeva mjerenje parcijalnog tlaka komponenata legure s ciljem dobivanja termodinamičkih podataka u kondenziranoj leguri. Ova tehnika omogućuje određivanje tlakova pare u području od  $10^1$  do  $10^{-8}$  Pa i pri visokim temperaturama (i do  $1500\text{ }^\circ\text{C}$ ) što se najviše koristi kod istraživanja metalnih legura i keramike. Unutar Knudsenove ćelije uspostavlja se termodinamička ravnoteža između krute faze i njenih para iznad uzorka. Tlakovi pare pojedine komponente mijenjaju se s promjenom sastava i temperature nastojeći održati ravnotežu krutina-para. Knudsenova ćelija vrlo je malih dimenzija, s otvorom na vrhu, promjera u rasponu od 0,5-1 mm (slika 85). Unutrašnji oblik ćelije, otvor ćelije i površina uzorka važni su za postizanje ravnoteže između krute i plinske faze u sustavu. Razlikuju se klasična ćelija i Knudsenovu ćeliju s masenom spektrometrijom. Knudsenova ćelija dana je na slici 74. Mjerenjem tlaka pare moguće je odrediti entalpiju isparavanja, aktivitet komponenata, koeficijent aktiviteta komponenata te parcijalnu entalpiju miješanja. Aktivitet komponente u leguri određenog sastava i pri određenoj temperaturi može se odrediti preko tlaka pare elementa  $i$  iznad legure i tlaka pare elementa  $i$  iznad čiste komponente  $i$ .



**Slika 85.** Knudsenova ćelija [23]

Utrošeni rad vezan uz prijenos 1 mola monoatomnog plina elementa  $i$  odgovara promjeni kemijskog potencijala komponente  $\Delta\mu_i$  ( $\Delta\bar{G}_i$ ).

$$\mu_i^{Legure} - {}^0G_i = RT \int_{{}^0p_i}^{p_{i,legure}} \frac{dp}{p} = RT \ln(p_{i,legure}/{}^0p_i) = RT \ln a_i \quad (67)$$

gdje su:

${}^0p_i$  - tlak pare čistog elementa  $i$  iznad čistog elementa  $i$

$p_{i,legure}$  - tlak pare elementa  $i$  iznad legure

Ponašanje parne faze može se opisati kinetičkom teorijom plinova. Osnovna jednadžba koja povezuje kinetičku teoriju plinova s Knudsenovom tehnikom analize je Hertz-Knudsen-Langmuirov izraz (HKL) kojom se tok pare povezuje s tlakom pare elementa:

$$J_i^E = \left( \frac{N_i}{V} \right) \left( \frac{\bar{c}_i}{4} \right) = \frac{P_i^E}{\sqrt{2\pi M_i RT}} \quad (68)$$

gdje su:

$J_i$  - tok pare po površini

$\frac{N_i}{V}$  - gustoća molekula plina

$M_i$  - molna masa elementa

$\bar{c}_i$  - prosječna brzina molekula

T – temperatura

R – opća plinska konstanta

$P_i^E$  – tlak pare elementa  $i$

Za realne uvjete i realni otvor Knudsenove posudice jednadžba (68) je modificirana s obzirom na površinu poprečnog presjeka i oblik otvora te uvođenjem Clausingovog faktora (K).

Tlak pare može se izraziti kao:

$$p = \sqrt{\frac{2\pi RT}{M}} * \frac{1}{KA} * \frac{\Delta m}{\tau} \left( 1 + \frac{KA}{\alpha B} \right) \quad (69)$$

gdje su:

A – geometrijska površina otvora

KA – efektivna površina

K – Clausingov faktor

$\alpha$  - koeficijent

B – efektivna površina isparavanja

M – molekularna masa

$\Delta m$  – promjena mase

$\tau$  - vrijeme

Ako se uzme u obzir da je  $\alpha B$  mnogo veće od KA, kao i ako se mjerenja provode pri istoj temperaturi u istoj Knudsenovoj posudici za čistu komponentu i za leguru, tada nije nužno odrediti Clausingov faktor (K) kao niti površinu otvora posudice (A). Izraz (69) se tada može pisati kao:

$$\frac{p_i}{p_i^0} = a_i = \frac{\Delta m / \tau}{\Delta m^0 / \tau^0} \quad (70)$$

Ukoliko je i vrijeme mjerenja isto za čistu komponentu i leguru tada se aktivitet komponente određuje prema relaciji:

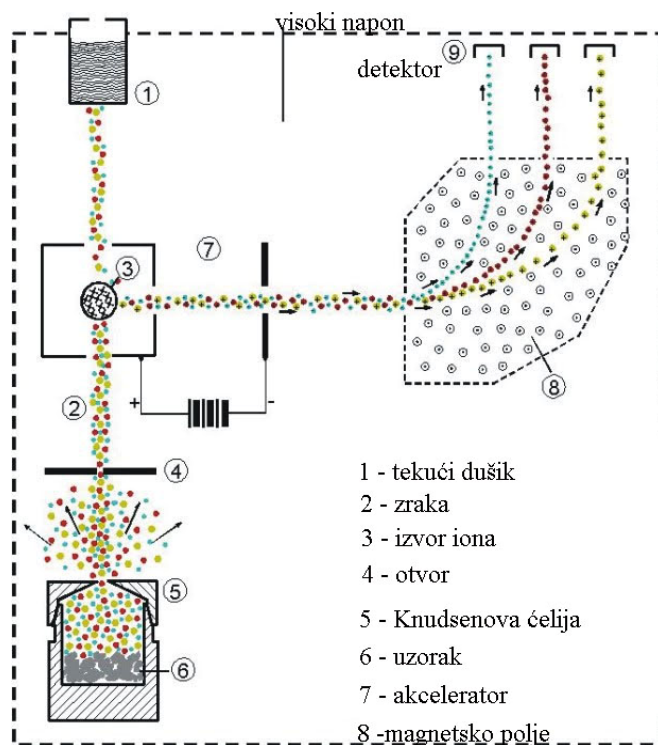
$$a_i = \frac{\Delta m}{\Delta m^0} \quad (71)$$

Knudsenova tehnika s masenom spektrometrijom (KEMS) vrlo je pogodna metoda za određivanje tlaka pare kada se para sastoji od više komponenata. Ova tehnika podrazumjeva ionizaciju molekula para koje izlaze iz Knudsenove ćelije (slika 86) [84]. Nastali ioni razdvajaju se na temelju mase i naboja te se vode na detektor gdje proizvode električni signal. Određivanje termodinamičkih parametara temelji se na izrazu koji povezuje parcijalni tlak para komponente  $i$  unutar Knudsenove ćelije i intenziteta struje iona te komponente:

$$p_i = \frac{I_i T}{S_i} \quad (72)$$

$I_i$  – jakost struje iona

$S_i$  – koeficijent osjetljivosti



**Slika 86.** Knudsen ćelija povezana s masenim spektrometrom [83]

Za binarnu leguru vrijedi:

$$x_A \ln a_A + x_B \ln a_B = 0 \quad (73)$$

Aktivitet ( $a$ ) i koeficijent aktiviteta ( $\gamma$ ) komponente A može se odrediti prema sljedećim jednadžbama:

$$d \ln a_A = x_B d \ln \left( \frac{a_A}{a_B} \right) = x_B d \ln \left( \frac{I_A}{I_B} \right) \quad (74)$$

$$\ln \gamma_A = - \int_{x_A=1}^{x_A=x_A} x_B d \left[ \ln \left( \frac{I_B}{I_A} \right) - \ln \left( \frac{x_B}{x_A} \right) \right] \quad (75)$$

gdje su:

$x_A, x_B$  – udjeli pojedinih komponenata u leguri  
 $I_A, I_B$  – jakost struje iona A i B

Promjena entalpije miješanja se može odrediti prema izrazu:

$${}^M \Delta \bar{H}_A^\beta = -R \int_{x_A=1}^{x_A=x_A} x_B d \left[ \frac{d \ln(I_B / I_A)}{d(1/T)} \right] \quad (76)$$

gdje su:

${}^M \Delta \bar{H}_A^\beta$  - parcijalna entalpija miješanja komponente A prisutne u fazi  $\beta$

$I_A, I_B$  - jakost struje iona

R - opća plinska konstanta

T - temperatura

### 3.3. ELEKTROKEMIJSKE TEHNIKE

Termodinamičke veličine komponenata metalne legure mogu se odrediti mjerenjem elektromotorne sile metalnih sustava iznad temperatura likvidus linije [52]. Mjerenjem elektromotorne sile galvanskog članka pri konstantnom tlaku, temperaturi i pri povratnom procesu može se odrediti maksimalan rad kemijske reakcije koja se odvija u galvanskom članku. Maksimalni rad upravo je proporcionalan promjeni slobodne Gibbsove energije (jednadžba 77).

$$-\Delta G = zFE \quad (77)$$

gdje je:

z - broj elektrona po molu

F - Faradayeva konstanta

E - elektromotorna sila

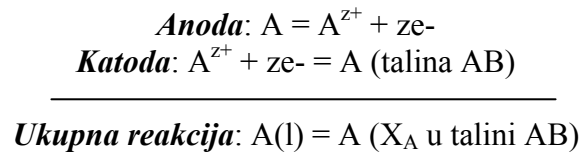
Termodinamička analiza taline može se provesti ako postoji galvanski članak:



gdje su:

A – čisti metal  
 $A^{z+}$  - elektrolit koji sadrži z-valentne ione metala  
A-B – talina A-B

Prati se elektromotorna sila reakcije galvanskog članka:



$X_A$  – molni udio komponente A u talini

Na osnovi određene elektromotorne sile galvanskog članka određuju se termodinamičke veličine prema jednadžbama 78 – 79.

Aktivitet komponente u leguri određuje se prema izrazu:

$$\ln a_A = -(z_A FE / RT) \quad (78)$$

Promjena entropije s elektromotornom silom dana je jednadžbom:

$$\Delta S = zF \frac{\partial E}{\partial T} \quad (79)$$

a promjena entalpije jednadžbom 80.

$$\Delta H = zF \left( T \frac{\partial E}{\partial T} - E \right) \quad (80)$$

#### 4. LITERATURA

- 1) R. De Hoff, Thermodynamics in Material Science, Taylor and Francis Group, New York, USA, 2006.
- 2) D. V. Ragone, Thermodynamics in Materials, John Wiley & Sons, Toronto, 1995.
- 3) T. Nishizawa, Thermodynamics of Microstructures, ASM International, Ohio, 2008.
- 4) N. Saunders, M.P. Miodownik CALPHAD, Elsevier, Oxford, 1995.
- 5) D. Živković, I. Katayama, A. Kostov, Ž. Živković, J Therm Anal. 71 (2003) 567-582.
- 6) H. Wang, Calphad, 39 (2012) 21-26.
- 7) J. Hertz, Phase Equilibria, 13 (1992) 450-458.
- 8) J. J. Van Laar, Z. Phys. Chem., 63 (1908) 216-253.
- 9) J. H. Hildebrand, J. Amer. Chem. Soc., 51 (1929) 66-80.
- 10) J. L. Meijering, Acta Metall., 4 (1956) 249-256.
- 11) R. Kikuchi, Phys. Rev., 81 (1951) 988-1003.
- 12) L. Kaufman and H. Bernstein, Computer Calculation of Phase Diagrams with Special Reference to Refractory Metals, Academic Press, New York, 1970.
- 13) P. Villar, A. Prince, H. Okamoto, Handbook of Ternary Alloys Phase Diagrams, vol 1-10, ASM International, Ohio, 1995.
- 14) T. B. Massalski, Binary Alloys Phase Diagrams, ASM International, Materials Park, Ohio, 1990.
- 15) T. Qiu, L. Liu et al, Trans. Non-ferrous Met. Soc. China, 21 (2011) 1088-1816.
- 16) A. T. Dinsdale, CALPHAD, 15 (1991) 317-425.
- 17) U. R. Kattner, Thermodynamic Modelling of Multicomponent Phase Equilibria, Gaithersburg, JOM 49 (1997) 12, 14-19.
- 18) K. Chou, W. Li, F. Li, M. He, CALPHAD, 20, (1996) 4, 395-406.
- 19) Y.M. Muggianu, M. Gambino, J. Chim. Phys. 72 (1975) 83-88.
- 20) G.W. Toop, Trans. AIME, 233 (1965) 850.
- 21) M. Hillert, Calphad, 4 (1980) 1, 1-12.
- 22) K. Chou, Calphad, 19 (1995) 3, 315-325.
- 23) G. Klančnik, Thermodynamic Characterization of Aluminium and Zinc-rich Corner in the Al-Sb-Zn Ternary System, doktorska disertacija, Ljubljana, 2013.
- 24) G. Klančnik, J. Medved, J Therm Anal Calorim, 2012, DOI10.1007/s10973-012-2272-z.
- 25) D. Živković, T. Holjevac Grgurić, D. Čubela, A. Kostov, M. Gojić, S. Kožuh, Trans. Indian. Inst. Met., 2013., 1-5, DOI 10.1007/s1266-013-0328-9.
- 26) L. Sahoo, V. Rao, A. Mitra, Mat. Trans., 44 (2003) 6, 1075-1080.
- 27) Z. Stanojević, D. Živković, D. Manasijević, T. Holjevac Grgurić, Y. Du, A. Kostov, R. Todorović, M. Gojić, S. Kožuh, Thermal Analysis and Microstructural Investigation of Cu-rich Alloys in Cu-Al-Ag system, rad u pripremi.
- 28) M. Vončina, S. Kores, P. Mrvar, J. Medved, J. Alloys Comp., 509 (2011) 7349-7355.
- 29) Z. Zovko Brodarac, T. H. Grgurić, F. Unkić, K. Terzić, Livarski vestnik, 59 (2012) 1 15-30.
- 30) R. Crnogorac, F. Unkić, Određivanje parametara proizvodnje ausferitnog nodularnog lijeva kvalitete GJS-800-10 prema normi HRN EN 1564:2011, diplomski rad, Sisak, 2013.
- 31) L. Kosec, Š. Šavli, S. Kožuh, T. Holjevac Grgurić, A. Nagode, G. Kosec, G. Dražić, M. Gojić, Journal of alloys and compounds, 567 (2013) 59-64.
- 32) P. Gabbot, Principles and Applications of Thermal Analysis, Blacwell Publishing, Oxford, 2008.

- 33) V.B.F. Mathot, *Calorimetry and Thermal Analysis*, Hanser, Munchen, 1994.
- 34) L.J. Balanović, D. Manasijević, D- Živković et all, *J. Thermal. Anal Calorim*, DOI 10.1007/s10973-012-2312-8.
- 35) Henies, P.J., *Thermal Methods of Analysis*, Chapman & Hall, Glasgow, 1995.
- 36) T. H. Grgurić, V. Rek, Ž. Jelčić, D. Hace, Z. Gomzi, *Polym. Eng. Sci.*, 39, (1999), 8, 1394-1397.
- 37) W. Brostow, T. Holjevac Grgurić, O. Olea-Mejia, V. Rek, *J. Unni, e-polymers* 033 (2008) 1-9.
- 38) Y. Han, C. Ban, et all, *Mater. Trans.*, 47 (2006) 8, 2092-2098.
- 39) G. Klančnik, J. Medved, P. Mrvar, *RMZ*, 57 (2010) 1, 127-142.
- 40) V. B.F. Mathot, *Calorimetry and Thermal Analysis of Polymers*, Hanser, Munich, 1994.
- 41) A. Rojas-Aguilar, A. Valdez-Ordenez, *J. Chem. Thermodynamics*, 36 (2004) 619-626.
- 42) B. Cassel, *Tzero DSC and Peak Shape of First Order Transitions*, TA Application Brief.
- 43) R. Sabbah et all, *Thermochimica Acta*, 331 (1999) 93-204.
- 44) M. J. Starink, *Inter. Mater. Rew*, 49 (2009) 3-4, 191-221.
- 45) TA Instruments, *Application Brief*, TA-131.
- 46) H. Fredrikson, U. Akerlind, *Solidification and Crystalization Process in Metals*, UK, London, 2012.
- 47) R. D. Shull, A. Joshi, *Thermal Analysis in Metallurgy*, TMS, Anaheim, 1990.
- 48) Boettinger, U. Kattner, *NIMST Recommended Practical Guide*, 2006.
- 49) J. C. Zhao, *Methods for Phase Diagram Calculation*, Elsevier, Amsterdam, 2007.
- 50) G. Rosas, J. Perez, *J. Mat. Sci.*, 32 (1997) 2403-2409.
- 51) T. Balakumar, M. Medraj, *Computer Coupling of Phase Diagrams and Thermochemistry* 29 (2005) 24-36.
- 52) Ž. Živković, *Principi metalurške termodinamike*, Tehnički fakultet u Boru, Bor, 1997.
- 53) Ž. Živković, *Tehnički fakultet u Boru, Diferencijalno termijska analiza*, Bor, 1984.
- 54) B. Milkereit, O. Kessler, C. Schik, *Thermochimica Acta*, 492 (2009) 73-78.
- 55) M. E. Brown, *Introduction to Thermal Analysis: Principles and Application*, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, 2001.
- 56) Y. C. Liu, F. Sommer, E.J. Mittemeijer, *Acta Materialia*, 54 (2006) 3383-3393.
- 57) D. S. Petrović, M. Pirnat, G. Klančnik, P. Mrvar, J. Medved, *J. Therm. Anal.*, DOI 10.1007/s10973-012-2370-y, 2012.
- 58) M. Gojić et all, *J. Alloys. Comp.*, 509 (2011) 9782 – 9790.
- 59) C. Cismasiu, *Shape Memory Alloys*, India, 2010.
- 60) T. H. Grgurić, M. Gojić, D. Živković et all, *The 45th International Conference on Mining and Metallurgy*, Bor, 2013.
- 61) J. A. Shaw, C. B. Churcill, M. A. Iadicola, *Experimental Techniques*, (2008), DOI 10.1111/j.1747-1567-2008.
- 62) Gojić, M. *Metalurgija*, 32 (1993) 4, 177-182.
- 63) TA Instruments, *Application Brief*
- 64) R. I. Olivares et all, *JOM*, 65 (2013) 12, 1-6.
- 65) J. Medved, *predavanja Tehnike eksperimentalne analize*, Sisak, Metalurški fakultet, 2012./2013. ak. god.
- 66) P.Jelinek, J. Beňo, V. Matějka: *Termostabilita bentonitů a rozpadavost bentonitovich směsi*, *Slévárenství*, LIX (2011) 5-6.
- 67) H. Noyan1, M. Önal and Y. Sarkaya: *Thermal deformation thermodynamics of a smectite mineral*; *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 91 (2008) 1, 299–303.
- 68) T. Holjevac Grgurić, M. Radoš, I. Brnardić, *Ljevarstvo* 54 (2012) 2-3, 53-59.



- 69) M. Radoš, Utjecaj kvalitete bentonita na kvalitetu svježe kalupne mješavine, Magistarski rad, Sisak, 2011.
- 70) NETSZCH Application Brief.
- 71) M. Vončina, S. Kores, P. Mrvar, J. Medved, J. Alloy. Comp. 509 (2011) 7349-7355.
- 72) SETARAM, TN 680, MHTC96
- 73) L. Gomidželović, D. Živković, J. Therm. Anal. Calorim. 98 (2009) 743-748.
- 74) W. Oelsen, P. Zuhlke, Arch. Eisenhüttenwess., 27 (1956) 12, 743.
- 75) M. Gojić, Strojarsstvo, 35 (1993) 1-2, 77-81.
- 76) NETZSCH brochure.
- 77) M. Gojić, M. Sućeska, M. Rajić, J Thermal Anal. Calorim, 75 (2004) 947-956.
- 78) M. Gojić, R. Križanić, Strojarsstvo, 36 (1994) 3-4, 183-186.
- 79) V. Rek, T. Holjevac Grgurić, Ž. Jelčić, Macromol. Symp. 202 (2003), 127-141.
- 80) TA Instruments, Application Brief.
- 81) Introduction to Thermal Analysis, [www.anasys.co.uk/library](http://www.anasys.co.uk/library)
- 82) R.A. Diaz, A. Varela, A. Garcia, Thermal Analysis and Application to Metallic Materials, Univesidade de Corona, 2005.
- 83) N. S. Jacobson, NASA, Markus, T. [http://www.fz-juelich.de/iek/iek2/EN/Home/home\\_node.html](http://www.fz-juelich.de/iek/iek2/EN/Home/home_node.html).
- 84) N. S. Copland, N. S. Jacobson, Measuring Thermodynamic Properties of Metals and Alloys with Knudsen Effusion Mass Spectrometry, NAS/TP-2010-216795, 2010.