

# Utjecaj povratnog materijala na svojstva AlSi9Cu3(Fe) legure

---

Tarandek, Patrik

Master's thesis / Diplomski rad

2021

Degree Grantor / Ustanova koja je dodijelila akademski / stručni stupanj: **University of Zagreb, Faculty of Metallurgy / Sveučilište u Zagrebu, Metalurški fakultet**

Permanent link / Trajna poveznica: <https://um.nsk.hr/um:nbn:hr:115:046472>

Rights / Prava: [In copyright](#) / [Zaštićeno autorskim pravom.](#)

Download date / Datum preuzimanja: **2024-07-03**



Repository / Repozitorij:

[Repository of Faculty of Metallurgy University of Zagreb - Repository of Faculty of Metallurgy University of Zagreb](#)



SVEUČILIŠTE U ZAGREBU  
METALURŠKI FAKULTET

Patrik Tarandek

DIPLOMSKI RAD

Sisak, listopad 2021.

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU  
METALURŠKI FAKULTET

Patrik Tarandek

UTJECAJ POVRATNOG MATERIJALA NA SVOJSTVA  $AlSi9Cu3(Fe)$  LEGURE

DIPLOMSKI RAD

Mentor:

prof.dr.sc Zdenka Zovko Brodarac

Stručni voditelj s Metalurškog fakulteta: Franjo Kozina, mag. ing. met.

Stručni voditelj iz tvrtke CIMOS – TCH Group P.P.C. Buzet, d.o.o.: dr.sc. Davor Stanić

Članovi povjerenstva za ocjenu i obranu diplomskog rada

1. prof.dr.sc. Ladislav Lazić, Sveučilište u Zagrebu Metalurški fakultet – predsjednik
2. izv.prof.dr.sc. Ljerka Slokar Benić, Sveučilište u Zagrebu Metalurški fakultet – članica
3. izv.prof.dr.sc. Anita Begić Hadžipašić, Sveučilište u Zagrebu Metalurški fakultet – zamjenska članica

Sisak, listopad 2021.

## ZAHVALA

*Veliku zahvalnost dugujem svojoj mentorici prof. dr. sc. Zdenki Zovko Brodarac koja mi je svojim znanjem i stručnošću pomogla pri pisanju rada. Svojim strpljenjem, savjetima te zalaganjem uistinu je poslužila kao primjer mentora kojega bih poželio svakom kolegi.*

*Zahvaljujem se također stručnom voditelju Franji Kozini, mag. ing. met. koji mi je uvelike pomogao pri izradi i pisanju ovog rada.*

*Veliko hvala mojim roditeljima i curi Anji koji su tijekom čitavog studiranja bili moja najveća potpora i pomagali mi u teškim trenucima.*

*Također se zahvaljujem stručnom voditelju iz tvrtke CIMOS – TCH Group P.P.C. Buzet, d.o.o., dr.sc. Davoru Staniću, koji je uvelike svojim znanjem i podacima pridonio ovom radu.*



SVEUČILIŠTE U ZAGREBU  
METALURŠKI FAKULTET  
UNIVERSITY OF ZAGREB  
FACULTY OF METALLURGY

◆ FAKULTETSKO VIJEĆE ◆

KLASA: 602-04/21-04/14  
URBROJ: 2176-78/21-04-124  
Sisak, 8. rujna 2021.

Temeljem točke IX. Naputka o diplomskom radu i diplomskom ispitu Pravilnika o studiranju na preddiplomskim studijima i diplomskom studiju Metalurškog fakulteta i članka 23. Statuta Metalurškog fakulteta, Fakultetsko vijeće na svojoj 11. redovitoj sjednici od 8. rujna 2021. (t. 3), a na prijedlog Povjerenstva za nastavu, donosi

## ODLUKU

### o odobravanju teme, imenovanju mentora i stručnog voditelja i Povjerenstva za ocjenu i obranu diplomskog rada

#### I.

Studentu diplomskog sveučilišnog studija *Metalurgija* **PATRIKU TARANDEKU** (M-100/19) za mentoricu diplomskog rada pod naslovom "Utjecaj povratnog materijala na svojstva  $AlSi9Cu3(Fe)$  legure" ("Influence of return material on the  $AlSi9Cu3(Fe)$  alloy properties") imenuje se **prof.dr.sc. Zdenka Zovko Brodarac**, za stručnog voditelja s Metalurškog fakulteta **Franjo Kozina**, **mag.ing.met.** i za stručnog voditelja iz tvrtke CIMOS-TCH Group P.P.C. Buzet d.o.o. **dr.sc. Davor Stanić**.

#### II.

Studentu iz točke I. ove Odluke imenuje se Povjerenstvo za ocjenu i obranu diplomskog rada u sastavu:

1. prof.dr.sc. Ladislav Lazić, Sveučilište u Zagrebu Metalurški fakultet – predsjednik,
2. prof.dr.sc. Zdenka Zovko Brodarac, Sveučilište u Zagrebu Metalurški fakultet – članica,
3. izv.prof.dr.sc. Ljerka Slokar Benić, Sveučilište u Zagrebu Metalurški fakultet – članica,
4. izv.prof.dr.sc. Anita Begić Hadžipašić, Sveučilište u Zagrebu Metalurški fakultet – zamjenska članica.

#### III.

Ova Odluka stupa na snagu danom donošenja.

#### IV.

Protiv ove Odluke može se uložiti prigovor Fakultetskom vijeću Metalurškog fakulteta u roku 8 dana od dana primitka iste.

#### Dostavljeno:

- 1 x Patrik Tarandek
- 6 x mentor, stručni voditelji, članovi Povjerenstva
- 1 x Studentska referada
- 1 x Tajništvo
- 1 x pismohrana Fakultetskog vijeća
- 1 x pismohrana



Dekanica Metalurškog fakulteta

*Zdenka Zovko Brodarac*  
prof.dr.sc. Zdenka Zovko Brodarac

IME: Patrik

PREZIME: Tarandek

MATIČNI BROJ: M – 100/19

Na temelju članka 19. stavak 2. Etičkog kodeksa Sveučilišta u Zagrebu dajem sljedeću

## IZJAVU O IZVORNOSTI

Izjavljujem da je moj završni / diplomski / doktorski rad pod naslovom:

UTJECAJ POVRATNOG MATERIJALA NA SVOJSTVA AISi9Cu3(Fe) LEGURE

izvorni rezultat mojeg rada te da se u izradi istoga nisam koristio drugim izvorima osim onih koji su u njemu navedeni.

Sisak, 20.10.20121.

(vlastoručni potpis)

*Izrazi koji se koriste u ovoj Izjavi, a imaju rodno značenje, koriste se neutralno i odnose se jednako i na ženski i na muški rod.*

## Utjecaj povratnog materijala na svojstva AlSi9Cu3(Fe) legure

**Sažetak:** Standardna AlSi9Cu3(Fe) aluminijska legura najčešće se koristi za proizvodnju odljevaka tehnologijom visokotlačnog lijevanja, a primjenjuje se u automobilske industriji za izradu nosača motora, kućišta mjenjača, kućišta generatora, kućišta turbopunjača itd. Prednosti AlSi9Cu3(Fe) legure su relativno visoka mehanička svojstva, čvrstoća i tvrdoća uz nešto nižu otpornost na istezanje i koroziju. Na razvoj mikrostrukture i mehanička svojstva legure pored kemijskog sastava, tehnološke obrade taline, procesa lijevanja te mogućnosti toplinske obrade, značajno utječe sastav uložnog materijala. Porast udjela povratnog uložnog materijala utjecat će na razvoj mikrostrukture tijekom skrućivanja te uzrokovati smanjenje mehaničkih svojstava konačnog proizvoda.

Cilj ovog rada je usporediti mehanička svojstva uzoraka AlSi9Cu3(Fe) legure neposredno nakon te 4 i 80 tjedana nakon lijevanja proizvedenih uz primjenu 100 % povratnog uložnog materijala. Metalografska ispitivanja pokazala su da mikrostruktura ne odstupa značajno od uobičajene prakse primjenom 50 % i 100 % povratnog uložnog materijala. Uočeni su sljedeći mikrostrukturni konstituenti: dendritna mreža primarnog  $\alpha_{Al}$ , eutektik ( $\alpha_{Al} + \beta_{Si}$ ), primarni  $\beta_{Si}$ ,  $\beta - Al_5FeSi$  u obliku iglica,  $\alpha - Al_{15}(Mn,Fe)_3Si_2$  u poligonalnom obliku i obliku kineskog pisma, te  $Al_2Cu$  nepravilnog oblika izlučen u interdendritnom području. Mehanička ispitivanja pokazala su odstupanje granice razvlačenja od zahtijevanih vrijednosti odmah i 4 tjedna nakon lijevanja unatoč istim mikrostrukturnim konstituentima. Nakon 80 tjedana uočava se učinak prirodnog starenja koje doprinosi porastu granice razvlačenja te slijedom navedenog zadovoljavanje zahtjeva norme EN 1706.

*Ključne riječi:* AlSi9Cu3(Fe) legura, prirodno starenje, mikrostruktura, mehanička svojstva.

## Influence of the return material on the AlSi9Cu3(Fe) alloy properties

**Abstract:** The standard AlSi9Cu3(Fe) aluminium alloy is mostly used for the production of the castings with the use of high-pressure casting. It is used in the car industry for manufacturing engine block carriers, gearbox housings, generator housings, turbocharger housings, etc. The AlSi9Cu3(Fe) alloys are characterized by relatively high mechanical properties, strength, and hardness, with slightly lower resistance to strain and corrosion. Besides chemical composition, melt treatment and the possibility of various heat treatments, the microstructure and mechanical properties of the alloy are significantly influenced by the composition of the return material. The development of microstructure is influenced by the increase of the returnable material in the melt during solidification and it can decrease mechanical properties of the final product.

The aim of this research is to compare the mechanical properties is the comparison of the mechanical properties of the AlSi9Cu3(Fe) alloy immediately after, 4 and 80 weeks after casting obtained with the application of 100 % returnable material. The metallographic testing showed that the microstructure of such alloy does not deviate significantly from usual practice obtained by using 50 % or 80 % of returnable material. Following microstructural constituents were identified: dendritic network of primary  $\alpha_{Al}$ , eutectic ( $\alpha_{Al} + \beta_{Si}$ ), primary  $\beta_{Si}$ , needle-shaped  $\beta - Al_5FeSi$ ,  $\alpha - Al_{15}(Mn,Fe)_3Si_2$  in polygonal shape and in the shape of Chinese script

along with irregularly shaped  $\text{Al}_2\text{Cu}$  precipitated the interdendritic areas. Mechanical testing showed deviation of the yield strength from required values immediately after casting and 4 weeks after casting despite the same microstructure constituents. After 80 weeks, the effect of natural ageing led to the increase in yield strength and achievement of satisfactory mechanical properties in accordance with EN 1706 standard.

*Key words: AlSi9Cu3(Fe) alloy, natural ageing, microstructure, mechanical properties.*



# SADRŽAJ

SADRŽAJ .....	I
POPIS SLIKA .....	III
POPIS TABLICA.....	V
1. UVOD .....	1
2. TEORIJSKI DIO .....	2
2.1. Aluminij i njegove legure .....	2
2.2. Svojstva aluminija i njegovih legura .....	3
2.3. Podjela aluminijskih legura .....	3
2.4. Al – Si legure .....	6
2.4.1. Utjecaj legirajućih elemenata na aluminijske legure.....	7
2.5. Tijek skrućivanja metala i legura.....	11
2.5.1. Krivulje hlađenja .....	11
2.5.2. Gibbs – ova slobodna energija .....	11
2.5.3. Nukleacija.....	12
2.5.4. Rast i nastajanje kristala .....	15
2.5.5. Skrućivanje metala i legura .....	18
2.5.6. Rast Al – Si eutektika.....	22
2.6. Utjecaj brzine hlađenja na skrućivanje Al – Si legure.....	24
2.7. Recikliranje aluminija i njegovih legura .....	25
2.7.1. Svojstva recikliranih Al – Si legura .....	26
2.7.2. Utjecaj broja pretaljivanja na svojstva AlSi9Cu3(Fe) legure.....	27
2.7.3. Utjecaj udjela povratnog materijala na svojstva AlSi9Cu3(Fe) legure.....	29
2.8. Tehnologije lijevanja .....	30
3. EKSPERIMENTALNI DIO.....	32
3.1. Visokotlačno lijevanje (HPDC) odljevaka .....	32
3.2. Analiza kemijskog sastava AlSi9Cu3(Fe) legure.....	33
3.3. Proračun ravnotežnog skrućivanja AlSi9Cu3(Fe) legure pomoću programskog paketa Thermo – Calc .....	33
3.4. Metalografska analiza AlSi9Cu3(Fe) legure .....	33
3.5. Mehanička ispitivanja AlSi9Cu3(Fe) legure .....	35
4. REZULTATI I DISKUSIJA .....	36

4.1. Rezultati analize kemijskog sastava .....	36
4.2. Rezultati Thermo – Calc analize AlSi9Cu3(Fe) legure .....	36
4.3. Rezultati metalografske analize AlSi9Cu3(Fe) legure .....	37
4.4. Rezultati mehaničkih ispitivanja AlSi9Cu3(Fe) legure .....	41
5. ZAKLJUČAK .....	43
6. LITERATURA .....	45
7. ŽIVOTOPIS .....	47

## POPIS SLIKA

Slika 1. Podjela aluminijskih legura prema načinu prerade [1] .....	4
Slika 2. Podjela aluminijskih legura prema mogućnostima toplinske obrade [4] .....	5
Slika 3. Ravnotežni binarni dijagram Al – Si i legure različitih sastava [5] .....	6
Slika 4. Mikrostruktura AlSi12 legure .....	7
Slika 5. Postupak precipitacijskog očvršćivanja pri povišenoj temperaturi [10] .....	8
Slika 6. Krivulja hlađenja čistog metala (lijevo) i legure (desno) [15] .....	11
Slika 7. Shematski prikaz promjene slobodne energije povezane s homogenom nukleacijom kuglastog embrija polumjera $r$ [18] .....	13
Slika 8. Shematski prikaz ovisnosti veličine kritičnog radijusa od pothlađenja [18] .....	14
Slika 9. Shematski prikaz krivulje hlađenja čistog metala s pothlađenjem [19] .....	14
Slika 10. Shematski prikaz heterogene nukleacije na stjenci kalupa [18] .....	15
Slika 11. Shematski prikaz usporedbe homogene i heterogene nukleacije [18] .....	15
Slika 12. Modeli fazne granice krutina/talina [20] .....	16
a) difuzna granica .....	16
b) atomski ravna granica .....	16
Slika 13. Kristalne ravnine [21] .....	16
Slika 14. Dijagram temperaturne inverzije tijekom skrućivanja [21] .....	17
Slika 15. Shematski prikaz dendritnog rasta [21] .....	17
Slika 16. Nastajanje sekundarnih dendritnih grana [21] .....	18
Slika 17. Shematski prikaz prijelaza početnog ravnog fronta u ćelijastu strukturu [22] .....	19
Slika 18. Konstitucijsko pothlađenje [23] .....	20
Slika 19. Dendritni rast [24] .....	21
Slika 20. Rast eutektika [26]: a) pravilni rast, b) nepravilni rast .....	22
Slika 21. Shematski prikaz nestabilnosti eutektičke granice [25]: .....	22
a) nestabilnost jedne faze .....	22
b) nestabilnost dviju faza .....	22
Slika 22. Dijagram asimetrične povezane zone Al – Si legure eutektika [25] .....	23
Slika 23. Prikaz skrućivanja eutektika prema navedenim mehanizmima [5] .....	24
1) nukleacija na primarnom $\alpha_{Al}$ .....	24
2) nukleacija na stranim česticama .....	24
Slika 24. Shematski prikaz morfologije eutektičkog .....	25
Slika 25. Simbol recikliranja [28] .....	26
Slika 26. Shematski prikaz maksimalnih naprezanja Al – Si legure s 0.5 i 0.1 mas. % Fe pri različitim temperaturama [29] .....	26
Slika 27. Utjecaj višestrukog pretaljivanja na mikrostrukturu AlSi9Cu3(Fe) legure: .....	28
a) D1, b) D3, c) D5, d) D7 [29] .....	28
Slika 28. Prva derivacija krivulja hlađenja pri različitom broju pretapanja [29] .....	29
Slika 29. Mikrostrukture AlSi9Cu3(Fe) legure s različitim udjelima povratnog materijala [30]: .....	30
a) maseni udio povratnog materijala od 10 %, .....	30
b) maseni udio povratnog materijala od 90 % .....	30

Slika 30. Tehnologije lijevanja aluminijskih legura [2] .....	31
Slika 31. Shema procesa visokotlačnog lijevanja [2].....	32
Slika 32. Epruvete nakon ispitivanja vlačne čvrstoće .....	33
Slika 33. Uređaj za rezanje uzoraka Buehler ABRASIMET 2 .....	34
Slika 34. Uređaj za ulaganje u masu SimpliMet 1000 .....	34
Slika 35. Uređaj za brušenje i poliranje uzoraka PHOENIX BETA GRINDING/POLISHER s glavom Vector LC .....	35
Slika 36. Uređaj za ispitivanje materijala MTS 810 .....	35
Slika 37. Uzorci pri povećanju od 100X .....	38
Slika 38. Uzorci AlSi9Cu3(Fe) legure pri povećanju od 1000X s navedenim identificiranim mikrostrukturnim konstituentima .....	40
Slika 39. Lomna površina uzorka AlSi9Cu3(Fe) legure pri povećanju od 17.5 X .....	41
Slika 40. Usporedba mehaničkih svojstva AlSi9Cu3(Fe) legure s 50 % povratnog materijala i 100 % povratnog materijala u lijevanom stanju te nakon prirodnog starenja .....	42

## POPIS TABLICA

Tablica 1. Cijena aluminija kroz povijest [1] .....	2
Tablica 2. Proizvodnja aluminija t/god [1].....	2
Tablica 3. Svojstva aluminija [1] .....	3
Tablica 4. Označavanje ljevačkih i gnječivih aluminijskih legura prema EN [3].....	4
Tablica 6. Kemijski sastav D1, D3, D5 i D7 [mas. %] legure [29].....	27
Tablica 7. Karakteristične temperature D1, D3, D5 i D7 legura [29] .....	28
Tablica 8. Kemijski sastav AlSi9Cu3(Fe) s različitim udjelom povratnog materijala [30] .....	29
Tablica 9. Usporedba kemijskog sastava AlSi9Cu3(Fe) legure od 100 % povratnog materijala s onim od 50% povratnog materijala te vrijednostima zadanim normom EN 1706. ....	36
Tablica 10. Reakcije ravnotežnog skrućivanja AlSi9Cu3(Fe) legure [31] .....	36
Tablica 11. Reakcije koje nastaju tijekom skrućivanja legure AlSi9Cu3 [32] .....	37
Tablica 12. Mehanička svojstva uzoraka AlSi9Cu3(Fe) legure.....	42

## 1. UVOD

Aluminij je najzastupljeniji metal na svijetu i treći najčešći element koji obuhvaća 8 % zemljine kore. Aluminij je najčešće korišteni metal nakon čelika. Čisti aluminij je žilav, otporan na koroziju, no male tvrdoće. Stoga se češće primjenjuju Al legure. Standardna  $AlSi9Cu3(Fe)$  aluminijaska legura najčešće se koristi za proizvodnju odljevaka tehnologijom visokotlačnog lijevanja. Spomenutu leguru, za razliku od čistog aluminija, karakterizira visoka čvrstoća, visoka tvrdoća i dobra livljivost. S druge strane, legura je manje otporna na istezanje i koroziju. Takva svojstva, unatoč visokoj cijeni pogoduju širokoj primjeni legura u automobilskoj industriji, za izradu nosača motora, kućišta mjenjača, kućišta generatora, kućišta turbopunjača itd.

Cijena dobivanja aluminija može se smanjiti uporabom recikliranog aluminija kao uložnog materijala za proizvodnju legura. Kod proizvodnje aluminija razlikuje se primarni aluminij, koji se dobiva iz boksita i sekundarni aluminij koji se dobiva iz aluminijskog otpada. Osim ekonomskih prednosti takav način kompenzacije uvjerljivo je bolji za okoliš. Tvrtke koje se bave recikliranjem aluminija smatraju da je povećanje stope recikliranja ključni element za održivi razvoj. Razlog tome je što se recikliranjem aluminija postiže 95 % uštede energije, ali i 95 % smanjenja emisije stakleničkih plinova u atmosferu.

Primjenom već korištenog aluminija kao uložnog materijala prilikom taljenja legure moguće je uvođenje raznih nečistoća u proces, poput željeza i cinka. Navedeno može utjecati na razvoj mikrostrukture tijekom skrućivanja, a time i na mehanička svojstva legure. Sekundarni aluminij nepovoljniji je od primarnog u slučaju kada se od materijala očekuje dobra električna vodljivost i korozijska postojanost.

Količina povratnog materijala ima veliki utjecaj na svojstva  $AlSi9Cu3(Fe)$  legure. S povećanjem povratnog materijala vidljiva je promjena u morfologiji eutektičkog  $\beta_{Si}$ , što negativno utječe na mehanička svojstva legure.

Cilj ovog rada je usporediti mehanička svojstva uzoraka  $AlSi9Cu3(Fe)$  legure neposredno te 4 i 80 tjedana nakon lijevanja proizvedenih uz primjenu 100 % povratnog uložnog materijala. Ispitivanjem uzoraka  $AlSi9Cu3(Fe)$  legure odmah nakon lijevanja te nakon 4 i 80 tjedana omogućuje procjenu utjecaja prirodnog starenja na mehanička svojstva. Starenje materijala je oblik očvršćivanja metalnih materijala (legura) pri sobnoj temperaturi pri kojem dolazi do izdvajanja fino disperzirane faze u osnovnoj strukturi metala. Kod Al legura uz pomoć starenja ili toplinske obrade moguće je postići dobra mehanička svojstva. Eksperimentalni dio rada proveden je u suradnji s tvrtkom CIMOS – TCH Group P.P.C. Buzet, d.o.o.

## 2. TEORIJSKI DIO

### 2.1. Aluminij i njegove legure

Zbog velikog afiniteta prema kisiku, što znači da se kisik teže reducira od svih prisutnih elemenata, aluminij se ne može dobiti direktnom redukcijom. Pri direktnoj redukciji najprije se reducira željezo, zatim mangan, silicij, titan, a tek tada aluminij. Nečistoće iz tako dobivenog „sirovog“ aluminija ne mogu se ukloniti uobičajenim metodama metalurške rafinacije koje se baziraju na lakšoj oksidaciji nečistoća jer najlakše oksidira aluminij. Iz tog razloga se za dobivanje aluminija prvo mora dobiti čisti oksid aluminija – glinica, koja se zatim reducira. Svjetska proizvodnja aluminija od prvog dana pa do danas drastično je porasla, a cijena je prihvatljivija nego je bila u početku proizvodnje (tablica 1 i 2) [1].

Tablica 1. Cijena aluminija kroz povijest [1]

Godina	Cijena aluminija [\$ /kg]	Godina	Cijena aluminija [\$ /kg]
1852.	2180	1970.	0.85
1900.	0.96	1980.	1.57
1920.	1.32	1990.	1.40
1940.	0.41	2000.	1.20
1950.	0.35	2010.	1.40
1960.	0.57	2014.	1.70

Tablica 2. Proizvodnja aluminija t/god [1]

Godina	Proizvodnja [t]	Godina	Proizvodnja [t]
1860.	0.5	1950.	1506900
1870.	1	1960.	4555700
1890.	99	1970.	10206300
1900.	5693	1990.	19514000
1910.	44400	2000.	24657000
1920.	121000	2010.	42353000
1930.	269000	2012.	47787000

Prvobitna cijena proizvedenog aluminija bila je 2180 \$/kg, što je znatno više od današnje cijene od 1.70 \$/kg (tablica 1). Recikliranjem povratnog aluminijskog materijala smanjuje se potreba za proizvodnjom novog aluminija, stoga pada cijena aluminija. Kada se aluminij reciklira, koristi se 95 % manje energije. Recikliranjem se smanjuje potrošnja prirodnih resursa, a ujedno se smanjuje i količina otpada koji nastaje u domaćinstvu. Tako se na primjer recikliranjem jedne tone limenki uštedi 5 tona boksita. Iz tablice 2 može se primijetiti kontinuirani rast proizvodnje aluminija u posljednjih 150 godina. Najveći proizvođač aluminija trenutno je Kina, pri čemu pokriva oko 50 % ukupne svjetske proizvodnje. Porast svjetske proizvodnje aluminija i njegovih legura kao i kontinuirani porast cijene sirovine pokrenulo je osvješćivanje ekološki i

energetski prihvatljivije proizvodnje. Takvi pristup nameće imperativ zamjene primarnih sirovina sekundarnima odnosno primjeni sve većeg udjela povratnog materija [1].

## 2.2. Svojstva aluminija i njegovih legura

Zbog velikog afiniteta prema kisiku aluminij (Al) se u prirodi ne pojavljuje u elementarnom obliku, već ga se pronalazi u obliku spojeva sa silicijem i kisikom. Najbitnija svojstva aluminija prikazana su u tablica 3 [1].

Tablica 3. Svojstva aluminija [1]

Gustoća	2698 [kg/m <sup>3</sup> ]
Temperatura taljenja	660 [°C]
Temperatura vrenja	2519 [°C]
Young-ov modul elastičnosti	70 [GPa]
Granica razvlačenja	20 – 120 [MPa]
Vlačna čvrstoća	40 – 180 [MPa]

Aluminij ima kubičnu plošnu centriranu rešetku (*FCC – Face Centered Cubic*). Neke od prednosti Al pred drugim metalima su niska temperatura taljenja od svega 660°C te mala gustoća od svega 2698 kg/m<sup>3</sup>. Relativno je krt i mekan materijal srebrno bijele boje. Karakterizira ga dobra električna i toplinska vodljivost. Vrlo je otporan na koroziju. Njegova otpornost na koroziju bazira se na stvaranju tankog sloja oksida po čitavoj površini metala. Taj oksid je gusti, površinski sloj koji dobro prijanja za površinu metala čime unutarnji sloj aluminija ostaje zaštićen od utjecaja atmosfere.

Aluminijske legure imaju širok raspon primjene u automobilskoj industriji, građevinarstvu, elektrotehnici, prehrambenoj industriji kao folije, razni spremnici za hranu i pića te za izradu kuhinjskog pribora. U automobilskoj industriji se korištenjem aluminijskih odljevaka smanjuje masa vozila, a samim tim i potrošnja goriva te emisija štetnih plinova [2].

## 2.3. Podjela aluminijskih legura

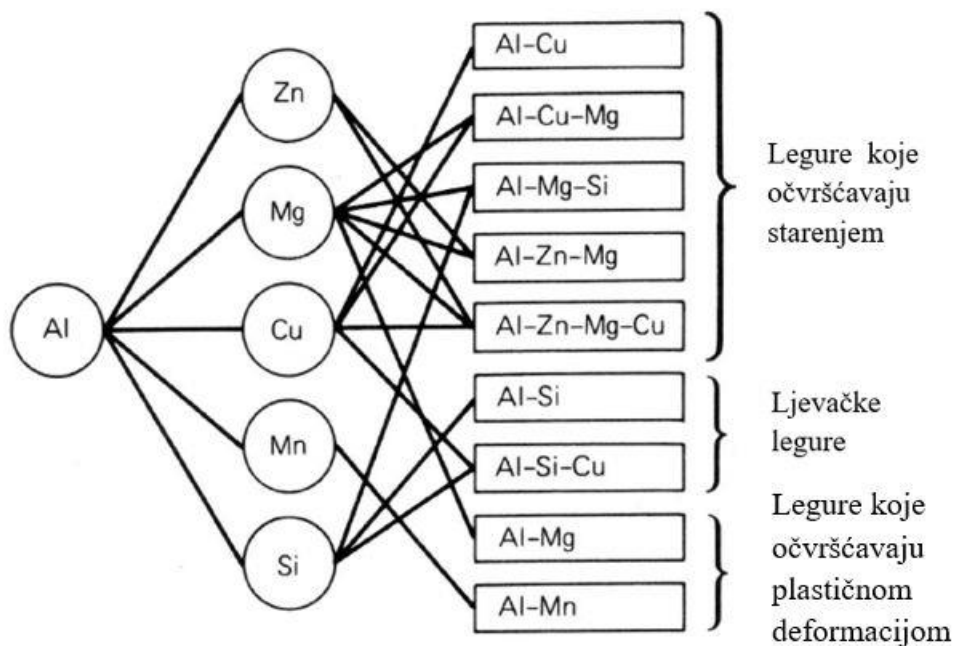
Aluminijske legure moguće je podijeliti na više načina:

- prema kemijskom sastavu,
- prema načinu proizvodnje,
- prema načinu i mogućnostima toplinske obrade.

Prema kemijskom sastavu razlikuje se tehnički čisti aluminij (99.0 – 99.8% Al), elektrolitički najčišći aluminij (99.99 % Al), te aluminijske legure koje se uglavnom temelje na tehnički čistom metalurškom aluminiju (primarne legure) ili pretaljenom aluminijskom otpadu (sekundarne legure).

Prema načinu prerade, aluminijske legure dijele se na legure koje očvršćuju starenjem, ljevačke legure i legure koje očvršćuju plastičnom deformacijom kao što je prikazano na slici 1.





Slika 1. Podjela aluminijских legura prema načinu prerade [1]

Aluminijске legure se prema kemijskom sastavu mogu podijeliti prema glavnim legirajućim elementima kao što su bakar, silicij, magnezij, cink, kositar te zasebna grupa gdje spadaju ostali elementi (9xx.x) i legure koje su trenutno van upotrebe (6xx.x), kako je prikazano u tablici 4.

Tablica 4. Označavanje ljevačkih i gnječivih aluminijских legura prema EN [3]

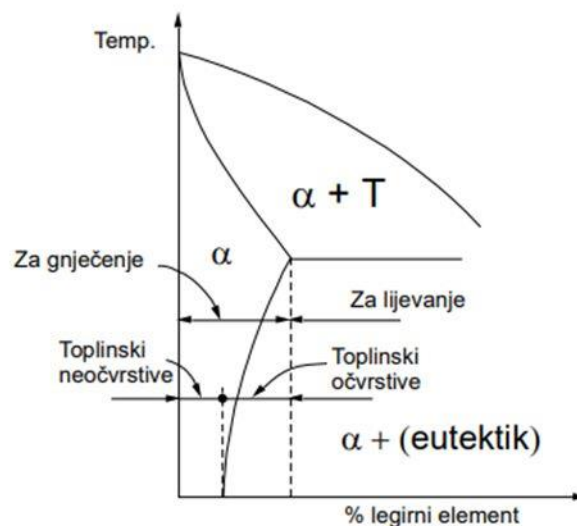
LEGURA	LJEVAČE LEGURE	GNJEČIVE LEGURE
Aluminij (Al)	1xx.x	1xxx
Bakar (Cu)	2xx.x	2xxx
Silicij (Si) s dodatkom Cu i/ili Mg	3xx.x	3xxx
Silicij (Si)	4xx.x	4xxx
Magnezij (Mg)	5xx.x	5xxx
Cink (Zn)	7xx.x	7xxx
Kositar (Sn)	8xx.x	8xxx
Ostali elementi	9xx.x	9xxx
Trenutno van upotrebe	6xx.x	

Označavanje Al legure može se provesti u skladu s dva standarda: AA (*Aluminium Association*) i EN (*Euro Norm*). Razlika između AA i EN je u tome što standard AA propisuje 9 skupina legura i koristi četveroznamenkastu oznaku, gdje je kod ljevačkih legura posljednji broj odvojen decimalnom točkom.

Europska norma, tj. EN norma ima prefiks EN za kojim slijedi oznaka A koja označava Aluminij. Nakon slova A dolazi još jedno slovo koje označava oblik proizvoda. Razlikuje se 5

vrsta proizvoda: **R** – čisti aluminij, **B** – aluminij za pretaljivanje, **M** – predlegura, **C** – legura za lijevanje, **W** – legura za gnječenje. Slovne oznake odvajaju se crticom od brojčane oznake. Primjer označivanja EN normom je: EN AC 46000, gdje EN označava Europsku normu, A – aluminij, C – leguru namijenjenu za lijevanje, 46000 ukazuje na to da se radi o Al – Si leguri.

Granica podjele legura na one za gnječenje i za lijevanje je ujedno i granica maksimalne topivosti legirajućih elemenata u rešetci aluminija koja se nalazi pri povišenim temperaturama. Kod gnječivih legura sadržaj legirajućih elemenata ne prelazi 6 %, dok je kod ljevačkih legura udio legirajućih elemenata viši od 6 %. Legure aluminija mogu se još podijeliti prema mogućnostima toplinske obrade, gdje se razlikuju toplinski očvrstive i toplinski neočvrstive legure, kako je prikazano na slici 2. U toplinski neočvrstive legure spadaju legure 1xx.x, 3xx.x i 5xx.x (tablica 4.), a u toplinski očvrstive spadaju legure 2xx.x, 6xx.x, 7xx.x i 8xx.x. Kao što je vidljivo iz njihovog naziva, ljevačke legure nakon lijevanja najčešće postaju gotov proizvod, dok se gnječive legure podvrgavaju postupcima toplinske obrade.



Slika 2. Podjela aluminijskih legura prema mogućnostima toplinske obrade [4]

Teorijska granica između toplinski neočvrstivih i toplinski očvrstivih legura je granica topivosti legirajućih elemenata pri sobnoj temperaturi. Kao što je vidljivo na slici 2. toplinski očvrstive legure nalaze se u heterogenom području dijagrama stanja, dok se toplinski neočvrstive nalaze u homogenom području dijagrama [4].

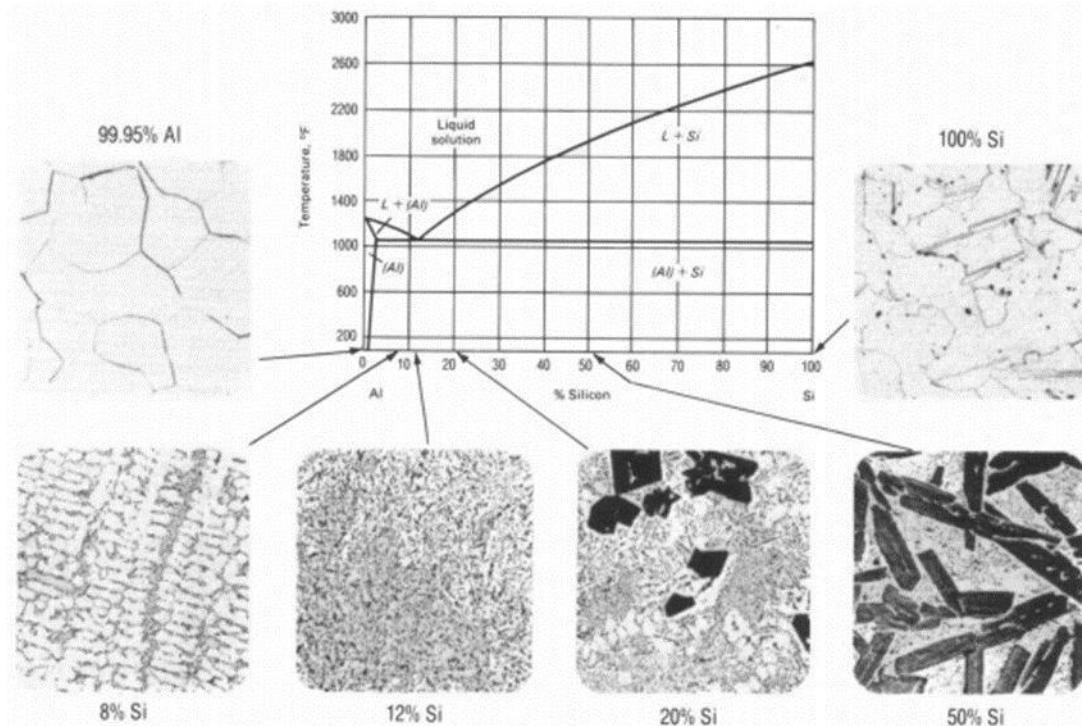
Ovisno o potrebi i ljevačke i gnječive legure mogu se toplinski obraditi. Toplinska obrada je postupak u kojem se materijal podvrgava temperaturno – vremenskim ciklusima kako bi se postigla željena mikrostruktura, a time i željena svojstva materijala. Toplinska obrada dijeli se na postupke kaljenja i popuštanja, postupke žarenja i precipitacijskog očvršćivanja. Precipitacijsko očvršćivanje se dijeli na prirodno i umjetno starenje.

Precipitacijsko očvršćivanje, dozrijevanje ili starenje metala je oblik očvršćivanja metalnih materijala pri sobnoj temperaturi pri kojem dolazi do izdvajanja fino disperzirane faze u osnovnoj strukturi metala. Kod Al legura je uz pomoć starenja ili toplinske obrade moguće postići dobra mehanička svojstva. Sve legure koje ojačavaju starenjem sadržavaju legirajuće

elemente koji se mogu otopiti pri povišenim temperaturama i precipitirati u obliku čvrstih otopina čime se povećava čvrstoća. Proces traje od nekoliko sati pa sve do nekoliko mjeseci. Budući da je osnova starenja difuzija koja ubrzava povišenjem temperature, time se umjetnim starenjem može ostvariti veći učinak na porast čvrstoće i tvrdoće.

#### 2.4. Al – Si legure

Aluminij – silicij legura (Al – Si) najčešće je korištena grupa aluminijskih legura. Na slici 3. prikazan je binarni dijagram Al – Si iz kojeg se može vidjeti da prema udjelu Si legure dijelimo na podeutektičke, eutektičke i nadeutektičke legure.

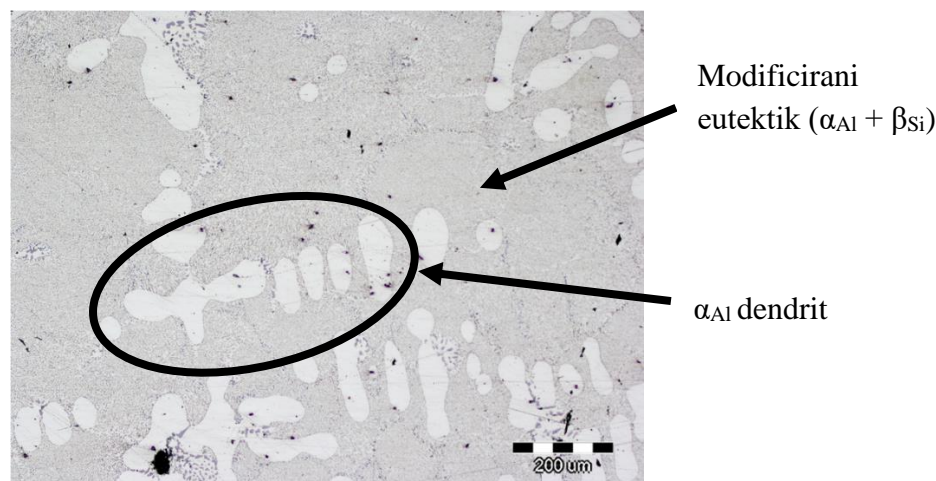


Slika 3. Ravnotežni binarni dijagram Al – Si i legure različitih sastava [5]

Eutektička temperatura je po definiciji točka kod koje iz taline nastaju dvije krute faze. Eutektička reakcija kod ove legure nalazi se na 12.7 mas. % Si i na temperaturi 577 °C [5]. Podeutektička mikrostruktura Al – Si legure sastoji se od primarno izlučenog  $\alpha_{Al}$  i eutektika ( $\alpha_{Al} + \beta_{Si}$ ), eutektička se sastoji od čistog eutektika ( $\alpha_{Al} + \beta_{Si}$ ), a nadeutektička se sastoji od primarno izlučenog  $\beta_{Si}$  i eutektika ( $\alpha_{Al} + \beta_{Si}$ ) (slika 3.) [6].

Eutektičku leguru karakterizira eutektička točka pri 12.7 mas. % Si i 577 °C. Eutektička točka čini granicu između podeutektičkih i nadeutektičkih legura. U praksi se za tu podjelu koriste rasponi sadržaja silicija pa tako podeutektička legura sadrži od 4 -7 mas. % Si, eutektička, između 10 – 13 mas. % Si i nadeutektička od 18 – 24 mas. % Si.

Zbog odličnih svojstava Al – Si legura kao što su visoka livljivost, visoka specifična čvrstoća, mogućnost primjene na temperaturama do 200°C te mogućnosti recikliranja, pružaju širok raspon upotrebe. Brzina hlađenja i veličina zrna znatno utječu na mehanička svojstva legure. Kako bi se Al – Si legurama povećala čvrstoća dodaju im se legirajući elementi kao što su magnezij i bakar.



Slika 4. Mikrostruktura AlSi12 legure

Mikrostruktura eutektičke AlSi12 legure sadrži modificirani eutektik ( $\alpha_{Al} + \beta_{Si}$ ) i  $\alpha_{Al}$  dendrite, kao i druge intermetalne faze, slika 4.

Eutektičke Al – Si – Cu legure visoke čistoće mogu se opisati uz pomoć tri glavne reakcije tijekom procesa skrućivanja, počevši sa stvaranjem dendrita  $\alpha_{Al}$ , nakon čega slijedi razvoj osnovne eutektičke faze. Prisutnost legirajućih elemenata i nečistoća kao što su: Mg i Fe dovodi do izdvajanja kompleksnih intermetalnih faza, tablica 5. [11].

Tablica 5. Reakcije koje se javljaju tijekom skrućivanja EN AC AlSiXCuX [11]

BROJ	REAKCIJA	TEMPERATURA/[°C]
1	Razvoj $\alpha_{Al}$	620 – 580
2	$L \rightarrow (\alpha_{Al} + \beta_{Si}) + AlFe_5Si$	570 – 555
3	$L \rightarrow (\alpha_{Al} + \beta_{Si}) + Al_8FeMg_3Si_6 + Mg_2Si$	540 – 500
4	$L \rightarrow \alpha_{Al} + Al_2Cu + \beta_{Si} + Al_5Cu_2Mg_8Si_6$	500 – 470

Slijed skrućivanja AC AlSiXCuX legure može se opisati na sljedeći način:

1. U temperaturnom intervalu od 589 do 620 °C dolazi do razvoja primarne dendritne mreže  $\alpha_{Al}$ . Temperatura ovisi uglavnom o udjelu Si i Cu u leguri.
2. Unutar 555 – 570 °C izdvaja se eutektik ( $\alpha_{Al} + \beta_{Si}$ ), što dovodi do daljnjeg lokaliziranog povećanja Cu i Fe u preostaloj talini. Faze bogate Fe također mogu skrućivati u ovom temperaturnom rasponu.
3. Na približno 540 °C izdvajaju se  $Mg_2Si$  i  $Al_8Mg_3FeSi_6$  faze.
4. Skrućivanje završava izdvajanjem  $Al_2Cu$  i  $\pi - Al_{15}Mg_8Cu_2Si_6$  faze u temperaturnom intervalu od 470 – 500 °C [11].

#### 2.4.1. Utjecaj legirajućih elemenata na aluminijske legure

Kada se definira kemijski sastav aluminijskih legura prati se sadržaj legirajućih elemenata koji se sastoji od: silicija (Si), željeza (Fe), bakra (Cu), mangana (Mn), magnezija (Mg), kroma (Cr),

nikla (Ni), cinka (Zn), titana (Ti), kalcija (Ca), natrija (Na), fosfora (P), olova (Pb), antimona (Sb), kositra (Sn), stroncija (Sr) i ostalih elemenata. Silicij, bakar i magnezij predstavljaju glavne legirajuće elemente dok su ostali prateći legirajući elementi [7].

#### 2.4.1.1. Silicij

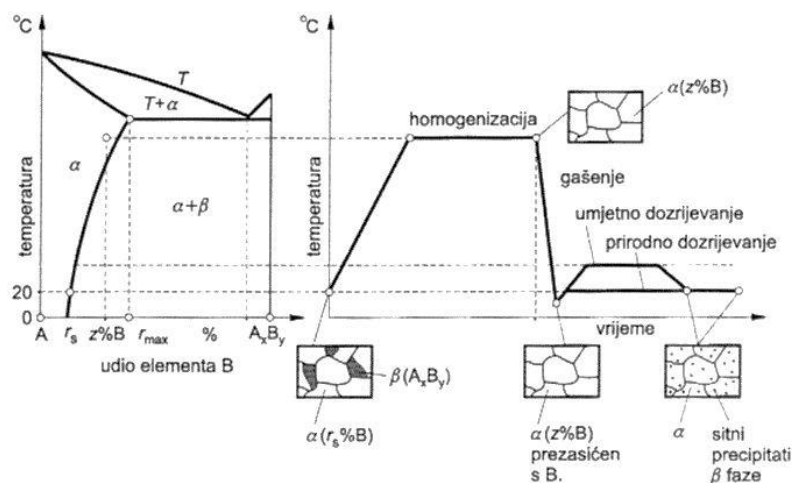
Maksimalna topljivost silicija u aluminiju je  $1.5 \pm 0.1$  at. % pri eutektičkoj temperaturi, a topljivost se smanjuje do 0.05 at. % pri temperaturi od 300 °C. Bržim hlađenjem taline topljivost silicija u aluminiju može se povećati. Maksimalna topljivost aluminija u siliciju je  $0.016 \pm 0.003$  at. % pri temperaturi od 1190 °C. U Al – Si legurama silicij je glavni legirajući element.

Što legura sadrži više Si, to je njezin koeficijent ekspanzije niži. Krhka faza  $\beta_{Si}$  je vrlo tvrda. Dodatak silicija značajno utječe na poboljšavanje livljivosti, otpornosti na tople pukotine i sposobnosti napajanja. Njegova kombinacija s drugim elementima može pozitivno utjecati na čvrstoću legure. Moguće je poboljšavanje toplinske obradivosti legure [7].

Podvrgavanjem Al – Si ljevačkih legura povišenoj temperaturi, čestice eutektičkog  $\beta_{Si}$  prvo sferoidiziraju i njihov omjer se smanjuje, što rezultira gubitkom međusobne povezanosti eutektičkih faza. Stopa gubitka međusobne povezanosti ovisna je o temperaturi i vremenu izlaganja povišenoj temperaturi. Silicij kao glavni legirajući element poboljšava livljivost taline, smanjuje plinsku poroznost i poroznost uslijed stezanja pri skrućivanju. Ako se eutektički  $\beta_{Si}$  u leguri pojavljuje u pločastom obliku onda djeluje negativno na mehanička svojstva, tj. potiče krhkost. Iz toga razloga potrebno ga je modificirati radi smanjenja izdvajanja nepoželjnih i štetnih morfologija [8].

#### 2.4.1.2. Bakar

Prve Al – Cu legure sadržavale su 4 do 10 mas. % Cu te su se i najviše koristile. Bakar kao legirajući element značajno poboljšava čvrstoću i tvrdoću u lijevanom, ali i toplinski obrađenom stanju. Bakar smanjuje otpornost na koroziju. Nadalje, Cu ima negativan utjecaj na otpornost prema nastanku toplih pukotina i livljivost. Topljinost Cu u Al pri temperaturi od 548°C iznosi 5.8 %. Zahvaljujući snižavanju topljivosti bakra u aluminiju tijekom hlađenja Al – Cu legure mogu očvrnuti prilikom toplinske obrade (slika 5.). Bakar i Al zajedno tvore intermetalnu fazu  $Al_2Cu$ . Dodatkom Mg izdvaja se intermetalna faza  $Al_2CuMg$  [10].



Slika 5. Postupak precipitacijskog očvršćivanja pri povišenoj temperaturi [10]

Starenjem se izlučuje intermetalni spoj  $Al_2Cu$  iz prezasićene otopine i raspršuje višak atoma legirajućih elemenata. Pri tome unutar  $\alpha$  mješanca nastaju Guinier – Prestonove zone. Odnosno, to su  $Al_2Cu$  spojevi (precipitati) koji zbog otežanog gibanja dislokacija djeluju na način da očvršćuju u osnovnoj rešetci aluminija [11].

#### 2.4.1.3. Magnezij

Uz silicij, Mg je jedan od najznačajnijih legirajućih elemenata u legurama aluminija. Maksimalna topljivost Mg u krutom stanju aluminija je 17.4 mas. %, iz čega se može zaključiti da postoji širok raspon kemijskih sastava različitih mehaničkih i fizikalnih svojstva. Legura s 10 mas. % Mg postiže vrlo visoku čvrstoću i žilavost. S druge strane, takve legure teže su livljive, sklone su poroznosti, stvaraju puno troske i imaju visoku viskoznost. Najčešće se koristi legura s 3 i 5 mas. % Mg. Spomenute legure karakterizirane su dobrom zavarljivošću i korozijskom otpornošću. Magnezij se koristi u složenijim Al – Si legurama s maksimalnim dodatkom do 0.5 mas. %, a u kombinaciji s Cu ili Ni poboljšava čvrstoću legure. Za bolju čvrstoću legure zaslužna je faza  $Mg_2Si$ . Najpoznatije lijevačke legure su *Silumini*, gdje sadržaj Si kao glavnog legirajućeg elementa iznosi od 6 do 13 %, uz dodatak Mg od 0.2 do 0.5 % [11].

#### 2.4.1.4. Utjecaj pratećih legirajućih elementa na aluminijske legure

**KROM** – svrha dodavanja je promjena morfologije željeza. Prekomjernim dodavanjem kroma, povećava se udio uključaka koji kasnije otežavaju proces lijevanja [12].

**NIKAL** – upotrebljava se u svrhu povećanja čvrstoće Al – Si legure s maksimalnim dodatkom od 0.2 %. Zbog male topljivosti u aluminiju nikal zajedno sa željeznom i kromom može uzrokovati pojavu taloga. U Al – Ni legurama izlučuju se  $Al_3Ni$  intermetalni spojevi koji su ravnomjerno raspoređeni u metalnoj osnovi. Povećavanjem sadržaja Ni povećava se i prisutnost intermetalne faze  $Al_3Ni$ . Faza  $Al_3Ni$  poboljšava čvrstoću, te otpornost na sabijanje i savijanje [13].

**TITAN** – koristi se za usitnjavanje zrna aluminijskih legura zajedno s malim količinama bora. Za uspješno usitnjavanje zrna potrebno je dodati veću količinu titana od stehiometrijskog odnosa  $TiB_2$ . Povećavanjem sadržaja Ti u legurama aluminija poboljšava se otpornost na koroziju. Međutim, povećanje sadržaja Ti iznad peritektičke točke od 0.15 % može utjecati na usitnjenost zrna i uzrokovati poteškoće pri lijevanju. Učinak usitnjavanja zrna puno je značajniji pri sadržaju Ti do 0.015 %. Dodavanjem većeg sadržaja Ti mikrostruktura postaje grublja. Dodatkom Ti u Al – Si legure dolazi do precipitacije intermetalnog spoja  $Al_3Ti$  koji je zaslužan za povećanje mikrotvrdoće [12].

**NATRIJ** – služi kao modifikator eutektika ( $\alpha_{Al} + \beta_{Si}$ ). Osim na modifikaciju eutektika, natrij utječe na poboljšavanje otpornosti na tople pukotine, napajanje odljevka i smanjivanje poroznosti uslijed stezanja pri skrućivanju. Dodatak Na utječe na morfologiju rasta eutektičkog  $\beta_{Si}$  koji se mijenja iz igličastog u vlaknasti oblik [12].

**KOSITAR** – zajedno s borom, kadmijem i bizmutom ubraja se u elemente s niskom temperaturom taljenja koji su u aluminijskim legurama zastupljeni u tragovima (*parts per million, ppm*). Za vrijeme skrućivanja, Sn se izlučuje u obliku intermetalnih spojeva zajedno s

drugim elementima ili po granicama zrna u obliku čestica  $\beta_{Sn}$ . Kositar u interakciji s  $Mg_2Si$  potiče otvrdnjavanje u Al – Si i Al – Cu legurama [12].

**MANGAN** – kontrolirano se dodaje do niskih sadržaja. Dodavanjem mangana poboljšavaju se vlačna čvrstoća i otpornost na zamor. Dodatak mangana zajedno s kromom mijenja morfologiju igličaste faze  $\beta - Al_5FeSi$  u  $\alpha - Al_{15}(Mn,Fe)_3Si_2$  fazu, poznatiju pod nazivom kinesko pismo [12].

#### 2.4.1.5. Utjecaj nečistoća na aluminijske legure

**ŽELJEZO** – uobičajena nečistoća u aluminijskim legurama koja dolazi iz sekundarnog aluminijskog materijala ili ciljanim dodatkom. Željezo je prirodna nečistoća koja zaostaje iz primarne proizvodnje aluminijske legure Bayerovim postupkom. Željezo ne djeluje uvijek negativno. Željezo poboljšava otpornost na tople pukotine i smanjuje naljepljivanje taline na stijenke alata za visokotlačno lijevanje (*eng. High pressure die casting, HPDC*). Željezo može ući u talinu na dva različita načina:

1. Rastaljeni aluminij sposoban je otopiti željezo iz nezaštićenih čeličnih alata, a dugotrajnim izlaganjem, razine Fe mogu doseći 2 mas. % pri temperaturi od  $\sim 700$  °C (Al – Fe eutektik sadrži 1.7 mas. % Fe pri temperaturi od 655 °C). U talini aluminijske legure razina Fe može dostići i 5 % pri 800 °C.
2. Željezo također može ući u talinu aluminijske legure dodavanjem predlegure niske čistoće ili sekundarne sirovine koja sadrži viši udio Fe [13].

U aluminijskim legurama koje se oblikuju kovanjem, ekstrudiranjem ili valjanjem dodatak željeza služi za poboljšanje mogućnosti obrade oblikovanjem plastičnom deformacijom i poboljšava čvrstoću konačnog proizvoda. Ovisno o kvaliteti uložnog materijala, rastaljeni primarni aluminij obično sadrži između 0.03 – 0.15 mas. % željeza, s prosjekom od  $\sim 0.07 - 0.10$  %.

Faza  $\beta - Al_5FeSi$  nastaje kad je sadržaj Fe iznad kritične koncentracije. Kritična koncentracija Fe ovisi u udjelu Si u leguri i može se izračunati pomoću sljedeće jednadžbe:

$$Fe_{crit} = 0.075 \times (\%Si) - 0.05 \quad (1)$$

gdje  $Fe_{crit}$  označava kritičnu koncentraciju, % Si označava udio Si u talini.

Štetan utjecaj Fe povezuje se s porastom volumnog udjela  $\beta - Al_5FeSi$  faze. Intermetalne faze koje nastaju prije početka ili za vrijeme skrućivanja  $\alpha_{Al}$  mogu biti znatno veće od onih koje nastaju nakon ili za vrijeme skrućivanja  $\beta_{Si}$ . Povećanje koncentracije Fe i Mn dovodi do ranijeg početka nastanka intermetalnih spojeva. Kako bi se neutralizirao štetan utjecaj Fe dodaje se Mn više od jedne polovine koncentracije Fe. Elementi Mn i Fe povisuju ukupan iznos intermetalnih spojeva na bazi željeza za oko 3.3 % za svaki mas. % Fe + Mn + Cr. [14].

Razina željeza u aluminijskim legurama povećava se sa svakim ciklusom pretapanja zbog adicije sa svakim novim dodatkom sekundarne sirovine bogate Fe. Legure Al – Si namijenjene HPDC lijevanju mogu sadržavati i do 1.5 % željeza [14].

**CINK** – se smatra kao prihvatljiva nečistoća u lijevanim legurama. Služi kao modifikator intermetalnih željeznih faza. Cink ima vrlo visoku topljivost u aluminiju. Legure s 1.8 % cinka sadrže precipitate u obliku štapića, a legure s 1.5 % Zn imaju povećanu vlačnu čvrstoću [13].

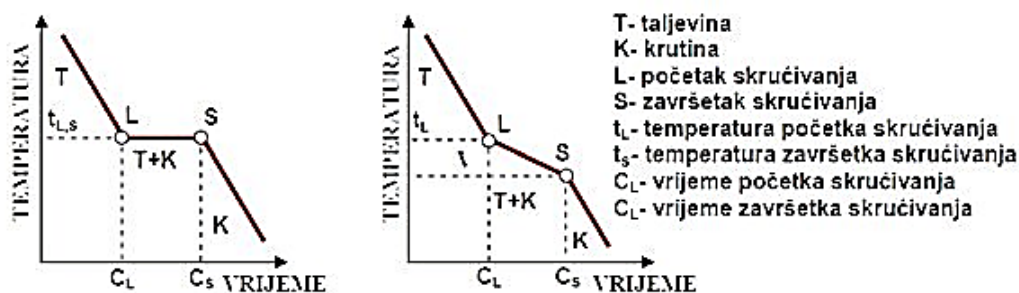
## 2.5. Tijek skrućivanja metala i legura

### 2.5.1. Krivulje hlađenja

Skrućivanje se opisuje kao postupak kod kojeg se odvođenjem topline atomima smanjuje njihova sposobnost gibanja. Zaustavljanjem na nekom mjestu oni zauzimaju svoj položaj i počinju s drugim atomima stvarati kristalnu rešetku. Krivulje hlađenja se za čisti metal i za leguru razlikuju, što je vidljivo na slici 6. Do početka skrućivanja dolazi samo ako su zadovoljeni sljedeći uvjeti:

- pothlađenost taline,
- prisustvo klica,
- odvođenje topline iz sustava.

Prelazak taline iz tekućeg stanja u kruto odvija se uz pomoć oslobađanja latentne topline skrućivanja. Latentna toplina skrućivanja čistih metala se definira kao količina topline koja se oslobađa kada taljevina promijeni svoje agregatno stanje iz kapljevito u kruto pri konstantnoj temperaturi. Brzina skrućivanja ovisi o brzini odvođenja topline, tj. brzina skrućivanja proporcionalna je brzini odvođenja topline [2].



Slika 6. Krivulja hlađenja čistog metala (lijevo) i legure (desno) [15]

Na krivulji hlađenja čistog metala primjećuje se nagli zastoj, koji ukazuje na postojanje latentne topline skrućivanja. U tom području odvija se skrućivanje čistih metala ili legura eutektičkog sastava, a omeđeno je područjem od L (likvidus) do S (solidus). Za čisti metal, za razliku od legura, vrijedi pravilo da se skrućivanje odvija pri konstantnoj temperaturi [2].

### 2.5.2. Gibbs – ova slobodna energija

Gibbs – ova slobodna energija definira se kao energija koja se emitira ili apsorbira tijekom određene kemijske reakcije. Nekad se koristio naziv termodinamički potencijal. Gibbs – ova energija uvjetovana je početnim i konačnim stanjem, iz čega se može zaključiti da je ona funkcija stanja. Gibbs – ova energija nema apsolutnu vrijednost, ali se može izračunati promjena Gibbs – ove energije. Promjena slobodne energije jednaka je razlici promjene entalpije i umnoška promjene temperature i promjene energije [16]:

$$\Delta G = G_2 - G_1 = \Delta H - (T_2 S_2 - T_1 S_1). \quad (2)$$



Gdje su:  $G$  - Gibbs-ova slobodna energija,  $H$  – entalpija,  $T$  – temperatura,  $S$  – entropija.

Pri konstantnoj temperaturi ona glasi:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S. \quad (3)$$

Gdje su:  $G$  - Gibbs-ova slobodna energija,  $H$  – entalpija,  $T$  – temperatura,  $S$  – entropija.

U realnim uvjetima skrućivanje se odvija neravnotežno. U ravnotežnom stanju Gibbsova slobodna energija je jednaka 0 kako je prikazano jednadžbom 4. Gibbs – ova slobodna energija opisuje se kao funkcija temperature, tlaka i sastava [17]:

$$dG(P, T, n_i, \dots) = \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_{P, n_i} dT + \left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_{T, n_i} dP + \left(\frac{\partial G}{\partial n_i}\right)_{T, P, n_i} dn_i + \dots = 0, \quad (4)$$

gdje su:  $G$  - Gibbs-ova slobodna energija, [J/mol],  $P$  - tlak, [Pa],  $T$  - temperatura, [K],  $n_i$  - broj molova ili atoma komponente  $i$ . Da bi se dobio kemijski potencijal, potrebno je derivirati izraz za slobodnu energiju (5):

$$\mu_i = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i}\right)_{T, P, n_i, \dots}. \quad (5)$$

Pod pretpostavkom da su tlak i temperatura konstantni te da se proces odvija u ravnotežnim uvjetima modificira se jednadžba za kemijski potencijal i dobiva se jednadžba slobodne energije (6):

$$dG = \mu_i d\mu_i + \mu_j d\mu_j + \dots = 0. \quad (6)$$

Pravilo za višekomponentne sustave je da kemijski potencijal svake pojedine komponente treba biti jednak i prikazan je sljedećim izrazom (7):

$$\mu_i^\alpha = \mu_i^\beta, \quad (7)$$

gdje  $\alpha$  i  $\beta$  označuju komponente koje predstavljaju dvije različite faze [16].

### 2.5.3. Nukleacija

Proces skrućivanja započinje izdvajanjem nove faze, odnosno nukleacijom. Postoje 3 vrste nukleacija:

- homogena - karakteristična za čiste metale i odvija se kod velikih stupnjeva pothlađenja,
- heterogena - odvija se u prisustvu stranih klica u taljevini i najčešća je u realnim uvjetima,
- dinamička - odvija se uslijed vibracija taline, gdje se pomoću konvektivnih struja u taljevini olakšava tvorba klica.

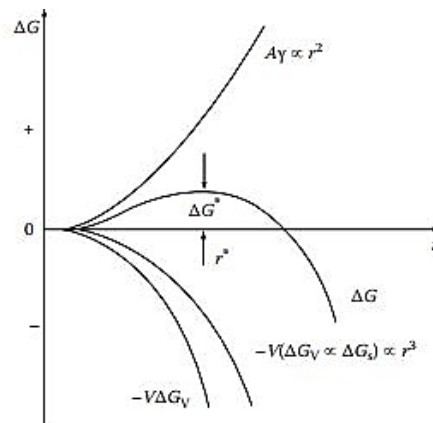
Početno djelovanje kalupa na pothlađenje također može inducirati lokalno stvaranje zrna koja se potom fluidnim tečenjem prenose u preostali volumen taline gdje rastu u pothlađenoj talini. Takav način nukleacije se naziva mehanizmom velikog praska (*eng. big bang*) [2].

### 2.5.3.1. Homogena nukleacija

Ova vrsta nukleacije prisutna je kod čistih metala. Kod procesa koji se odvijaju u realnim uvjetima ne dolazi do homogene nukleacije, zbog prisustva stranih čestica u taljevini i stijenci kalupa. Homogena nukleacija smatra se najtežim putem stvaranja klica i kristala zato što je potrebno prevladati energetska barijeru granične površine između klica i taljevina. Kako bi se to dogodilo potrebno je značajno pothlađenje, odnosno uočava se razlika između ravnotežne i stvarne temperature skrućivanja, pri čemu se slobodna energija potrebna za nastajanje granice krutina/talina suprotstavlja rastu klice (slika 7). Kad se sve energije zbroje dobiva se izraz (8) za ukupnu promjenu slobodne energije potrebnu da bi nastala klica oblika kugle:

$$\Delta G_T = \Delta G_S + \Delta G_P = -\frac{4}{3}\pi r^3 \Delta G_V + 4\pi r^2 \gamma \quad (8)$$

Gdje su:  $\Delta G_T$  – ukupna promjena slobodne energije,  $\Delta G_S$  - promjena slobodne energije,  $\Delta G_P$  – slobodna energija potrebna za nastajanje granice klica/talina,  $\Delta G_V$  – promjena slobodne energije po jedinici volumena za nastajanje klice oblika kugle.

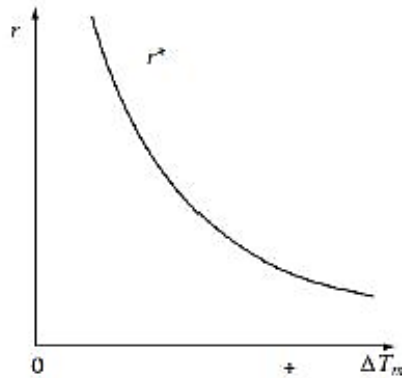


Slika 7. Shematski prikaz promjene slobodne energije povezano s homogenom nukleacijom kuglastog embrija polumjera  $r$  [18]

Čestice čiji je radijus manji od kritičnog smatraju se nestabilnim česticama i nazivaju se klicama, a stabilne čestice čiji je radijus veći od kritičnog naziva se nukleusima.

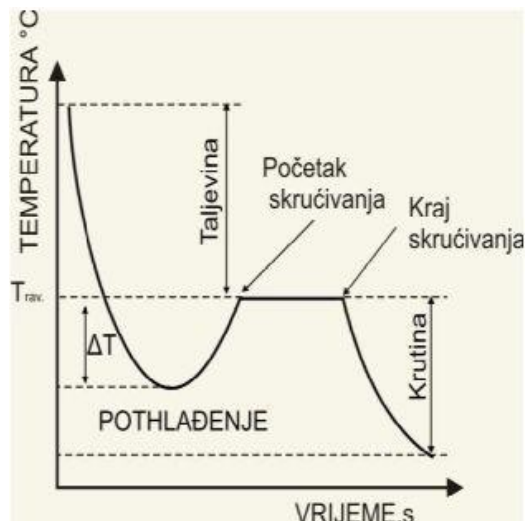
U taljevini su prisutni slabo povezani atomi i molekule, ali iznad ravnotežne temperature skrućivanja poznatiji su pod imenom klasteri. Klasteri vrlo lako nastaju u taljevini, ali se i lako otapaju. Za dobivanje stabilnog nukleusa klaster mora prerasti energetska barijeru, tj. treba prerasti veličinu kritičnog radijusa  $r_{kr}$ .

Shematski prikaz na slici 8. prikazuje ovisnost veličine kritičnog radijusa od pothlađenja. Što je pothlađenje veće, manji je kritični radijus. Iz toga proizlazi da je pokretačka sila skrućivanja, odnosno nastanka stabilnih nukleusa s  $r > r^*$ , pothlađenje [18].



Slika 8. Shematski prikaz ovisnosti veličine kritičnog radijusa od pothlađenja [18]

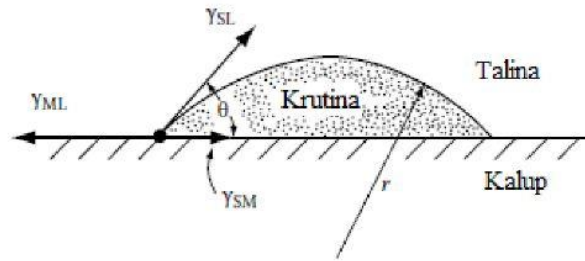
Za homogenu nukleaciju vrijedi da je ona dominantna i spontana kod čistih metala u realnim uvjetima skrućivanja. Promjena iz tekućeg u kruto stanje popraćena je pothlađenjem  $\Delta T$  (slika 9). S gledišta termodinamike pothlađenje taline je pokretačka sila nukleacije, što je pothlađenje veće, veća je i vjerojatnost spontane nukleacije.



Slika 9. Shematski prikaz krivulje hlađenja čistog metala s pothlađenjem [19]

### 2.5.3.2. Heterogena nukleacija

Ova vrsta nukleacije odvija se u realnim uvjetima kod skrućivanja legura uz vrlo malo pothlađenje. Dovoljno je pothlađenje od svega nekoliko stupnjeva. Slika 10. prikazuje shematski prikaz heterogene nukleacije. Heterogena nukleacija odvija se na zidovima kalupa, i/ili stranim česticama. Takve nukleacijske podloge olakšavaju nukleaciju jer je puno manje energije potrebno uložiti u nastanak odsječka kugle s kutom kvašenja  $\theta$ . To se odvija kada je zadovoljen uvjet da su granične napetosti u ravnoteži za danu ravninu kalupa [18].



Slika 10. Shematski prikaz heterogene nukleacije na stijenci kalupa [18]

Gdje su:

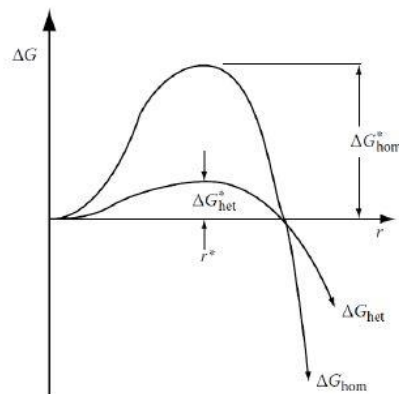
$\Gamma_{SM}$  – energija granične površine nukleus – kalup [ $J/m^2$ ]

$\gamma_{SL}$  – energija granične površine talina – nukleus [ $J/m^2$ ]

$\gamma_{ML}$  – energija granične površine kalup – talina [ $J/m^2$ ]

$\theta$  – kut kvašenja.

Slika 11. prikazuje Gibbs – ovu slobodnu energiju za homogenu i heterogenu nukleaciju. Vidljivo je da energija aktivacije za homogenu nukleaciju puno veća nego za heterogenu nukleaciju. Kritični radijus nukleusa ostaje nepromijenjen uslijed djelovanja podloge poput stjenke kalupa i/ili stranih čestica [18].



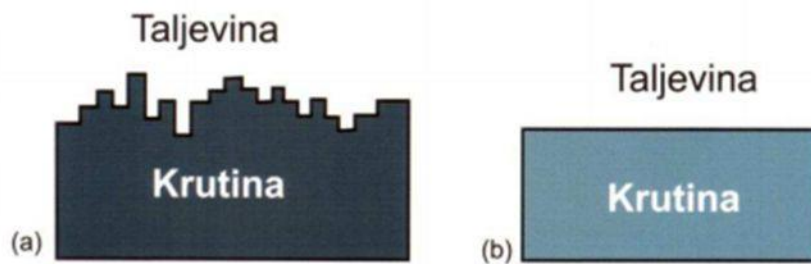
Slika 11. Shematski prikaz usporedbe homogene i heterogene nukleacije [18]

U proizvodnim uvjetima dodatkom sredstva za usitnjavanje unose se strane čestice u sastav i time čine pogodnu nukleacijsku podlogu za heterogenu nukleaciju.

#### 2.5.4. Rast i nastajanje kristala

Poznato je da u metalu pokretačka sila za rast zrna leži u površinskoj energiji granice zrna. Nukleusi rastu i prelaze u kristale, pričvršćujući atome iz taljevine na međufaznu graničnu površinu likvidus – solidus. O intenzitetu rasta kristala ovisi razlika brzine priključenja i odvajanje atoma s međufazne granične površine likvidus – solidus. Međutim, kako bi se smanjila složenost problema obično se u obzir uzimaju dva ekstremna slučaja: (a) difuzno i (b) atomski glatka granična površina faza. U difuznom slučaju promjena iz tekućeg u kruto stanje pretpostavlja da se javlja na većem broju atomskih slojeva u kojima se mijenja struktura tekućine postupno prema krutini. Drugim riječima, poredak atoma iz nekristalnog tekućeg

stanja u kristalno kruto stanje je postepen. Ova vrsta sučelja vrlo je grubo predstavljena na slici 12. gdje je krutina prikazana na slici (a), a tekućina na slici (b).



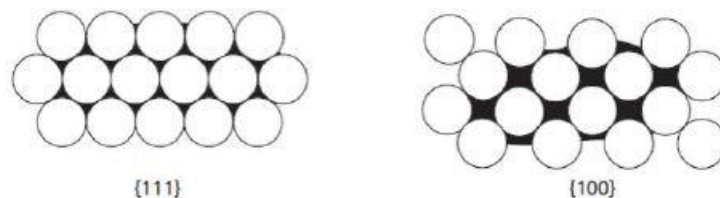
Slika 12. Modeli fazne granice krutina/talina [20]

a) difuzna granica

b) atomski ravna granica

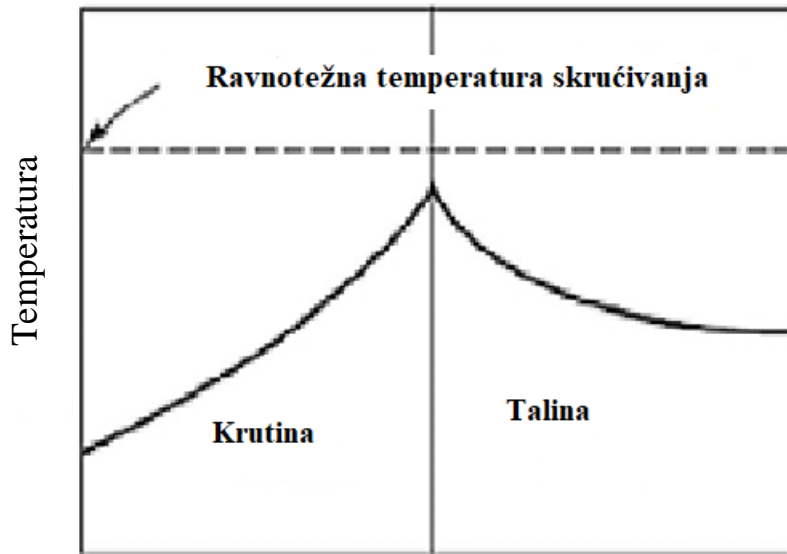
Dvodimenzionalni presjek atomski ravnog sučelja prikazan je na slici 12. b). Akomodacijski faktor određuje mogućnost prijelaza atoma u određenoj fazi. Da bi atom prešao iz taline u krutinu, akomodacijski faktor treba biti što viši, odnosno ovisiti manje o kemijskom sastavu taline. Ovisno o svojstvima metala razlikuje se i akomodacijski faktor gibanja atoma iz tekućine u krutinu.

Ova se činjenica može objasniti pomoću slike 13. koja predstavlja plošno centriranu rešetku, kakva je prisutna u aluminiju. Praznine ili „džepovi“ na površini dostupni su za smještaj atoma iz taline. Rjeđe zbijena ravnina  $\{100\}$  sadrži veće praznine, za razliku od gušće pakirane ravnine  $\{111\}$ . Kao rezultat ove razlike, za zadani iznos pothlađenja postoji razlika u brzini rasta dvije kristalne ravnine: rjeđe zbijena ravnina raste većom brzinom [21].



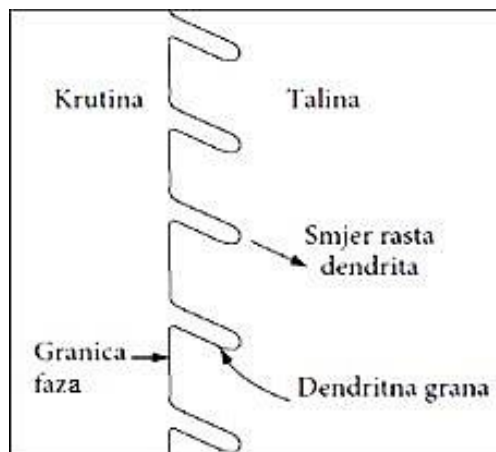
Slika 13. Kristalne ravnine [21]

Pretpostavimo da slika 14. predstavlja područje koje sadrži granicu tekućina – krutina i da se toplina odvodi s granice u oba smjera; odnosno toplina se odvodi i kroz krutu i kroz ohlađenu talinu. Zbog latentne topline skrućivanja koja se oslobađa na granici, temperatura granice obično raste iznad temperature taline i krutine. Kada su prisutni opisani uvjeti, temperatura intenzivno pada udaljavanjem od granice prema krutini što je uvjetovano smjerom odvođenja topline i drugog zakona termodinamike. Uz to temperatura opada i udaljavanjem od granice prema unutrašnjosti taline. Rezultat takve temperaturne raspodjele prikazan je slikom 15. i poznatiji je pod nazivom temperaturna inverzija [20].



Slika 14. Dijagram temperaturne inverzije tijekom skrućivanja[21]

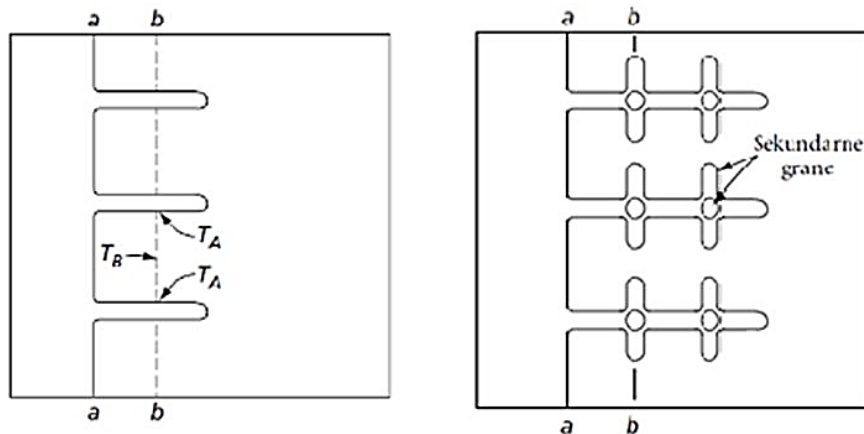
Tijekom skrućivanja dio granice dolazi u kontakt s talinom koja se nalazi oko nje i pri tom ima nižu temperaturu. Uz razvoj krute faze povezano je i oslobađanje količine topline (latentna toplina skrućivanja). Ukupan rezultat je stvaranje dendritnih grana skoro jednakog razmaka, koje usmjereno rastu paralelno jedna s drugom u smjeru suprotnom od smjera odvođenja topline na način prikazan slikom 15. Opisane dendritne grane se nazivaju primarnima [21].



Slika 15. Shematski prikaz dendritnog rasta [21]

Shematski prikaz na slici 16. prikazuje nastajanje sekundarnih dendritnih grana. Kako bi se pojednostavio smjer dendritnog rasta, može se pretpostaviti da je okomit na granicu faza. Dok se dendritne grane razvijaju, rast na granici će se usporiti u odnosu na rast prije nastanka grana jer je pothlađenje malo i latentna toplina koja je oslobođena nastajanjem grana ima tendenciju smanjiti iznos pothlađenja. Na presjeku bb (slika16.), prosječna temperatura taline bi po definiciji trebala biti niža u odnosu na presjek aa (slika16.). No, čak i u ovom presjeku na određenim mjestima u talini blizu rubova dendritnih grana, temperatura će biti viša ( $T_a > T_b$ ) nego li između grana, zbog latentne topline koja se oslobodi pri granama. Stoga negativni

gradijent temperature nije prisutan samo ispred primarnih grana, nego i u smjerovima okomitim na primarne grane.



Slika 16. Nastajanje sekundarnih dendritnih grana [21]

Temperaturni gradijent je odgovoran za nastajanje sekundarnih dendritnih grana. Iako je stvaranje sekundarnih grana potaknuto sličnim potencijalom rasta kao što je to slučaj za primarne, ali različitom raspodjelom temperaturnog polja, njihov je smjer brzog rasta okomit na smjer rasta primarnih dendritnih grana. Slično tome, tercijarne grane mogu nastati na sekundarnima pod uvjetom postojanja odgovarajućega temperaturnog gradijenta i mjesta za njihov rast [21].

### 2.5.5. Skrućivanje metala i legura

Strukture kod čistih metala i legura svrstavaju se u dvije skupine:

- jednofazni primarni kristali ćelijastog, ćelijasto – dendritnog i dendritnog oblika,
- višefazne strukture poput eutektičke i peritektičke.

Vrlo bitni faktori koji utječu na mikrostrukturu su sastav i uvjeti toplinskog toga u kalupu. Pomoću izraza (9) opisuje se skrućivanje jednofaznih legura gdje se koristi koeficijent raspodjele  $k$ ;

$$k = \frac{c_S}{c_L}, \quad (9)$$

gdje su  $C_S$  i  $C_L$  sadržaji otopljenog elementa u krutini i taljevini.

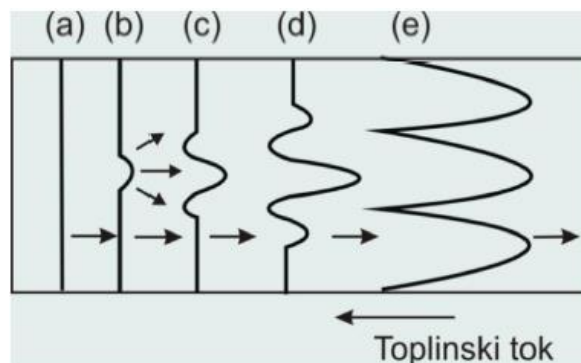
Koeficijent raspodjele manji je od jedan i konstantan u slučaju malih koncentracija otopljene komponente što vrijedi kada su likvidus i solidus ravne linije.

U praksi postoje 3 granična slučaja stvaranja ravnih graničnih površina koji se zbivaju istovremeno:

1. ravnotežno skrućivanje – beskonačno sporo,
2. Skrućivanje bez difuzije u krutini sa savršenim miješanjem u talini,
3. Skrućivanje bez difuzije u krutini i difuzijska miješanja u talini.

### 2.5.5.1. Čelijasto i čelijasto – dendritno skrućivanje

Strukture čelijastoga i čelijasto – dendritnoga skrućivanja imaju brzinu hlađenja veću od kritične i njihov front skrućivanja nije ravan. Konstitucijsko pothlađenje pokreće stvaranje stabilnih izbočina na frontu skrućivanja. Čelijasta struktura nastaje kad se temperaturni gradijent smanji ispod kritične vrijednosti ispred početne granične površine, kako je prikazano na slici 17. U trenutku (b) nastaje prva izbočina uslijed bočnog odbacivanja otopljene komponente i pritom uzrokuje smanjenje temperature skrućivanja, tvoreći tako nove udubine (c). Novonastale udubine stvaraju potom druge izbočine (detalj d). Izbočine se razvijaju u druge grane ili ćelije (detalj e) (slika 17.).



Slika 17. Shematski prikaz prijelaza početnog ravnog fronta u čelijastu strukturu [22]

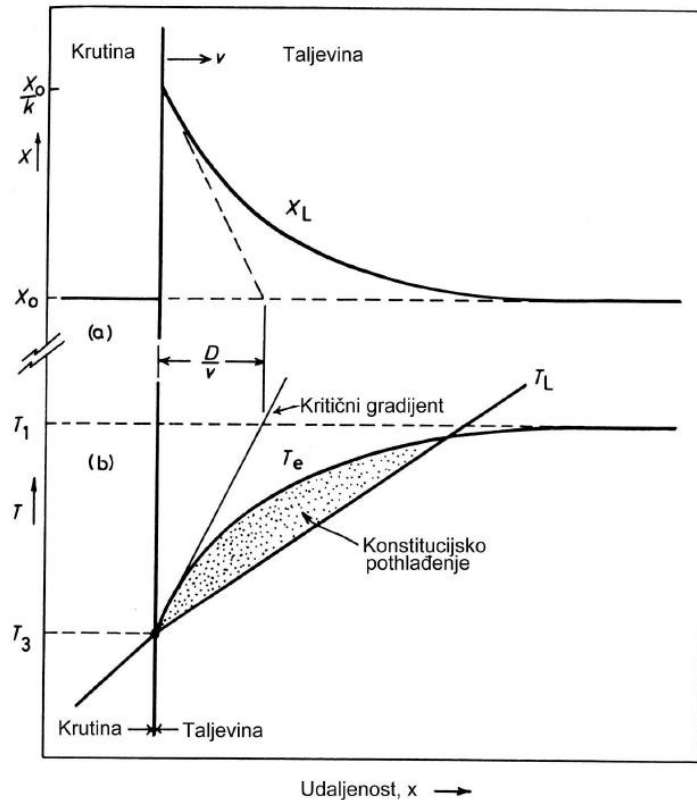
Rast ćelija i grana je suprotan od smjera odvođenja topline. Čelijaste strukture su stabilne u određenom temperaturnom intervalu, no uz dovoljno pothlađenje ćelije razvijaju sekundarne grane, a pri još nižem pothlađenju mogu nastati i tercijarne grane. Ova vrsta skrućivanja pojavljuje se kod razrijeđenih legura odnosno legura s uskim intervalom skrućivanja [17].

### 2.5.5.2. Dendritno skrućivanje

Zamrznuti kristali uobičajena su pojava u mnogim sustavima legura i to puno češće nego čelijasto – dendritno skrućivanje. Početak skrućivanja odvija se na stjeci kalupa i kreće se prema unutrašnjosti odljevka, što je vidljivo na slici 18. Udaljenost od fazne granice raste linearno s ravnotežnom temperaturom skrućivanja. Dodavanjem legirajućih elemenata leguri mijenja se i njezin sastav, što utječe na zakrivljenost te iste krivulje. Do udaljenosti  $x$  od fazne granice prisutno je područje u kojem je realna likvidus temperatura viša od ravnotežne. Ta razlika predstavlja konstitucijsko pothlađenje [23].

Pojava konstitucijskog pothlađenja karakterizirana je sljedećim faktorima:  $v$  - brzina skrućivanja, [m/s],  $X_L$  - koncentracija legirajućih elemenata u talini, [g/mol],  $x$  - udaljenost od fronta skrućivanja, [m],  $T_1$  - likvidus temperatura, [K],  $T_e$  - ravnotežna temperatura skrućivanja, [K],  $T_3$  - temperatura granične površine, [K],  $T_L$  - temperatura taline ispred fronta skrućivanja, [K].





Slika 18. Konstitucijsko pothlađenje[23]

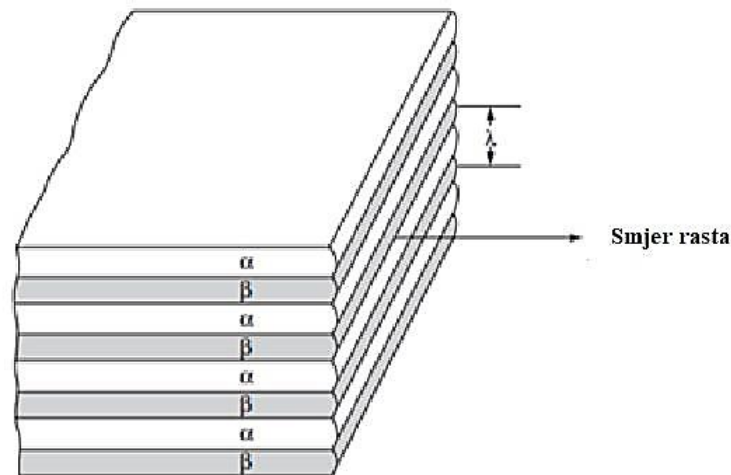
Razlog za pokretačku silu nukleacije je pojava konstitucijskoga pothlađenja ispred fronta skrućivanja, vidljivoga na slici 18. Kada su prisutni takvi uvjeti granica je vrlo nestabilna te nastaje ćelija ili dendrit. U slučaju kada temperatura u taljevini raste brže nego kod  $T_L$ , granica će biti stabilna, što ukazuje na to da neće biti moguć rast dendrita. Pomoću izraza (10) opisan je uvjet konstitucijskoga pothlađenja za stabilnost granice tijekom stacionarnog skrućivanja:

$$\frac{G_L}{R} = m_l C_0 (1 - k) k D_l, \quad (10)$$

gdje su:  $G_L$  – temperaturni gradijent taline,  $R$  – brzina skrućivanja,  $m_l$  – nagib solidus krivulje,  $C_0$  – sastav legure,  $k$  – koeficijent raspodjele i  $D_l$  – difuzivnost taline [21].

Kako bi se odvijalo pravo dendritno skrućivanje, pothlađenje mora biti dovoljno veliko. Kod debelostjenih odljevaka slojevi koji su pothlađeni obično su široki izričito zbog niskog temperaturnog gradijenta ispred granica i zbog male brzine skrućivanja. U slučaju kada je pothlađeni sloj vrlo tanak, rast potpuno razvijenih dendrita bit će onemogućen zbog premale debljine pothlađenog sloja u kojem rastu. Pošto je u tom slučaju granica nestabilna, dolazi do stvaranje manje ili više naborane površine (slika 19.), a njeno pomicanje je usko povezano s gibanjem pothlađenog područja. Temperatura  $T_1$  krutine je na ispupčenju veća od  $T_2$ . Onda je ta temperaturna razlika vezana uz razliku sastava taline i zbog toga će krutina nastala u uvučenom području imati višu koncentraciju otopljenog elementa nego krutina na ispupčenju [24].

Struktura kod ovakvih kristala nije ujednačena u sastavu, tj. granice ćelija kod skrućivanja definirane su kao područja visoke koncentracije otopljenog elementa. Takva ćelijasta struktura je pokazatelj mogućnosti pojave neravnomjerne raspodjele otopljenog elementa na atomskoj razini koja se naziva mikrosegregacija [24].



Slika 19. Dendritni rast [24]

### 2.5.5.3. Eutektičko skrućivanje

Eutektičke legure aluminija skrućuju eutektičkom reakcijom koje glasi:  $L \rightarrow \alpha + \beta$ , gdje iz taline istovremeno skrućuju 2 krute faze, a to su  $\alpha_{Al}$  i  $\beta_{Si}$ . Postupak eutektičkog skrućivanja odvija se u 3 faze:

1. u talini eutektičkog sastava nastaju klice, iz kojih rastu kristali dvije krute faze,
2. eutektičko skrućivanje započinje na mjestu kontakta dva rastuća kristala,
3. prvo se izlučuje jedna od krutih faza na granici talina/krutina, a nakon toga druga faza.

Eutektik je smjesa koju čine dvije ili više komponenti nižeg tališta od svake čiste komponente. Eutektička točka predstavlja najnižu temperaturu kod koje je eutektička faza postojana u tekućem i krutom stanju, a sastav taline i krutine je jednak.

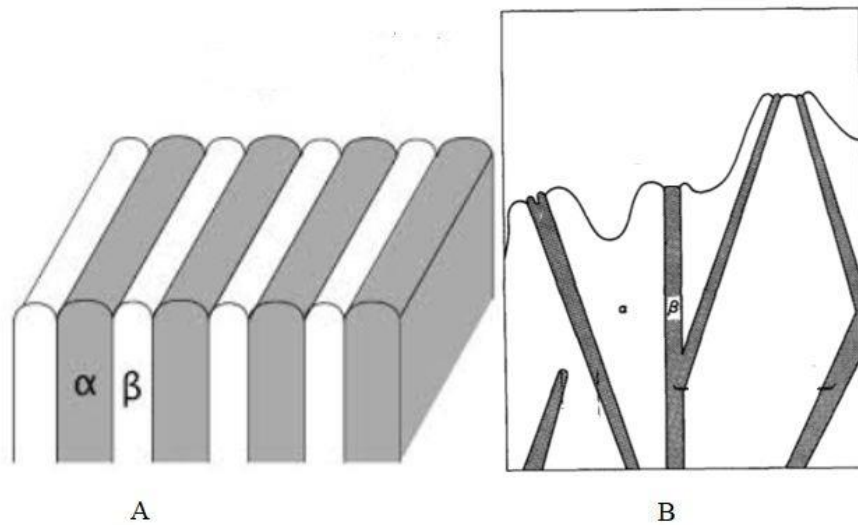
Eutektici se dijele na temelju kinetike granične površine komponenti na (slika 20.):

a) pravilne ili nefasetirane eutektike – obje faze su nefasetirane pa zbog toga posjeduju pravilnu morfologiju. Lamelle obje faze tijekom skrućivanja rastu u smjeru suprotnom od smjera odvođenja topline i one su okomite na graničnu površinu krutina/talina. Utjecaj na pravilnu eutektičku strukturu imaju difuzija otopljenog elementa i kapilarnost (slika 20. a).

b) nepravilne ili fasetirane eutektike – faza koja je fasetirana ima glatku graničnu površinu krutina/talina, gdje je pomoću slaganja atoma određen smjer, što uzrokuje različite lamelarne razmake i čini nepravilnu morfologiju ovih eutektika (slika 20. b).

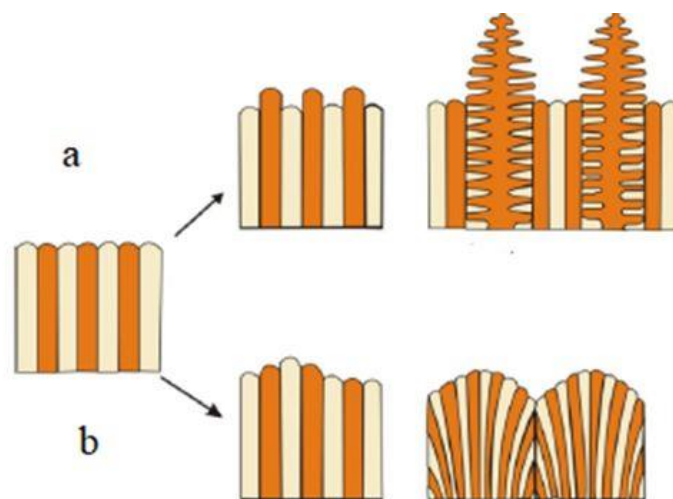
Eutektici mogu biti povezani ili razdvojeni ovisno o tome rastu li obje eutektičke faze zajedno i dolazi li do difuzije otopljenog elementa između  $\alpha_{Al}$  i  $\beta_{Si}$  eutektičkih faza. Kad je riječ o

pravilnim eutekticima  $\alpha_{Al}$  tijekom skrućivanja odbacuje  $\beta_{Si}$  atome, dok  $\beta_{Si}$  odbacuje  $\alpha_{Al}$  atome. Ako faze rastu odvojeno nakon čega jedna od faza difundira u smjeru rasta, tad se odvija difuzija dalekog dosega [25].



Slika 20. Rast eutektika [26]: a) pravilni rast, b) nepravilni rast

Difuzija kratkog dosega definirana je tako da se povezani rast faza odvija zbog odbačenih atoma koji su bliže lamelama. Kod takvog slučaja dolazi do povećanja kapilarnosti uslijed zakrivljenosti granice. Zbog toga granična površina krutina/talina postaje nestabilna te nastaje morfologija koja se sastoji od dendrita i eutektika, što je poznatije pod imenom konkurentni rast (slika 21.) [25].



Slika 21. Shematski prikaz nestabilnosti eutektičke granice [25]:

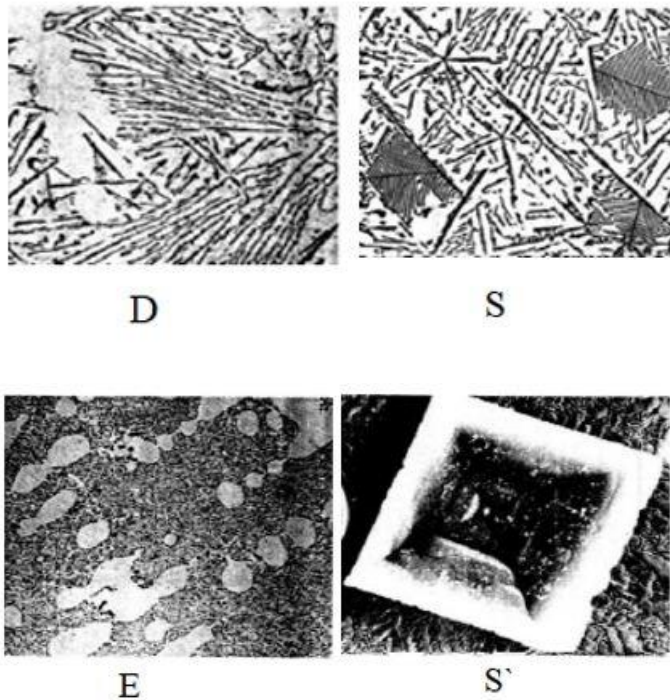
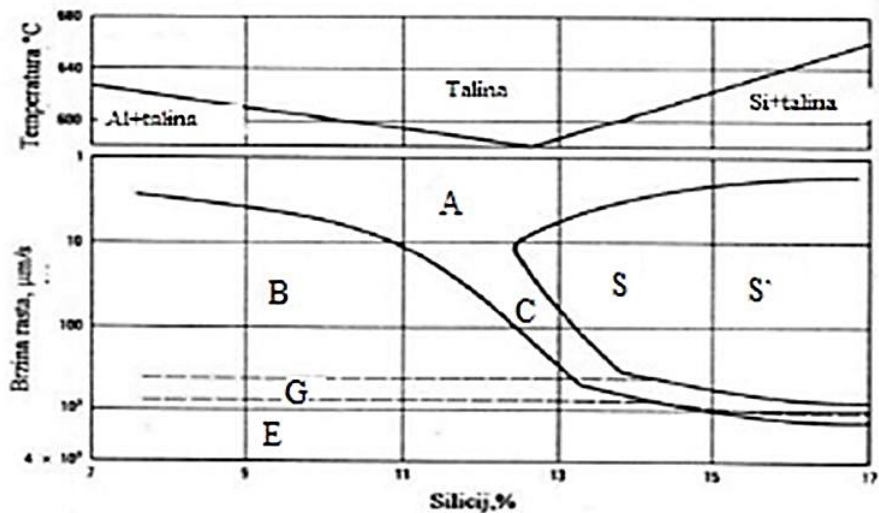
a) nestabilnost jedne faze

b) nestabilnost dviju faza

### 2.5.6. Rast Al – Si eutektika

Na slici 22. prikazan je dijagram povezanih zona Al – Si legure. Na slikama 22. D i E vidljiva je finija raspodjela eutektičkog silicija u usporedbi s mikrostrukturom 22. S. Kako bi se dobila

potpuna eutektička struktura, proces skrućivanja treba se odvijati u zoni koja je označena slovom C na dijagramu. Tom zonom definirana je koncentracija i temperatura rasta. Eutektički  $\beta_{Si}$  konstantno raste uslijed odvijanja procesa nukleacije u prisustvu višeg pothlađenja. Modificiranjem taline postiže se nefasetirani rast  $\beta_{Si}$  faze. Ukoliko se rast odvija preko nekih od grešaka kristalne rešetke, poput dislokacije, tad se i brzina rasta povećava. Na kraju dobiva se konačna morfologija eutektičkog  $\beta_{Si}$  koja je u obliku heksagonalnih pločica ili zvijezde kao na slici 22. S' [25].



Slika 22. Dijagram asimetrične povezone zone Al – Si legure eutektika [25]

Pojašnjenje spomenutih zona u dijagramu (slika 22.):

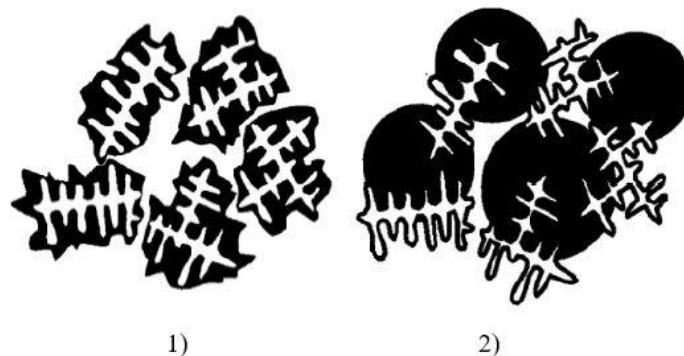
1. A: kompleksni masivni igličasti eutektički  $\beta_{Si}$  i kompleksni pravilni  $\beta_{Si}$ ,

2. C: zona povezanog rasta eutektika ( $\alpha_{Al} + \beta_{Si}$ ),
3. D: igličasti i lamelarni eutektički  $\beta_{Si}$  i dendritni  $\alpha_{Al}$ ,
4. E : vlaknasti eutektički  $\beta_{Si}$  i dendritni  $\alpha_{Al}$ ,
5. S: eutektički  $\beta_{Si}$  i pravilni, poliedarski ili zvjezdasti  $\beta_{Si}$ ,
6. S': eutektički  $\beta_{Si}$  i kompleksni, pravilni, zvjezdasti ili poliedarski  $\beta_{Si}$  [21].

Nastajanje eutektičkih faza određuju sastav taline i dendriti  $\alpha_{Al}$ . Eutektička Al – Si legura skrućuje na 3 načina:

- a) Eutektik ( $\alpha_{Al} + \beta_{Si}$ ) nukleira direktno s površine primarnih  $\alpha_{Al}$  dendrita,
- b) Eutektik ( $\alpha_{Al} + \beta_{Si}$ ) nukleira na postojećim supstratima čestica u taljevini,
- c) Kombinacija prvih dvaju načina.

Kada se proces skrućivanja eutektika ( $\alpha_{Al} + \beta_{Si}$ ) odvija prema prvom mehanizmu  $\alpha_{Al}$  u eutektiku ima istu orijentaciju kao i primarni  $\alpha_{Al}$  dendrit na kojem je i nastao. U slučaju mehanizma b),  $\alpha_{Al}$  će imati različitu orijentaciju od orijentacije u primarnim  $\alpha_{Al}$  dendritima što je i vidljivo na slici 23.



Slika 23. Prikaz skrućivanja eutektika prema navedenim mehanizmima [5]

- 1) nukleacija na primarnom  $\alpha_{Al}$
- 2) nukleacija na stranim česticama

## 2.6. Utjecaj brzine hlađenja na skrućivanje Al – Si legure

Kako se povećava brzina hlađenja eutektika tako njegova mikrostruktura postaje sve finija. Kao optimalna brzina hlađenja spominje se vrijednost između 505 i 807  $\mu\text{m/s}$ . Uz povećanje brzine hlađenja proporcionalno se povećava i kinetičko pothlađenje. Porast pothlađenja ne smije biti prevelik jer eutektik neće rasti nefasetirano, što će uzrokovati povezani rast. Povećavanjem brzine rasta, može se pretpostaviti prijelaz iz fasetiranog u nefasetirani rast eutektičkog silicija, a udio dvojnika je niži ili ih uopće nema [27].

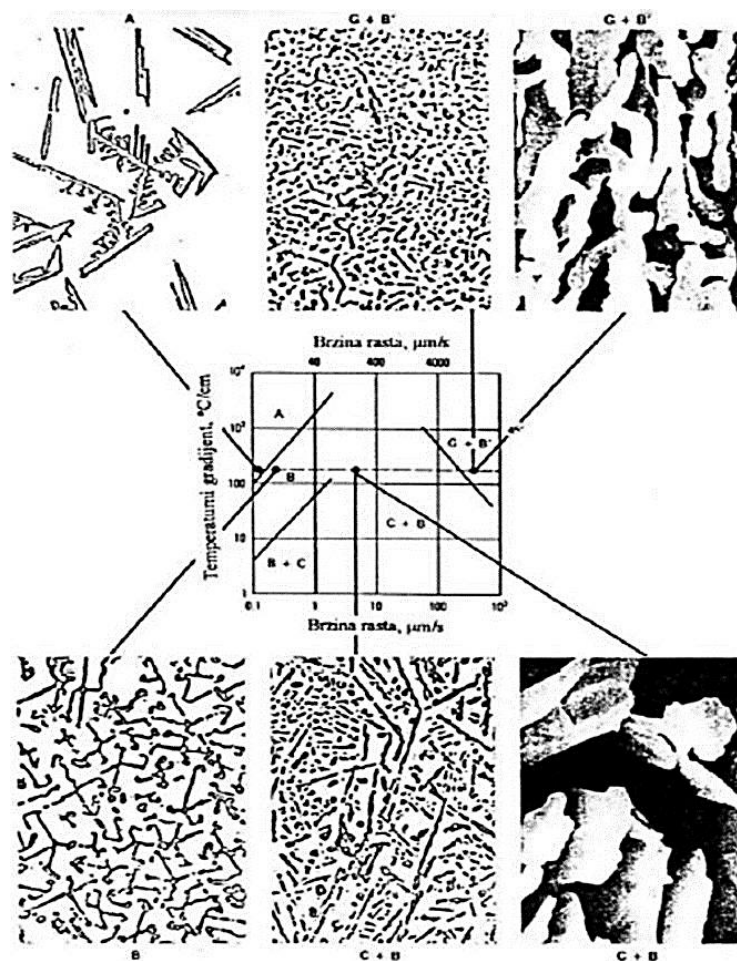
Kako bi se odredilo kinetičko pothlađenje koristi se izraz (11):

$$\Delta T_k = 0.67 V^{0.5} G^{-0.2} [\text{K}], \quad (11)$$

gdje predstavlja:  $G$  – temperaturni gradijent u talini [ $^{\circ}\text{C}/\text{cm}$ ],  $V$  – brzina rasta [ $\mu\text{m}/\text{s}$ ] [27]

Na slici 24. prikazana je shema morfologije eutektičkog silicija kao funkcije brzine rasta i temperaturnog gradijenta u navedenim područjima:

- A: masivni, fasetirani eutektički  $\beta_{\text{Si}}$
- B:  $\beta_{\text{Si}}$  u obliku šipke i šipke sa fasetiranim, postraničnim pločama
- B + C: većinski je prisutan uglasti  $\beta_{\text{Si}}$  uz mali udio lamelnog eutektičkog  $\beta_{\text{Si}}$
- C + B: prevladava lamelarni  $\beta_{\text{Si}}$  uz nešto uglastog  $\beta_{\text{Si}}$
- G + B: vlaknasti  $\beta_{\text{Si}}$  uz nešto modificiranog igličastog  $\beta_{\text{Si}}$ , ta faza se postiže kaljenjem.



Slika 24. Shematski prikaz morfologije eutektičkog  $\beta_{\text{Si}}$  kao funkcije temperaturnog gradijenta i brzine rasta u zoni povezanog rasta [27]

### 2.7. Recikliranje aluminija i njegovih legura

Recikliranje se može definirati kao izdvajanje komponente iz otpadnog materijala i njeno ponovno korištenje čija oznaka je prikazana slikom 25. Recikliranje obuhvaća više postupaka: sakupljanje, sortiranje, preradu i izradu novih proizvoda iz prikupljenih sekundarnih sirovina.

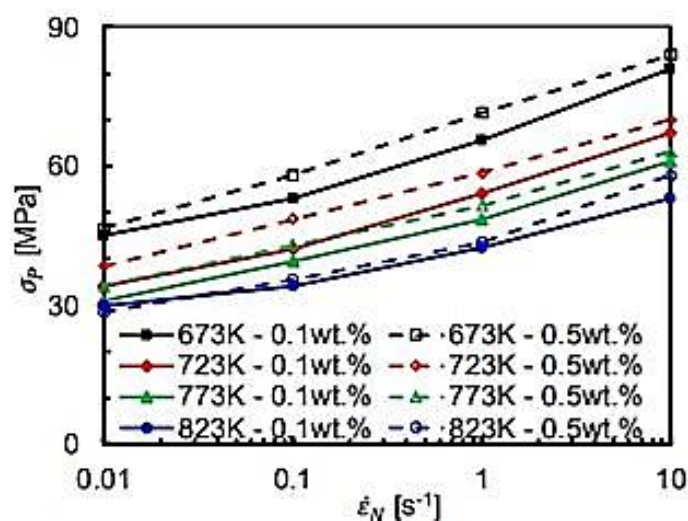


Slika 25. Simbol recikliranja [28]

Aluminijska legura je materijal koji spada u „zelene materijale“ što znači da se može reciklirati. Sekundarne aluminijske legure dobivaju se recikliranjem povratnog materijala koje je moguće provesti beskonačan broj puta. Pretaljivanjem povratnog aluminija može se uštediti i do 95 % energije koja je potrebna za proizvodnju primarnog aluminija. Najveći izvori sekundarnog aluminija su: građevinska (85 %) i transportna (95 %) industrija [4]. Pozitivna strana recikliranja aluminijskih legura je utjecaj na okoliš, gdje se oslobađa samo 5 % stakleničkih plinova. Reciklirani materijali u šarži koristit će se sve više zbog ekonomskih i ekoloških prednosti. Također, velika se količina recikliranog aluminijskog materijala koristi u autoindustriji. Bez obzira na to što aluminijske legure ispunjavaju kriterije zadanih normi, nakon određeno broja dolazi do degradacije kemijskog sastava, a time mikrostrukture i smanjenja mehaničkih svojstva. Prvenstveno se pretaljivanjem smanjuje udio silicija koji je glavni legirajući element u Al – Si legurama [29].

### 2.7.1. Svojstva recikliranih Al – Si legura

Sadržaj Fe značajno utječe na mehanička svojstva recikliranih Al – Si legura. Na slici 26. prikazana je ovisnost maksimalnih napreznja pri različitim temperaturama ovisno od sadržaja Fe.



Slika 26. Shematski prikaz maksimalnih napreznja Al – Si legure s 0.5 i 0.1 mas. % Fe pri različitim temperaturama [29]



Reciklirana Al – Si legura koja sadrži 0.5 mas. % otpornija je na naprezanja od reciklirane legure aluminijska koja sadrži 0.1 mas. % Fe (slika 26.) što proizlazi iz većeg udjela intermetalnih faza na osnovi Fe poput dispergiranih  $\pi$  -  $\text{Al}_8\text{Mg}_3\text{FeSi}_6$  ili  $\beta$  -  $\text{AlFe}_5\text{Si}$  precipitata [29].

### 2.7.2. Utjecaj broja pretaljivanja na svojstva $\text{AlSi9Cu3(Fe)}$ legure

Zbog sve veće upotrebe recikliranih aluminijskih legura, ponajprije u automobilskoj industriji, kvaliteta odljevka smatra se ključnim čimbenikom. Kvaliteta prvenstveno ovisi o kemijskom sastavu, a na kemijski sastav često utječe sadržaj povratnog materijala. Kao rezultat pretapanja može doći do smanjenja mas. % odgovarajućih elemenata. Željezo se smatra štetnim elementom, čiji se udio može povećavati pretapanjem. Do povećanja sadržaja željeza dolazi zbog dodavanja povratnog materijala različitih kemijskih svojstava i zbog troske koja se nalazi u peći, čiji kemijski sastav sadrži primjese. Povećavanje i/ili smanjenje sadržaja legirajućih elemenata u  $\text{AlSi9Cu3(Fe)}$  leguri prikazani su u sljedećem odlomku. Kemijski sastav legure  $\text{AlSi9Cu3(Fe)}$  prikazan je u tablici 6. gdje su legure označene D1 – nakon dodatka Fe, D3 – predstavlja leguru pretopljenu 3 puta, D5 – predstavlja leguru pretopljenu 5 puta i D7 – leguru koja je pretopljena 7 puta.

Tablica 6. Kemijski sastav D1, D3, D5 i D7 [mas. %] legure [29]

ELEMENT	D1	D3	D5	D7
Si	9.441	9.316	9.313	9.286
Fe	1.414	1.475	1.51	1.612
Cu	2.174	2.114	2.094	2.097
Mn	0.174	0.186	0.181	0.187
Mg	0.429	0.423	0.407	0.394
Ni	0.090	0.097	0.115	0.133
Zn	1.158	1.157	1.144	1.173
Ti	0.035	0.037	0.033	0.0331
Cr	0.024	0.043	0.061	0.103
$\text{Fe}_{\text{crit}}$	0.658	0.649	0.648	0.646

Iz tablice 6 vidljivo je smanjenje sadržaja Si nakon svakog pretapanja. Sadržaj Fe povećao se od 1,414 mas. % do 1.612 %. Udio Fe u svim legurama prelazi kritičku vrijednost  $\text{Fe}_{\text{crit}}$ . Sadržaj kroma povećao se s 0.024 mas. % na 0.103 mas. %. Mikrostruktura legure  $\text{AlSi9Cu3(Fe)}$  sastoji se od dendrita  $\alpha_{\text{Al}}$ , intermetalne faze na bazi Fe, eutektika ( $\alpha_{\text{Al}} + \beta_{\text{Si}}$ ) (slika 27.). Nakon trećeg pretapanja dolazi do smanjenja veličine faza Fe uslijed fragmentacije iglica i pločica, (slika 27. b). Uslijed porasta udjela Fe nakon četvrtog pretapanja dolazi do porasta udjela faza na bazi Fe te njihovog izlučivanja u obliku iglica (slika 27. c, d). Slika 27. predstavlja utjecaj višestrukog pretaljivanja na mikrostrukturu četiri različite legure: D1, D3, D5, D7 [29].

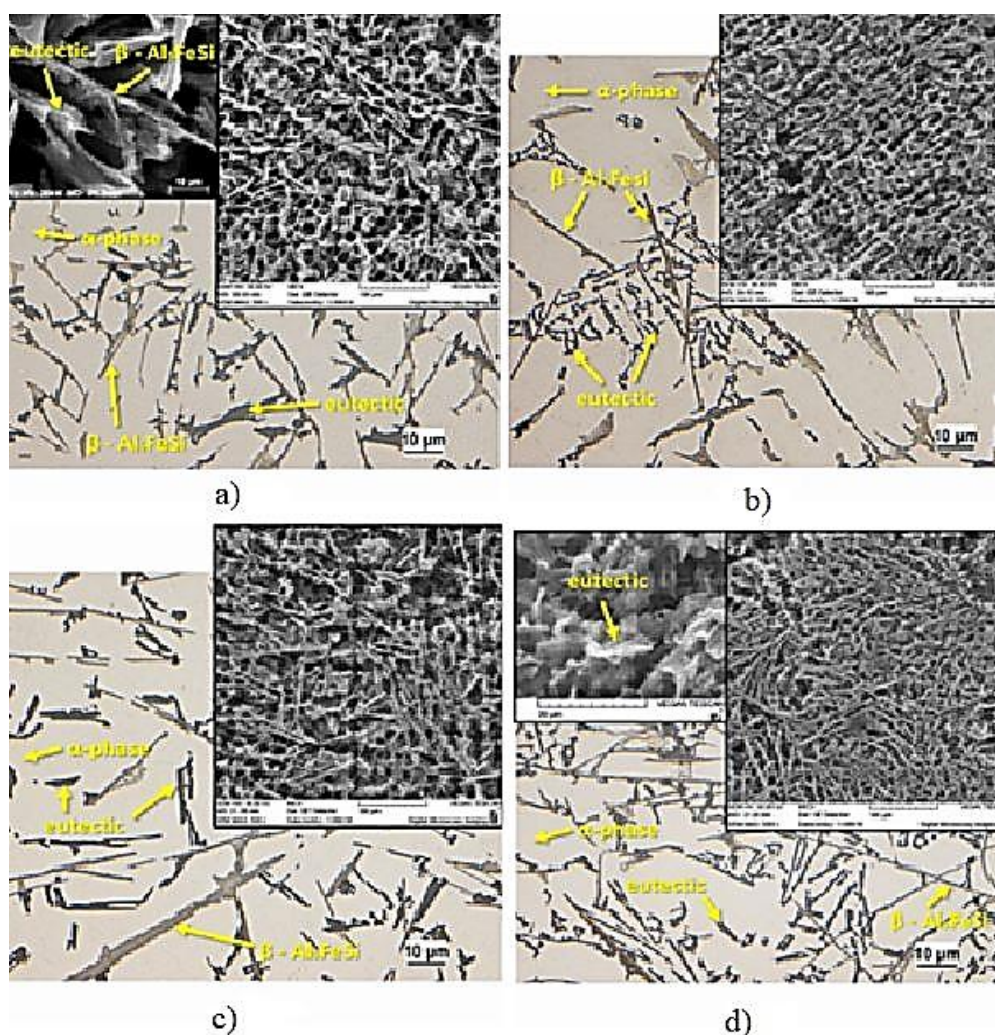
U tablici 7. prikan je utjecaj višestrukog pretaljivanja na karakteristične temperature faznih transformacija i izdvajanja  $\beta$  –  $\text{Al}_5\text{FeSi}$  faze tijekom skrućivanja  $\text{AlSi9Cu3(Fe)}$  legure.



Tablica 7. Karakteristične temperature D1, D3, D5 i D7 legura [29]

LEGURA	$T_L$ [°C]	$T_{Al_5FeSi}$ [°C]	$T_s$ [°C]
D1	632	578	478
D3	629	582	476
D5	628	584	477
D7	630	586	474

Višestrukim pretaljivanjem AlSi9Cu3(Fe) legure likvidus temperatura ( $T_L$ ) snižava se s početne temperature od 632 °C u D1 na temperaturu 630°C u D7. Također, solidus temperatura ( $T_s$ ) se snižava s 478 °C na 474°C u istim legurama. Višestruko pretaljivanje uzrokovalo je povišenje temperature izdvajanja  $\beta$  - AlFe<sub>5</sub>Si faze [31].

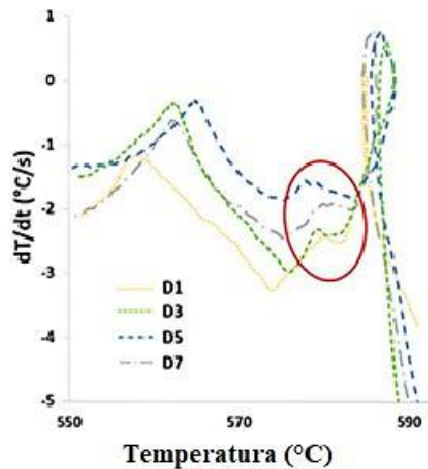


Slika 27. Utjecaj višestrukog pretaljivanja na mikrostrukturu AlSi9Cu3(Fe) legure:

a) D1, b) D3, c) D5, d) D7 [29]

Toplinska analiza legura usmjerena je na procjenu učinka višestrukog pretaljivanja na proces skrućivanja željeznih intermetalnih faza. Rezultati tog dijela ispitivanja prikazani su na dijagramu 28. koji prikazuje prvu derivaciju krivulja hlađenja ispitanih legura. Primjećuje se postupni porast pika krivulje u području koje je karakteristično za stvaranje faza bogatih

željezom. To je pokazatelj da željezne faze pri višim mas. % oslobađaju više latentne topline tijekom izdvajanja [30].



Slika 28. Prva derivacija krivulja hlađenja pri različitom broju pretapanja [29]

### 2.7.3. Utjecaj udjela povratnog materijala na svojstva AlSi9Cu3(Fe) legure

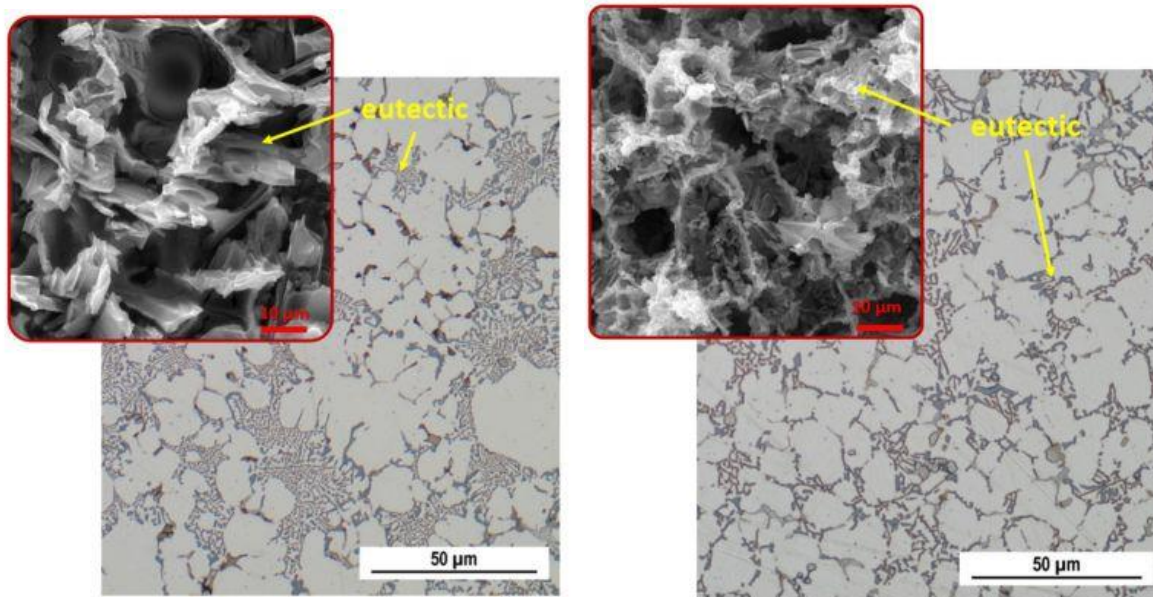
Količina povratnog materijala ima veliki utjecaj na svojstva AlSi9Cu3(Fe) legure. U tablici 8. prikazane su četiri različite AlSi9Cu3(Fe) legure označene Z10, Z55, Z75, Z90, gdje broj nakon slova Z označava postotak povratnog materijala u AlSi9Cu3(Fe) leguri.

Tablica 8. Kemijski sastav AlSi9Cu3(Fe) s različitim udjelom povratnog materijala [30]

ELEMENT	Si	Fe	Cu	Mn	Mg	Ni	Ti	Cr	Fe <sub>Crit</sub>
AlSi9Cu3(Fe)	9.055	0.746	2.282	0.184	0.227	0.075	0.04	0.063	0.696
Z10	9.206	0.76	2.056	0.242	0.345	0.068	0.033	0.023	0.649
Z55	9.671	0.717	2.111	0.189	0.193	0.082	0.04	0.023	0.675
Z75	10.93	0.768	2.012	0.225	0.234	0.085	0.033	0.024	0.768
Z90	10.4	0.822	2.006	0.221	0.149	0.078	0.035	0.031	0.730

Porastom udjela povratnog materijala vidljiv je rast udjela Si s 9.055 mas. % na 10.4 mas. %, i Fe s 0.746 mas. % na 0.822 mas. %. Udio Fe u svim ispitivanim legurama viši je od kritičnog udjela Fe, što ukazuje na povećan udio faza na bazi Fe. Omjer Mn/Fe u leguri Z10 iznosi 0.31 %, u Z55 iznosi 0.26 %, u Z75 iznosi 0.29 % i u Z90 iznosi 0.26 %, što upućuje na povišeni udio igličaste  $\beta$  - Al<sub>5</sub>FeSi faze u mikrostrukturi.

Na slici 29. prikazana je mikrostruktura AlSi9Cu3(Fe) legure s udjelom povratnog materijal od 10 % i 90 %.



a) Z10

b) Z90

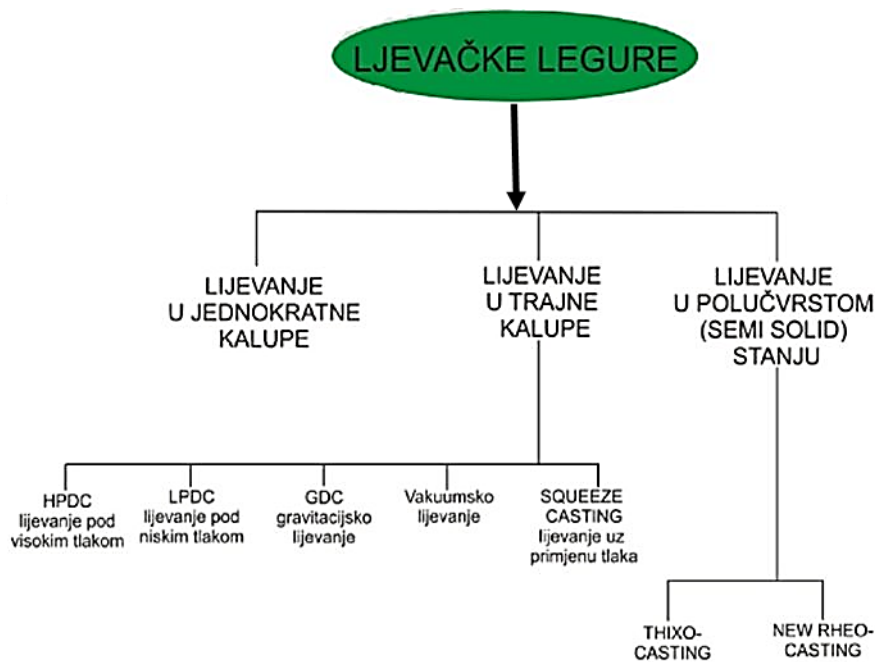
Slika 29. Mikrostrukture AlSi9Cu3(Fe) legure s različitim udjelima povratnog materijala [30]:

- a) maseni udio povratnog materijala od 10 %,
- b) maseni udio povratnog materijala od 90 %.

Na slici 30. vidljiv je ravnomjerno raspoređen eutektik ( $\alpha_{Al} + \beta_{Si}$ ). Viši udio Si u leguri Z90 u odnosu na leguru Z10 (tablica 8.) rezultirao je izdvajanjem grubih čestica eutektičkog  $\beta_{Si}$ . S povećanjem udjela povratnog materijala smanjuje se udio eutektika u interdendritnom području i pogrubljuje eutektički  $\beta_{Si}$  što rezultira većom krhkošću materijala [30].

## 2.8. Tehnologije lijevanja

Lijevanje je proces kod kojeg se rastaljeni metal ulijeva u zadani kalup. Tehnologije lijevanja dijele se na lijevanje u trajne kalupe, lijevanje u jednokratne kalupe i lijevanje u polučvrstom stanju (slika 30.). Osnovna prednost postupka lijevanja u trajne kalupe je ekonomičnost proizvodnje, odnosno višestruko korištenje istog alata za lijevanje.



Slika 30. Tehnologije lijevanja aluminijskih legura [2]

Lijevanje u trajne kalupe dijeli se na: lijevanje pod visokim tlakom, lijevanje pod niskim tlakom (eng. *low pressure die casting* – LPDC), gravitacijsko lijevanje (eng. *gravity die casting* – GDC), lijevanje pod vakuumom i lijevanje uz primjenu tlaka (eng. *squeeze casting*). Postupci visokotlačnog lijevanja primjenjivi su za velikoserijsku proizvodnju odljevaka.

Kod visokotlačnog lijevanja (HPDC) kao alat koristi se trajni kalup izrađen od alatnog čelika. Trajni kalup sastoji se od pokretne i nepokretne strane, uljevnog cilindra ili bata i sustava za izbacivanje odljevaka. Visokotlačno lijevanje u odnosu na druge postupke lijevanja ima visoku produktivnost, mogućnost lijevanja tankostijenih odljevaka kompleksne geometrije, kvalitetne površine odljevka i veliku trajnost alata namijenjenog za lijevanje. Nedostaci visokotlačnog lijevanja su: skupa izrada strojeva i alata te veća mogućnost pojave poroznosti uslijed stezanja pri skrućivanju u odnosu na ostale postupke lijevanja. Kod visokotlačnog lijevanja uočava se sklonost lijepljenja taline za alat. U tom slučaju otežano je izbacivanje odljevaka, oštećenja odljevka i alata. Vrlo bitno je napomenuti da viši sadržaj Fe kod visokotlačnog lijevanja smanjuje sklonost naljepljivanja taline na stjenke alata.



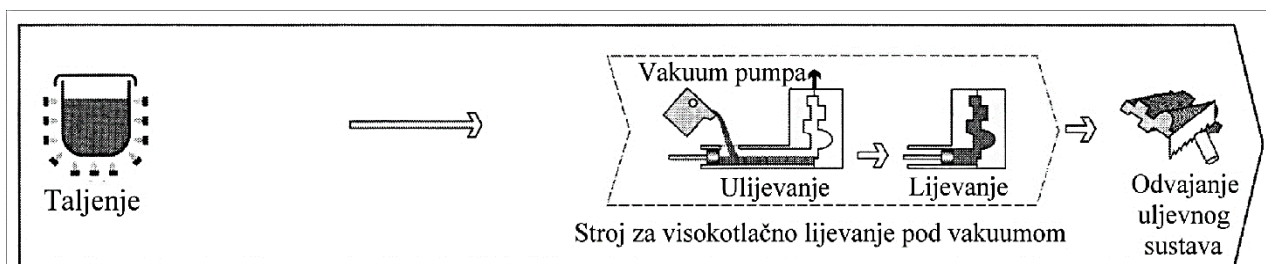
### 3. EKSPERIMENTALNI DIO

Cilj ovog rada je usporediti mehanička svojstva uzoraka AlSi9Cu3(Fe) legure proizvedenih uz primjenu 100% povratnog uložnog materijala. Ispitivanjem uzoraka AlSi9Cu3(Fe) legure neposredno nakon lijevanja te nakon 4 i 80 tjedana omogućuje procjenu utjecaja prirodnog starenja na mehanička svojstva. U sklopu ovog rada provedena je analiza kemijskog sastava, termodinamički proračun slijeda skrućivanja u ravnotežnim uvjetima te analiza mikrostrukture i mehaničkih svojstava.

Ekperimentalni dio rada, tj. taljenje materijala i lijevanje provedeno je u suradnji s tvrtkom CIMOS – TCH Group P.P.C. Buzet, d.o.o. Mehanička ispitivanja i analiza kemijskog sastava provedene su u tvrtki CIMOS – TCH Group P.P.C. Buzet, d.o.o., dok su termodinamički proračun i analiza mikrostrukture provedeni u Laboratoriju za željezo, čelik i ljevarstvo Zavoda za procesnu metalurgiju Metalurškog fakulteta Sveučilišta u Zagrebu.

#### 3.1. Visokotlačno lijevanje (HPDC) odljevaka

Proces proizvodnje započinje odabirom i proračunom sastava uložnog materijala. Procesom taljenja te korekcijom kemijskog sastava do zadanih vrijednosti dobiva se talina koja čini početni korak za proces visokotlačnog lijevanja kako je prikazano na slici 31.



Slika 31. Shema procesa visokotlačnog lijevanja [2]

Nakon toga, rastaljeni uložni materijal transportira se do ljevačke peći, iz koje se kutlačom ili kroz cijev ulaže u uljevni kanal.

Visokotlačno lijevanje u trajne kalupe (HPDC) je proces kod kojeg se talina velikom brzinom pod tlakom ulijeva u zadanu kalupnu šupljinu. Postupak se koristi za lijevanje velikih serija. Kako se cijeli postupak lijevanja odvija pod visokim tlakom i malim vremenom skrućivanja dobiveni odljevci imaju sitnozrnatu mikrostrukturu. Postupak HPDC odvija se u 3 faze : **1. faza** – punjenje alata. Bat brzine 0.2 m/s i promjera  $\phi$  65 mm gura talinu od svoje početne točke koja iznosi 0 mm, pa do krajnje točke, tj. ljevačke komore koja iznosi 364 mm. Brzina bata u prvoj fazi treba biti dovoljno visoka da zapuni cijeli presjek ljevačke komore. U slučaju da je brzina bata preniska onda bi ljevačka komora ostala nepopunjena, a ako je brzina bata previsoka val taline u kalupu može zarobiti zrak. **2. faza** – punjenje alata taljevinom. Brzina bata druge faze iznosi 2.67 m/s. **3. faza** – skrućivanje pri konačnom tlaku. Kada se kalupna šupljina popuni taljevinom, bat se zaustavlja. Tlak u talini naglo naraste na 16 MPa. Nakon toga tlačni alat se otvara i robotska ruka uzima odljevak van iz kalupa. Tlačni alat se premazuje drugom robotskom rukom vodonepropusnim premazom. Proces lijevanja, premazivanja i vađenja

odljevka iz tlačnog alata ubraja se u jedan ciklus koji je potpuno automatiziran. Vrijeme jednog ciklusa je 55 sekundi. Lijevanje ispitanih uzoraka provedeno je pri temperaturama od 690°C.

### 3.2. Analiza kemijskog sastava AlSi9Cu3(Fe) legure

Kemijska analiza provedena je na optičkom emisijskom spektrometru THERMO ARL 3460. Kemijska analiza AlSi9Cu3(Fe) legure provedena je 3 puta, uz izračun srednje vrijednosti.

### 3.3. Proračun ravnotežnog skrućivanja AlSi9Cu3(Fe) legure pomoću programskog paketa Thermo – Calc

Thermo – Calc je programski paket kojim se proračunava dijagram stanja zadane legure, pri tom koristeći bazu podataka TTA17. programskim paketom Thermo – Calc mogući su termodinamički proračuni poput:

- Stabilne i meta – stabilne ravnoteže heterogene faze,
- Sastav i količina faza,
- Termokemijski podaci kao što su entalpije, toplinski kapacitet i aktivitet,
- Temperature faznih transformacija,
- Pokretačka sila za fazne transformacije,
- Fazni dijagrami (binarni i višekomponentni),
- Termodinamička svojstva kemijskih reakcija.

Svi proračuni temelje se na termodinamičkim podacima koji se nalaze u bazi podataka. Postoji širok izbor baza podataka materijala. Baze podataka stručnjaci proizvode sustavnom analizom eksperimentalnih i teorijskih podataka, u skladu s metodom izračunavanja faznih dijagrama (*eng. CALculatio of PHAse Diagrams, CALPHAD*). Rezultati kemijske analize AlSi9Cu3(Fe) koriste se kao ulazni parametri za izračun ravnotežnog slijeda skrućivanja.

### 3.4. Metalografska analiza AlSi9Cu3(Fe) legure

Metalografska analiza provedena je u Laboratoriju za željezo, čelik i ljevarstvo na Metalurškom fakultetu na svjetlosnom mikroskopu Olympus GX 51 opremljenom digitalnom kamerom Olympus DP27 i programskim paketom Stream Motion. Metalografska ispitivanja provedena su na 8 odljevaka nakon prirodnog starenja od 80 tjedana. Kako je prikazano slikom 32. Uzorci su nakon provedenog ispitivanja vlačne čvrstoće podvrgnuti metalografskoj pripremi



Slika 32. Epruvete nakon ispitivanja vlačne čvrstoće

Uzorkovanje je provedeno uz pomoć abrazivne rezalice Buehler ABRASIMET 2 (slika 33.).



Slika 33. Uređaj za rezanje uzoraka Buehler ABRASIMET 2

Nakon rezanja uzorci su uloženi u vodljivu masu postupkom vrućeg ulaganja kod kojeg su uvjeti: temperatura 180°C, tlak 25 MPa i vrijeme od 5 min, tj. 2.5 min zagrijavanja i 2.5 min hlađenja. Uređaj na kojem je provedeno ulaganje je SimpliMet 1000 (slika 34.). Nakon ulaganja uzorci su brušeni i polirani na uređaju PHOENIX BETA GRINDING/POLISHER s glavom Vector LC, slika 35. Brušenje se odvija s različitim gradacijama brusnog papira od 120, 400, 600, 800 i 1000 uz konstantno hlađenje vodom. Nakon brušenja, uzorci se poliraju tkaninom za poliranje uz povremeni dodatak vodene otopine 0.3  $\mu\text{m}$   $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Nakon brušenja i poliranja uzorci su nagriženi u 0.5 % vodenoj otopini fluorovodične kiseline (HF).



Slika 34. Uređaj za ulaganje u masu SimpliMet 1000



Slika 35. Uređaj za brušenje i poliranje uzoraka PHOENIX BETA GRINDING/POLISHER s glavom Vector LC

### 3.5. Mehanička ispitivanja AlSi9Cu3(Fe) legure

Ispitivanje mehaničkih svojstva je provedeno u nekoliko faza. Prvi set ispitivanja proveden je neposredno nakon lijevanja. Drugi set uzoraka ispitan je 4 tjedna, a treći set 80 tjedana nakon lijevanja kako bi se utvrdio učinak prirodnog starenja.

Ispitivanje vlačne čvrstoće provedeno je na kidalici MTS 810, pri brzini ispitivanja od 1 mm/min i na temperaturi od 20°C. Kidalica za ispitivanje vlačnih svojstava prikazana je na slici 36. Ispitivanja su provedena u skladu s normom EN 10002 – 1.



Slika 36. Uređaj za ispitivanje materijala MTS 810



## 4. REZULTATI I DISKUSIJA

### 4.1. Rezultati analize kemijskog sastava

U tablici 9. dane su vrijednosti kemijskog sastava ispitivane AlSi9Cu3(Fe) legure od 100 % povratnog materijala u usporedbi s legurom od 50 % povratnog materijala te zadanim kemijskim sastavom propisanim normom EN 1706.

Tablica 9. Usporedba kemijskog sastava AlSi9Cu3(Fe) legure od 100 % povratnog materijala s onim od 50% povratnog materijala te vrijednostima zadanim normom EN 1706.

ELEMENT mas. %	Si	Fe	Cu	Mn	Mg	Cr	Zn	Pb	Sn	Fe <sub>Crit</sub>
EN 1706	8.0 – 11.0	1.0	2.0 – 4.0	0.55	0.05 – 0.55	0.15	1.2	0.35	0.25	0.55 – 0.775
50 % povratni materijal	9.75	0.89	3.26	0.24	0.12	0.04	0.99	0.06	0.012	0.681
100 % povratni materijal	8.75	0.66	2.91	0.2	0.17	0.04	0.82	0.05	0.004	0.606

Usporedba pokazuje da je udio Si niži u leguri sa 100 % povratnog materijala u odnosu na leguru s 50 % povratnog materijala. Unatoč snižavanju udjela Si obje legure zadovoljavaju uvjete propisane normom. Sekundarni legirajući elementi kao što su Cu i Mg također zadovoljavaju propisane zahtjeve norme, ali s blagim padom masenog udjela. Nečistoće kao što su Pb, Sn i Cr su u zadanim granicama. U obje AlSi9Cu3(Fe) legure s 50 % i 100 % povratnog materijala, udio Fe je viši od kritične vrijednosti, što ukazuje na potencijalno viši udio faza na bazi Fe. Za leguru s 50% povratnog materijala u uložnom materijalu odnos Mn/Fe iznosi 0.27%, dok za leguru sa 100% povratnog materijala iznosi 0.30%.

### 4.2. Rezultati Thermo – Calc analize AlSi9Cu3(Fe) legure

Ravnotežno skrućivanje AlSi9Cu3(Fe) legure prikazano je tablicom 10.

Tablica 10. Reakcije ravnotežnog skrućivanja AlSi9Cu3(Fe) legure [31]

No.	Reakcija	T/ [°C]
1	$L \rightarrow \alpha_{Al} + L_1$	609
2	$L_2 \rightarrow (\alpha_{Al} + \beta_{Si}) + L_3$	567
3	$L_3 \rightarrow Al_9(FeNi)_2 + Al_9Si_2Fe_2 + (\alpha_{Al} + \beta_{Si}) + L_4$	530
4	$L_4 \rightarrow Al_3Ni_2 + Al_9(FeNi)_2 + Al_9Si_2Fe_2 + (\alpha_{Al} + \beta_{Si}) + L_5$	529
5	$L_5 \rightarrow Al_3Ni_2 + Al_9Si_2Fe_2 + (\alpha_{Al} + \beta_{Si})$	505
PRETVORBE U KRUTOM STANJU		
6	$Al_3Ni_2 + Al_7Cu_4Ni + Al_9Si_2Fe_2 + (\alpha_{Al} + \beta_{Si})$	501
7	$Al_7Cu_4Ni + Al_9Si_2Fe_2 + (\alpha_{Al} + \beta_{Si})$	492
8	$Al_7Cu_2Fe + Al_7Cu_4Ni + Al_9Si_2Fe_2 + (\alpha_{Al} + \beta_{Si})$	476
9	$Al_7Cu_2Fe + Al_7Cu_2Ni + (\alpha_{Al} + \beta_{Si})$	446
10	$Al_5Cu_2Mg_8Si_6 + Al_7Cu_2Fe + Al_7Cu_4Ni + (\alpha_{Al} + \beta_{Si})$	434
11	$Al_2Cu + Al_5Cu_2Mg_8Si_6 + Al_7Cu_2Fe + Al_7Cu_4Ni + (\alpha_{Al} + \beta_{Si})$	385

Tablica 10. prikazuje reakcije ravnotežnog skrućivanja legure AlSi9Cu3(Fe) dobivene pomoću programskog paketa Thermo – Calc. Slijed ravnotežnog skrućivanja AlSi9Cu3(Fe) legure započinje razvojem dendritne mreže primarnog  $\alpha_{Al}$  pri temperaturi od 609°C. Povećanje udjela Si u preostaloj talini dovodi do eutektičke reakcije i skrućivanja ( $\alpha_{Al} + \beta_{Si}$ ) pri temperaturi od 567°C. Ravnotežni slijed skrućivanja ukazuje na skrućivanje faza bogatih na Fe iz taline, dok je izdvajanje faza bogatih na Cu rezultat pretvorbi u krutom stanju.

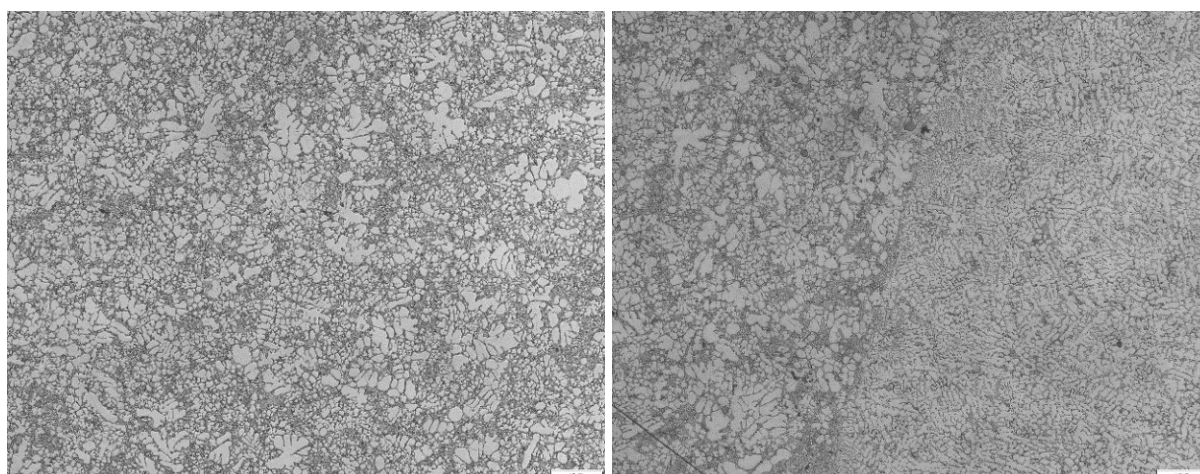
Neravnotežni uvjeti skrućivanja sužavaju interval skrućivanja i pomiču izdvajanje Cu – faza prema višim temperaturama i  $T_L$  i  $T_S$  temperaturnom intervalu (tablica 11.).

Tablica 11. Reakcije koje nastaju tijekom skrućivanja legure AlSi9Cu3 [32]

	Temperatura/[°C]	Reakcija	Opis
1	609	$L \rightarrow \alpha_{Al}$	Razvoj dendritne mreže.
2	590	$L \rightarrow \alpha_{Al} + Al_{15}(Fe, Mn)_3Si_2 + Al_5FeSi$	Precipitacija AlMnFe faze.
3	575	$L \rightarrow \alpha_{Al} + \beta_{Si} + Al_{15}(Fe, Mn)_3Si_2 + Al_5FeSi$	Eutektička reakcija taloženja MnFe faze.
4	554	$L \rightarrow \alpha_{Al} + \beta_{Si} + Mg_2Si + Al_8Mg_3FeSi_2$	Eutektička reakcija taloženja $Mg_2Si$ i $Al_8Mg_3FeSi_2$ faza.
5	525	$L \rightarrow \alpha_{Al} + \beta_{Si} + Al_2Cu + Al_5FeSi$	Precipitacija $Al_2Cu$ faze.
6	507	$L \rightarrow \alpha_{Al} + \beta_{Si} + Al_2Cu + Al_5Mg_8Si_6Cu_2$	Taloženje kompleksnog eutektika iz $Al_2Cu$ and $Al_5Mg_8Si_2Cu_2$ faze.

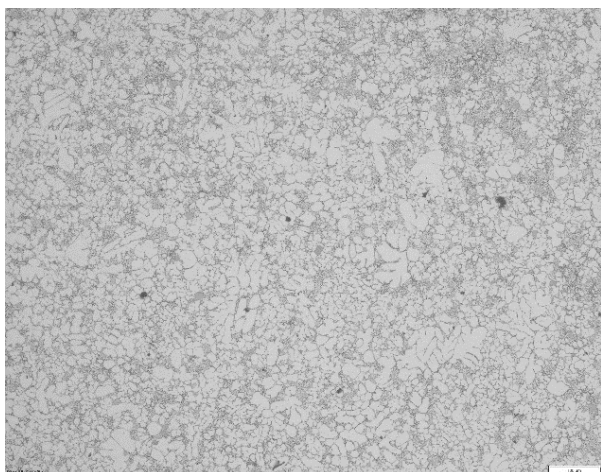
#### 4.3. Rezultati metalografske analize AlSi9Cu3(Fe) legure

Slikom 37. prikazane su mikrostrukture uzoraka AlSi9Cu3(Fe) legure pri povećanju od 100X.

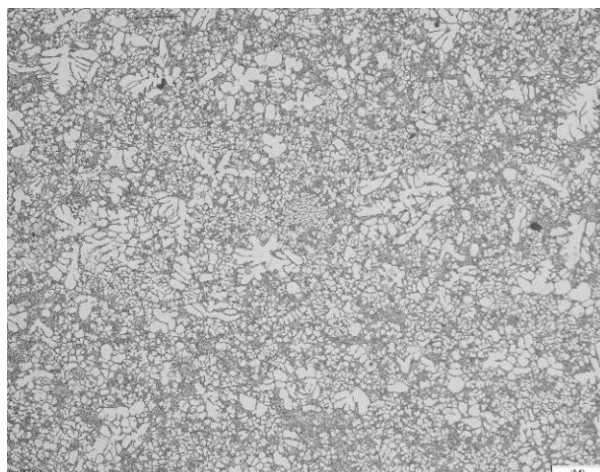


Uzorak 1

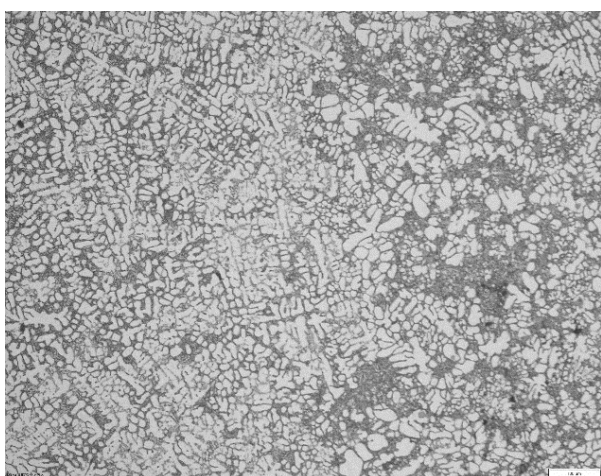
Uzorak 2



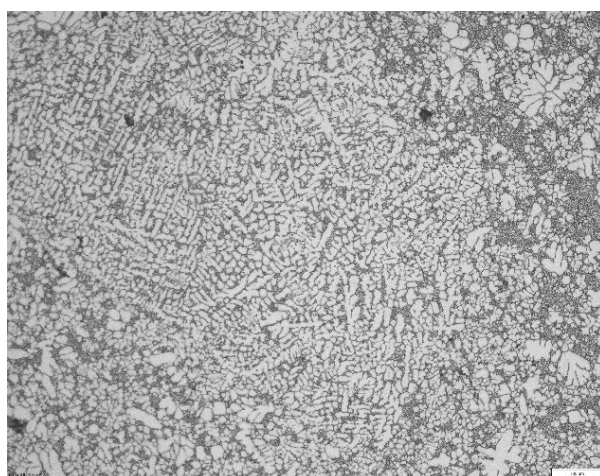
Uzorak 3



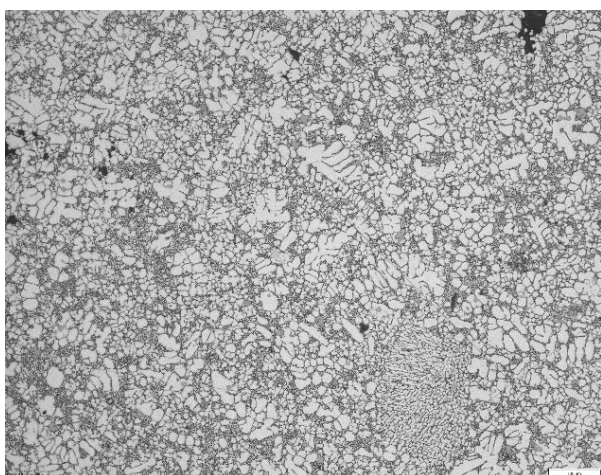
Uzorak 4



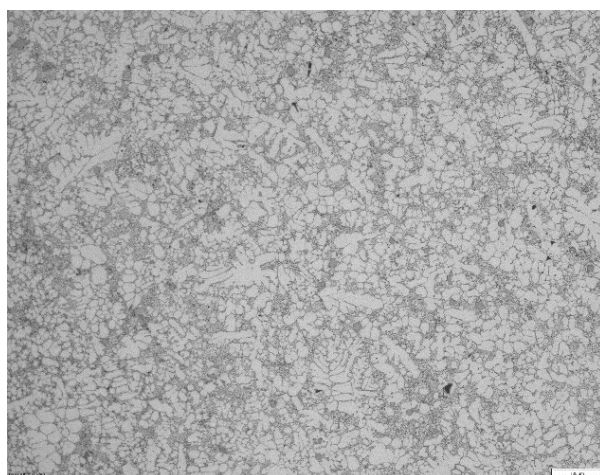
Uzorak 5



Uzorak 6



Uzorak 7

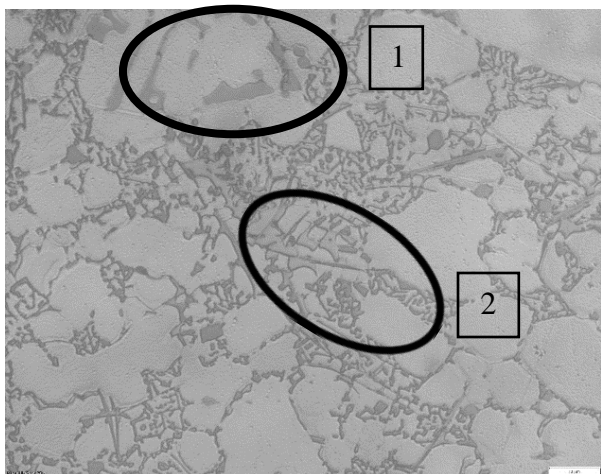


Uzorak 8

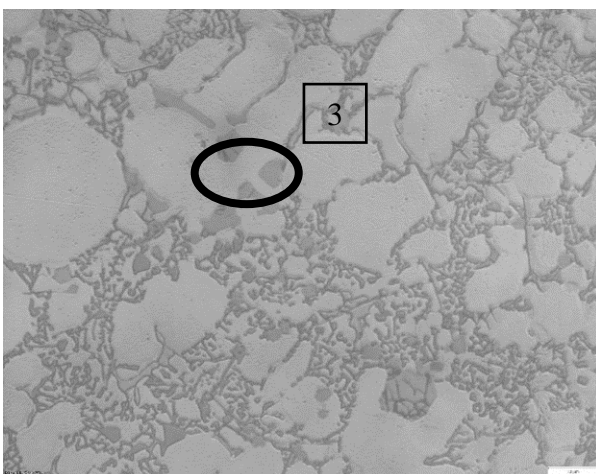
Slika 37. Uzorci pri povećanju od 100X

Prikazana mikrostruktura sastoji se od eutektika ( $\alpha_{Al} + \beta_{Si}$ ), dendritne mreže primarnog  $\alpha_{Al}$  te poroznosti uslijed stezanja pri skrućivanju. Vidljiva je razlika u dendritima  $\alpha_{Al}$  koji su većinski istoosni uz lokalno usmjerenu strukturu.

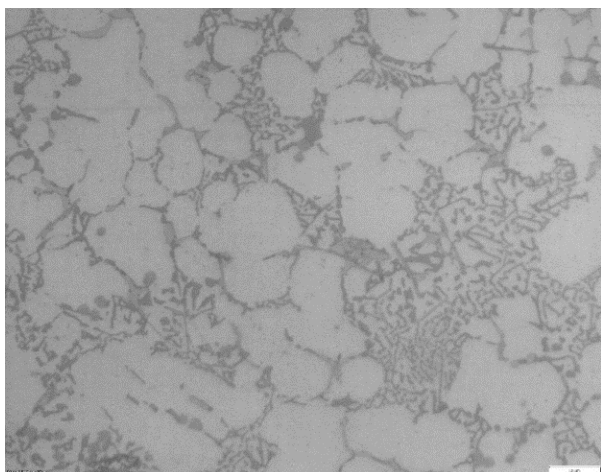
Slikom 38. prikazane su mikrostrukture uzoraka AlSi9Cu3(Fe) legure pri povećanju od 1000X radi identifikacije prisutnih mikrostrukturnih konstituenata.



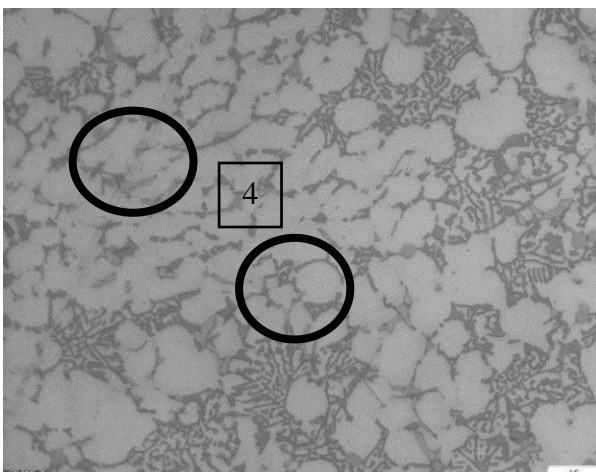
Uzorak 1



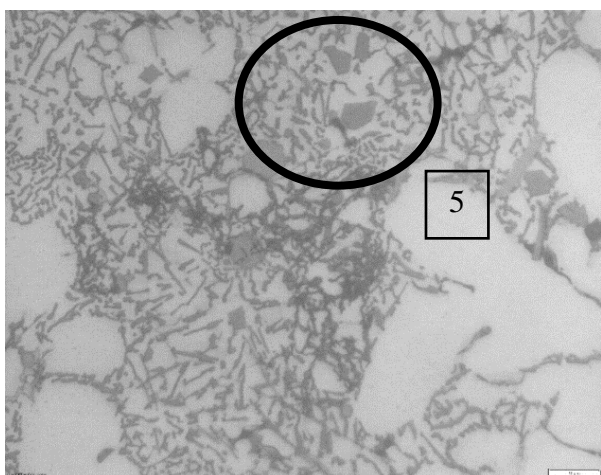
Uzorak 2



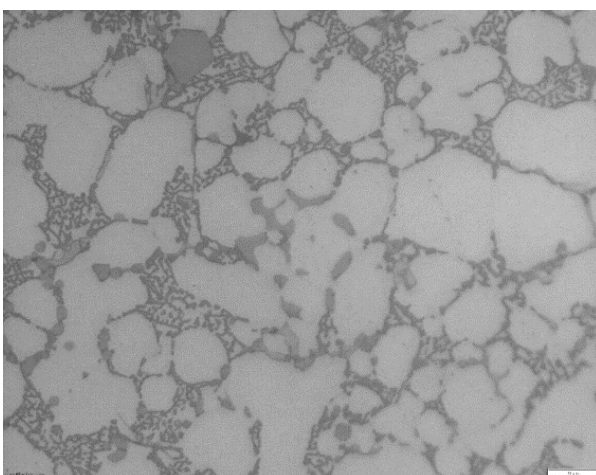
Uzorak 3



Uzorak 4

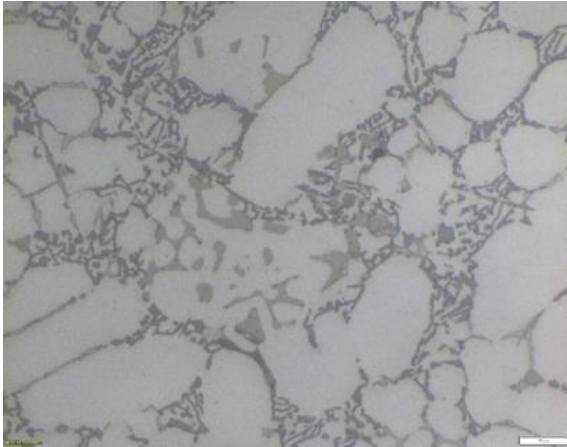


Uzorak 5

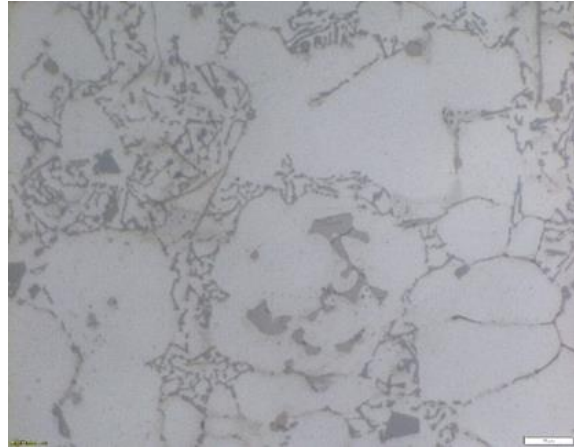


Uzorak 6





Uzorak 7

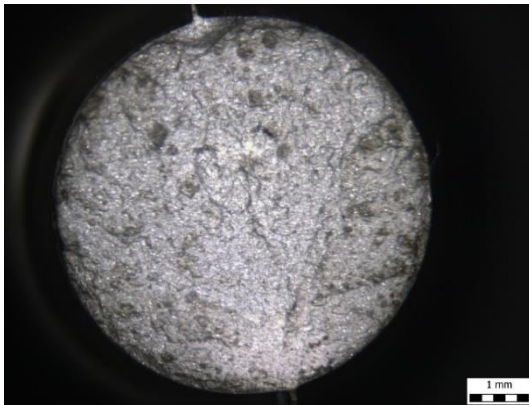


Uzorak 8

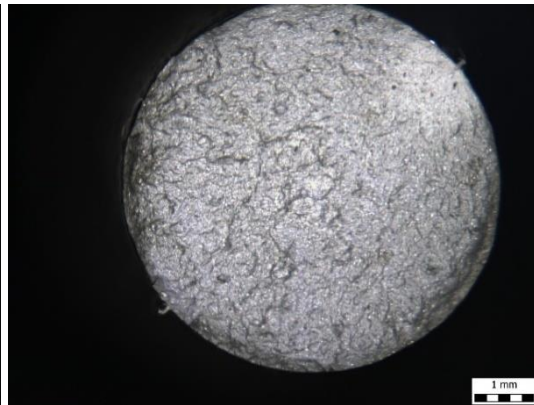
Slika 38. Uzorci AlSi9Cu3(Fe) legure pri povećanju od 1000X s navedenim identificiranim mikrostrukturnim konstituentima

Na slici 40 detalj 1 prikazuje fazu na bazi željeza  $\alpha - Al_{15}(Mn,Fe)_3Si_2$  poznatiju pod imenom kinesko pismo. Detalj 2 označava  $\beta - Al_5FeSi$  u oblik iglica. Detalj 3 prikazuje primarni  $\beta_{Si}$ . Detalj 4 prikazuju fazu bogatu bakrom,  $Al_2Cu$ . Detalj 5 prikazuje fazu bogatu Fe stehiometrije  $\alpha - Al_{15}(Mn,Fe)_3Si_2$  u poligonalnom obliku. Mikrostruktura se, osim navedenih faza sastoji i od eutektika ( $\alpha_{Al} + \beta_{Si}$ ), dendritne mreže primarnog  $\alpha_{Al}$ . Usporedbom s literaturnim navodima mikrostruktura se sastoji od istih konstituenata kao komercijalne legure proizvedene s uobičajenim udjelom od 50% povratnog materijala u uložnom materijalu.

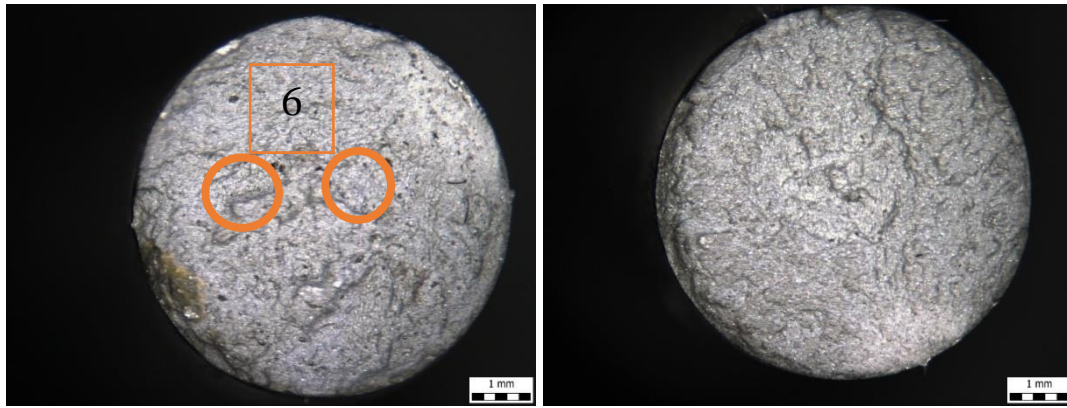
Fraktografija uzoraka nakon ispitivanja mehaničkih svojstva ispitana je pri povećanju od 17.5X kako je prikazano slikom 39.



Uzorak 1

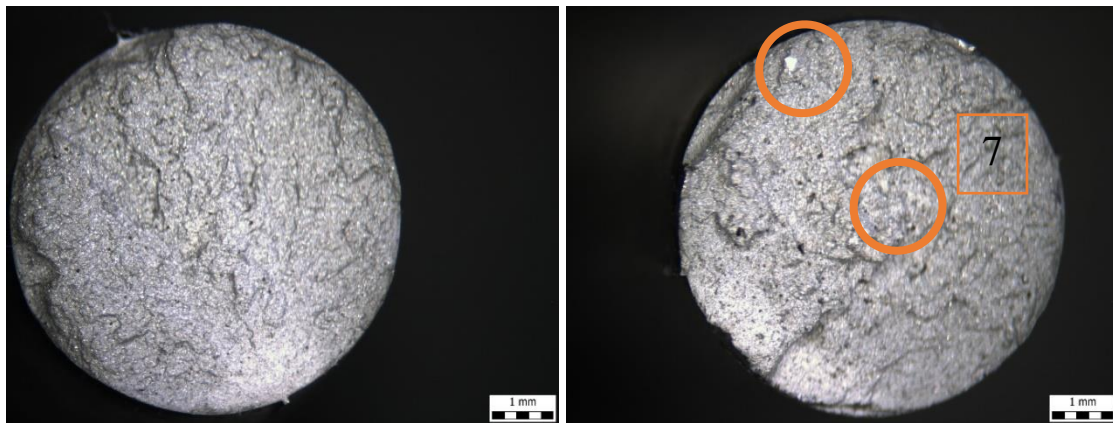


Uzorak 2



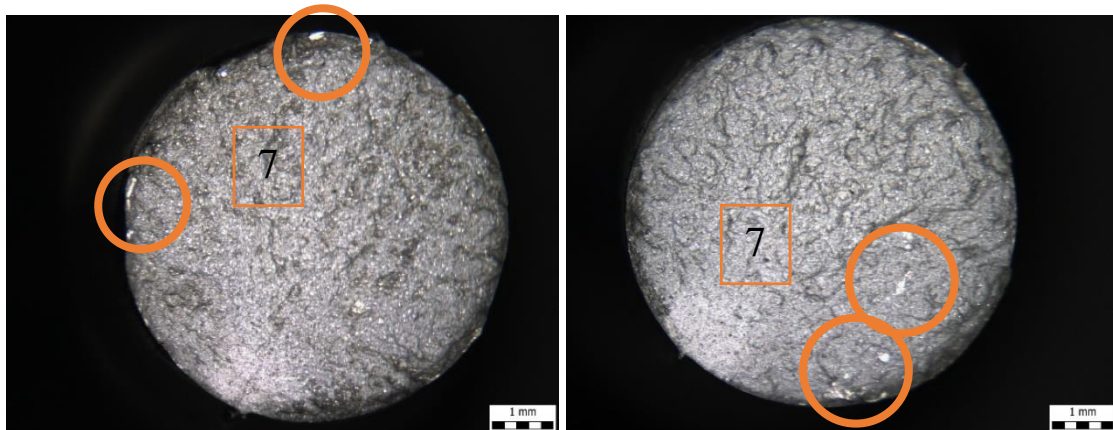
Uzorak 3

Uzorak 4



Uzorak 5

Uzorak 6



Uzorak 7

Uzorak 8

Slika 39. Lomna površina uzorka  $\text{AlSi9Cu3(Fe)}$  legure pri povećanju od 17.5 X

Rezultati fraktografske analize ukazuju na duktilan lom. Detalj 6. na slici 39. ukazuje na to da lom napreduje i preko poroznosti uslijed stezanja pri skrućivanju. Detalj 7 ukazuje na prisutnost nemetalnih uključaka na prijelomnoj površini.

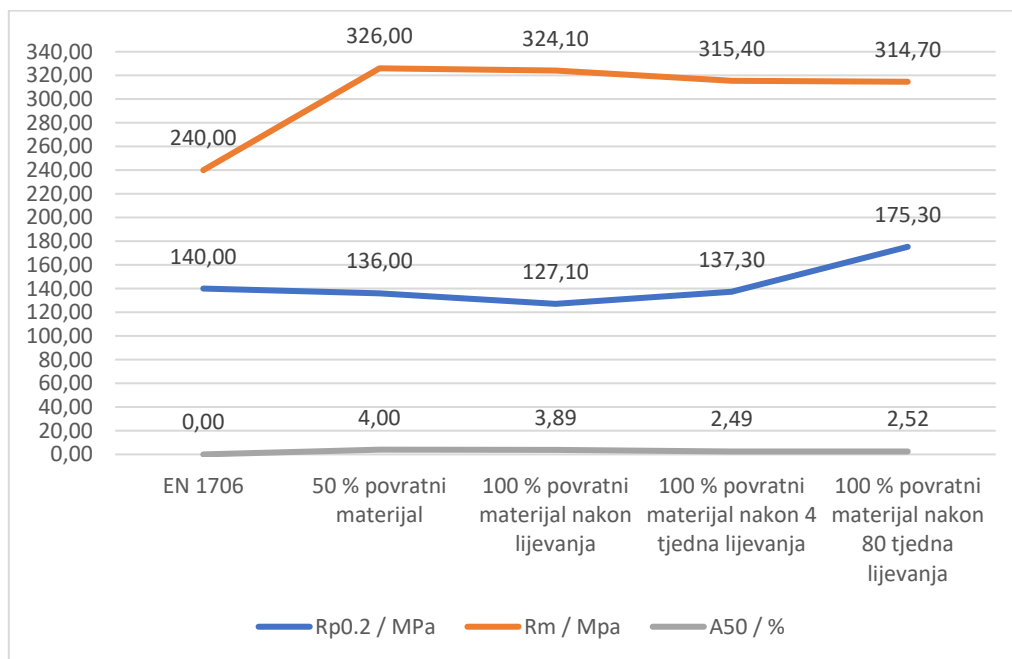
#### 4.4. Rezultati mehaničkih ispitivanja $\text{AlSi9Cu3(Fe)}$ legure

Rezultati mehaničkih ispitivanja prikazani u tablici 12. ispitani su neposredno te 4 i 80 tjedana tjedna nakon lijevanja.

Tablica 12. Mehanička svojstva uzoraka AlSi9Cu3(Fe) legure

	R <sub>p0.2</sub> / [MPa]	R <sub>m</sub> / [Mpa]	A <sub>50</sub> / [%]
EN 1706	140.0	240.0	>1.00
50 % povratni materijal [32]	136.0	326.0	4.00
100 % povratni materijal nakon lijevanja	127.1	324.1	3.89
100 % povratni materijal nakon 4 tjedna lijevanja	137.3	315.4	2.49
100 % povratni materijal nakon 80 tjedna lijevanja	175.3	314.7	2.52

Usporedbom rezultata iz tablice 11. uočava se niža vrijednost granice razvlačenja R<sub>p0.2</sub> od zahtijevane normom za uzorke od 50% povratnog materijala te uzorke od 100% povratnog materijala neposredno te 4 tjedna nakon lijevanja. Prisutan je učinak prirodnog starenja jer se vrijednost R<sub>p0.2</sub> 4 tjedna nakon lijevanja približava traženoj. Ista je zadovoljena 80 tjedana nakon lijevanja potpunim učinkom prirodnog starenja. Vlačna čvrstoća uzorka u potpunosti premašuje tražene vrijednosti u svim slučajevima iako se uočava trend snižavanja od 324 MPa do 314 MPa uslijed procesa starenja. Istezanje također pokazuje smanjenje vrijednosti od 3.89% na 2.5% iako su i dalje zadovoljava zahtjeve norme EN 1706. Značajno je naglasiti da su vrijednosti mehaničkih svojstava generalno niže za leguru proizvedenu od 100% povratnog materijala čak i nakon starenja od 80 tjedana. Slikom 40. prikazan je grafički prikaz opisane usporedbe.



Slika 40. Usporedba mehaničkih svojstava AlSi9Cu3(Fe) legure s 50 % povratnog materijala i 100 % povratnog materijala u lijevanom stanju te nakon prirodnog starenja

Iako analizom kemijskog sastava i mikrostrukture nije uočena degradacija materijala upotrebom 100 % povratnog materijala, mehanička svojstva ukazuju da već nakon prvog pretaljanja legure ne mogu zadovoljiti zahtijevana svojstva.

Navedeno ukazuje da uočeno smanjenje sadržaja Si te povećanje sadržaja Fe potencijalno mijenja ukupni udio eutektika i intermetalnih faza te tako narušava mehanička svojstva.

## 5. ZAKLJUČAK

Cilj ovog rada je usporediti mehanička svojstva uzoraka AlSi9Cu3(Fe) legure neposredno te 4 i 80 tjedana nakon lijevanja proizvedenih uz primjenu 100% povratnog uložnog materijala. Metalografska ispitivanja pokazala su da mikrostruktura ne odstupa značajno od uobičajene prakse primjenom 50% povratnog uložnog materijala. Osnovni legirajući element ove legure je silicij (Si), dok su Fe, Cu, Mn, Mg, Cr, Zn, Pb, Sn, prateći legirajući elementi. Svaki od pratećih elemenata ima svoju ulogu pojedinačno ili u kombinaciji s drugim elementom u razvoju mikrostrukture i postizanju zadovoljavajućih mehaničkih svojstva koje propisuje norma EN 1706.

Iz eksperimentalnih ispitivanja može se zaključiti:

- Kemijski sastav ispitivane legure AlSi9Cu3(Fe) u skladu je s normom EN 1706. Legura AlSi9Cu3(Fe) je podeutektička legura koja primjenom visokih brzina hlađenja skrućuje u zoni povezanog rasta eutektika. Udio Si niži je u leguri sa 100 % povratnog materijala u odnosu na leguru s 50 % povratnog materijala.  $Fe_{crit}$  u obje AlSi9Cu3(Fe) legure viši je od kritične vrijednosti što ukazuje na potencijalno viši udio faza na bazi Fe.
- Uz pomoć programskog paketa Thermo – Calc utvrđeno je na temelju metode CALPHAD da slijed ravnotežnog skrućivanja AlSi9Cu3(Fe) legure započinje razvojem dendritne mreže primarnog  $\alpha_{Al}$  pri temperaturi od 609°C. Ravnotežni slijed skrućivanja ukazuje na skrućivanje faza bogatima na Fe iz taline, dok je izdvajanje faza bogatima na Cu posljedica pretvorbi u krutom stanju. Neravnotežni uvjeti skrućivanja sužavaju interval skrućivanja i pomiču izdvajanje faza bogatim na Cu prema višim temperaturama i  $T_L$  i  $T_S$  temperaturnom intervalu.
- Metalografska ispitivanja pokazala su na to da se mikrostruktura AlSi9Cu3(Fe) legure sastoji od modificiranog i nemodificiranog eutektika ( $\alpha_{Al} + \beta_{Si}$ ), primarnog  $\beta_{Si}$  pločastog oblika, dendritne mreže  $\alpha_{Al}$ , intermetalnih faza na bazi željeza kao što su  $\alpha - Al_{15}(Mn,Fe)_3Si_2$  poznatije pod imenom kinesko pismo,  $\beta - Al_5FeSi$  u obliku iglica i  $\alpha - Al_{15}(Mn,Fe)_3Si_2$  u poligonalnom obliku te faze bogate bakrom kao što su  $Al_2Cu$ . U mikrostrukturi uzoraka također su uočene greške poput poroznost uslijed stezanja pri skrućivanju.
- Rezultati fraktografske analize ukazuju na duktilan lom. Na napredovanje lomne površine utjecale su i prisutne greške poput poroznosti uslijed stezanja pri skrućivanju te uključaka.
- Analizom mehaničkih ispitivanja uočava se niža vrijednost granice razvlačenja  $R_{p0.2}$  od zahtijevane normom za uzorke od 50 % povratnog materijala te uzorke od 100 % povratnog materijala neposredno te četiri tjedna nakon lijevanja. Prisutan je učinak prirodnog starenja jer se vrijednost  $R_{p0.2}$  četiri tjedna nakon lijevanja približava traženoj. Ista je zadovoljena 80 tjedana nakon lijevanja potpunim učinkom prirodnog starenja. Vlačna čvrstoća uzorka u potpunosti premašuje tražene vrijednosti u svim slučajevima iako se uočava trend snižavanja od 324 MPa do 314 MPa uslijed procesa starenja. Istezanje također pokazuje smanjenje vrijednosti od 3.89 % na 2.5 % iako i dalje zadovoljava zahtjeve norme EN 1706.



- Navedeno ukazuje da uočeno smanjenje sadržaja Si te povećanje sadržaja Fe potencijalno mijenja ukupni udio eutektika i intermetalnih faza te tako narušava mehanička svojstva.

## 6. LITERATURA

- [1] N. Dolić, Doktorski rad, Utjecaj uvjeta skrućivanja i hlađenja na svojstva polukontinuirano lijevanih blokova Al - Mg slitine, Sveučilišta u Zagrebu Metalurški fakultet, Sisak, 2010
- [2] Z. Lenhard, Metalurgija obojenih metala 2, Sveučilište u Zagrebu, Metalurški fakultet, Sisak, 2008.
- [3] E. L. R. J. G. Kaufman, Aluminum Alloy Castings, Properties, Processes and Applications, Ohio: ASM International, Materials Park, 2005.
- [4] I. Duplančić, Obrada deformiranjem, Sveučilište u Splitu, Fakultet elektrotehnike, strojarstva i brodogradnje, Split, 2007.
- [5] R. W. Smith, Solidification of Metals, Iron and Steel Institute, svez. Publication 110, 1968.
- [6] S. Zu Lu and A. Hellawell, Growth mechanisms of silicon in Al – Si alloys, Metallurgical Engineering Department, Michigan Technological University, Houghton, Michigan 49931. USA, 1985
- [7] G. Requena, G. Garcés, M. Rodríguez, T. Pirling, P. Cloetens, Advanced Engineering Materials, 11 (2009) 1007-1014.
- [8] F. Stadler, H. Antrekowitsch, W. Fragner, H. Kaufmann, P.J. Uggowitzer, in, 2011, pp. 274-277.
- [9] <https://www.southampton.ac.uk/~pasr1/al-si.htm> (02.06.2021.)
- [10] T. Filetin, F. Kovačiček, J. Indof, Svojstva i primjena materijala, Fakultet strojarstva i brodogradnje, Ivana Lučića 5, Zagreb, 2002
- [11] L.A. Dobrzański , R. Maniara, J.H. Sokolowski The effect of cast Al-Si-Cu alloy solidification rate on alloy thermal characteristics, 2006.
- [12] Handbook of International Alloy Compositions and Designations, Metals and ceramics informations center, Battelle Memorial Institute, 1976
- [13] . [https://www.researchgate.net/figure/Phase-diagram-of-the-Al-Mg2Si-system-according-to-a-literature-review\\_fig3\\_282534952](https://www.researchgate.net/figure/Phase-diagram-of-the-Al-Mg2Si-system-according-to-a-literature-review_fig3_282534952) (05.06.2021)
- [14] J. A. Taylor, The effect of Iron in Al-Si cast alloys, Cooperative research Centre for Cast Metals Manufacturing (CAST), University of Queensland, Brisbane, Austria, 2004.
- [15] Tin and Lead. Liquid-Solid Phase Diagrams, 2020.
- [16] I. Mekjavić, Fizikalna kemija 1, Školska knjiga, Zagreb, 1996.
- [17] J. E. Hatch, Aluminium Properties and Physical Metallurgy, Metals Park, Ohio: ASM International, 1984.

- [18] D. A. Porter, K. E. Easterling, M. Sherif, Phase transformation in metals and alloys, 3rd edition, CRC Press, New York, 2009.
- [19] R.E. Samallman in R.J. Bishop: Modern Physical Metallurgy & Materials Engineering, Butterworth Heinemann, Indija, 1999.
- [20] B. Lux, W. Kurz, Zur Keimbildung beim Erstarren und Schmelzen von Metallen und
- [21] R. Abbrascian, L. Abbrascian, R. E. Reed-Hill, Physical metallurgy principles, Stamford, Cengage Learning SAD, 2009.
- [22] D.A. Porter, K.E. Easterling, Phase Transformations in Metals and Alloys, Chapman&Hall, Velika Britanija, 1992.
- [23] P. Maganin, W. Kurz, Solidification of Eutectics, ASM Handbook, 15. Casting, ASM International, 2002.
- [24] D. M. Stefanescu, Science and engineering of casting solidification, Springer Science, New York, 2002.
- [25] D. Kurz, Fundamentals of Solidification, Switzerland: Trans Tech Publications, 1986.
- [26] P. Magnint, J. T. Mason and R. Trivedi, Growth of irregular eutectics and the Al – Si system, Ames Laboratory, Acta metall, Iowa State University, U.S.A., Received 18 December 1989
- [27] R. P. G. Nigel, AFS International castmaterials, 5, 2, 1980.
- [28] <https://sites.google.com/site/gospodarenjeotpadom23457/stranica-2> ( 30.06.2021)
- [29] J. Kasinska, D. Bolibruchova, M. Matejka, The Influence of Remelting on the Properties of AlSi9Cu3 Alloy with Higher Iron Content, Materials, 2020.
- [30] M. Matejka, D. Bolibruchova, The Influence of Returnable Material on Internal Homogeneity of the High-Pressure Die-Cast AlSi9Cu3(Fe) Alloy, University of Zilina, Faculty of Mechanical Engineering, Department of Technological Engineering, 2019.
- [31] TCS Al-based Alloy Database (TCAL8) Technical Information
- [32] Z. Zovko brodarac, D. Stanić, M. Folta, F. Kozina, Recycling potencial of AlSi9Cu3(Fe) alloy, 61. IFC Portorož 2021, Slovenija

## **7. ŽIVOTOPIS**

### **OSOBNI PODACI:**

**Ime i prezime:** Patrik Tarandek

**Datum i mjesto rođenja:** 28.11.1997. Čakovec

**Adresa:** dr. Vinka Žganca 53, Vratišinec

**Telefon:** 0989174002

**Email:** patriktarandek86@gmail.com

### **OBRAZOVANJE**

2012 – 2016 Tehnička škola Čakovec

2016 – 2019 Sveučilište u Zagrebu Metalurški fakultet – preddiplomski sveučilišni studij

2019 – 2021 Sveučilište u Zagrebu Metalurški fakultet – diplomski sveučilišni studij

### **ZANIMANJE**

Univ. bacc. ing. met.

### **RADNO ISKUSTVO**

1.02. – 1.03. 2019. Rohrwerk Maxhütte Sisak

Srpanj – rujan 2019. LTH Alucast Čakovec, srpanj – rujan 2020. LTH Alucast Čakovec, kolovoz – rujan 2020. LTH Alucast Čakovec,

### **VJEŠTINE**

Rad na računalu: Vrlo dobro poznavanje operacijskog sustava Windowse, rad u programskom paketu MS Office, AutoCAD, CATIA, AVL – Fire, ProCast.

### **ZNANSTVENO ISTRAŽIVAČKE AKTIVNOSTI**

**1.** HRZZ IP-2016-06-1270 „Istraživanja početka plastičnog toka metala kod hladne deformacije“- član projektnog tima u periodu od 2019 – 2020, voditelj: prof.dr.sc. Stoja Rešković

**2.** P. Tarandek “Hladno izvlačenje čeličnih cijevi“ 18th INTERNATIONAL FOUNDRYMEN CONFERENCE Coexistence of Materials Cience and Sustainable Technology in Economic Growth Sisak, May 15th -17th, 2019

**3.** P. Tarandek, Z. Zovko Brodarac, F. Kozina “Impact od modification and wall thickness on the propertis of AlSi12 alloy“ 19th INTERNATIONAL FOUNDRYMEN CONFERENCE Humans – Valuable Resource for Foundry Industry Development Split, May 13th -15th, 2020

**4.** 1. mjesto za izlaganje “Hladno izvlačenje čeličnih cijevi“ na 18th INTERNATIONAL FOUNDRYMEN CONFERENCE Coexistence of Materials Cience and Sustainable Technology in Economic Growth Sisak, May 15th -17th, 2019