

Utjecaj tehnološke obrade taline na razvoj mikrostrukture i mehaničkih svojstava AlSi12 legure

Tubić, Barbara

Master's thesis / Diplomski rad

2019

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:115:898439>

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

Download date / Datum preuzimanja: **2025-02-03**



Repository / Repozitorij:

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



SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
METALURŠKI FAKULTET

Barbara Tubić

DIPLOMSKI RAD

Sisak, rujan 2019.

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
METALURŠKI FAKULTET

Barbara Tubić

UTJECAJ TEHNOLOŠKE OBRADNE TALINE NA RAZVOJ
MIKROSTRUKTURE I MEHANIČKIH SVOJSTAVA ALSI12 LEGURE

DIPLOMSKI RAD

Mentor:

Izv. prof. dr .sc Zdenka Zovko Brodarac

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

Stručni voditelj iz tvrtke Dalekovod d. o. o.: Ivan Perković, dipl. ing.

Članovi povjerenstva za ocjenu i obranu diplomskog rada

Predsjednik: izv. prof. dr. sc. Natalija Dolić

Član: izv. prof. dr. sc. Zdenka Zovko Brodarac

Član: doc. dr. sc. Ivan Jandrić

Zamjenski član: prof. dr. sc. Stjepan Kožuh

Sisak, rujan 2019.

ZAHVALA

Posebno se zahvaljujem mentorici izv. prof. dr. sc. Zdenki Zovko Brodarac na potpori, motivaciji, trudu i pomoći tijekom izrade ovog rada, ali i tijekom cijelog studija.

Veliko hvala stručnom voditelju Franji Kozini, mag. ing. met. za svo vrijeme koje je posvetio ovom radu i proveo sa mnom dajući mi savjete kad god mi je bila potrebna pomoć.

Također se zahvaljujem stručnom voditelju iz tvrtke Dalekovod d. o. o. Ivanu Perkoviću, dipl. ing. koji je omogućio da ideja postane djelo te u konačnici ovaj diplomski rad.

Hvala doc. dr. sc. Ivanu Jandrliću, Tomislavu Rupčiću, mag. ing.met., Željku Grubišiću, mag. ing. met. te svima koji su na bilo koji način doprinijeli izradi ovog rada te provedbi eksperimenta i analize.

UTJECAJ TEHNOLOŠKE OBRADJE TALINE NA RAZVOJ MIKROSTRUKTURE I MEHANIČKIH SVOJSTAVA ALSI12 LEGURE

Mehanička svojstva aluminijskih legura ovisna su o mikrostrukturnim parametrima poput veličine i oblika zrna, udaljenosti između dendritnih grana, veličini i raspodjeli primarnih i sekundarnih faza i uključaka. Kontrola tih parametara ostvaruje se obradom taline te utjecajem na proces skrućivanja i hlađenja. Obrada taline provodi se s ciljem usitnjenja primarnog zrna aluminijske cijepljenjem, odnosno modifikacijom mehanizma rasta eutektika (α -Al + β -Si).

U ovom je radu ispitana AlSi12 legura za proizvodnju gravitacijski lijevanih zateznih stezaljki u tvrtki Dalekovod d.o.o. Cilj provedenog istraživanja bio je procijeniti utjecaj tehnološke obrade taline i debljine stijenke na razvoj mikrostrukture i mehanička svojstva AlSi12 legure gravitacijski lijevane u pješčani kalup i kokilu. Istraživanje je temeljeno na hipotezi da se odgovarajućom tehnološkom obradom taline može poboljšati metalurška kvaliteta taline te na taj način utjecati na razvoj i pojavu grešaka u mikrostrukтури. Modifikacija taline dodatkom sredstva na bazi natrija, odnosno stroncija, osigurala je izlučivanje eutektika (α -Al + β -Si) potpuno modificirane morfologije te smanjenje razlike u mikrostrukтури i mehaničkim svojstvima.

Ključne riječi: AlSi12 legura, cijepljenje, modifikacija, mikrostruktura, mehanička svojstva

THE INFLUENCE OF MELT PROCESSING ON MICROSTRUCTURE AND MECHANICAL PROPERTIES OF ALSI12 ALLOY

Mechanical properties of aluminum alloys depend on microstructural parameters such as grain size and shape, distance between dendritic arms, size and distribution of primary and secondary phases and inclusions. These parameters are controlled by melt processing and the influence on solidification and cooling process. The melt treatment is carried out by refining of primary aluminum grain by inoculation or by modification of the eutectic (α -Al + β -Si) growth mechanism.

This paper examines AlSi12 alloy for the production of gravity cast clamps in a company Dalekovod d. o. o. The aim of this study was to evaluate the influence of technological processing of melt and wall thickness on the development of microstructure and mechanical properties of AlSi12 alloy using gravity casting in sand mold and permanent mold. The research is based on the hypothesis that adequate technological processing of the melt can improve the metallurgical quality of the melt and thus influence the development and occurrence of defects in the microstructure. Modification of the melt with the addition of sodium or strontium-based agents provided complete modification of eutectic (α -Al + β -Si) morphology and reduced the difference in microstructure and mechanical properties.

Key words: AlSi12 alloy, inoculation, modification, microstructure, mechanical properties

SADRŽAJ
POPIS SLIKA
POPIS TABLICA

1. UVOD	1
2. TEORIJSKI DIO	3
2.1. ALUMINIJ I ALUMINIJSKE LEGURE	3
2.1.1. Svojstva i primjena aluminijskih legura	3
2.1.2. Podjela aluminijskih legura	3
2.1.3. Ljevačke legure	5
2.1.4. Al-Si legure	5
2.2. UTJECAJ LEGIRAJUĆIH ELEMENATA NA LJEVAČKE Al-Si LEGURE	6
2.2.1. Glavni legirajući elementi	7
2.2.1.1. Silicij	7
2.2.1.2. Magnezij	8
2.2.1.3. Bakar	9
2.2.2. Prateći legirajući elementi	9
2.2.2.1. Kositar	9
2.2.2.2. Nikal	10
2.2.3. Elementi koji utječu na razvoj mikrostrukture	10
2.2.3.1. Titan	10
2.2.3.2. Bor	10
2.2.3.3. Natrij	11
2.2.3.4. Stroncij	11
2.2.3.5. Berilij	12
2.2.3.6. Mangan	12
2.2.3.7. Krom	12
2.2.4. Nečistoće	13
2.2.4.1. Željezo	13
2.2.4.2. Cink	14
2.3. SKRUĆIVANJE ALUMINIJSKIH LEGURA	14
2.3.1. Termodinamika skrućivanja	15
2.3.2. Pothlađenje taline	16
2.3.3. Skrućivanje aluminijskih legura	18
2.3.4. Nukleacija	19
2.3.4.1. Homogena nukleacija	19
2.3.4.2. Heterogena nukleacija	20
2.3.5. Rast i skrućivanje kristalnih zrna	22
2.3.5.1. Stvaranje kristalnih zrna	23
2.3.5.2. Rast primarnog zrna aluminija	25
2.3.5.3. Čelijasto i čelijasto-dendritno skrućivanje	26
2.3.5.4. Dendritno skrućivanje	27
2.3.5.5. Eutektičko skrućivanje	29
2.3.5.6. Nukleacija i rast Al-Si eutektika	30
2.4. OBRADA TALINE	32
2.4.1. Otplinjavanje	32
2.4.2. Obrada taline pod troskom	34
2.4.3. Usitnjavanje zrna	35
2.4.3.1. Sredstva za usitnjavanje zrna	36

2.4.4. Modifikacija	38
2.4.4.1. Modifikacija eutektika brzim hlađenjem	38
2.4.4.2. Kemijska modifikacija eutektika	39
2.4.5. Greške koje se javljaju u odljevcima	40
3. EKSPERIMENTALNI DIO	42
3.1. Tehnološka obrada taline	43
3.2. Lijevanje	45
3.3. Kemijska analiza	46
3.4. Određivanje gustoće	46
3.5. Određivanje livljivosti	47
3.6. Mehanička ispitivanja	47
3.7. Thermo-Calc programski paket	49
3.8. Metalografska analiza	49
3.8.1. Priprema uzoraka	50
3.8.2. Mikrostrukturna ispitivanja	52
4. REZULTATI I DISKUSIJA	53
4.1. Rezultati analize kemijskog sastava	53
4.2. Rezultati određivanja gustoće	54
4.3. Rezultati određivanja livljivosti	55
4.4. Rezultati jednostavne toplinske analize	55
4.5. Rezultati proračuna ravnotežnog skrućivanja uz pomoć Thermo-Calc programskog paketa	56
4.6. Rezultati metalografske analize	58
4.7. Rezultati mehaničkih ispitivanja	72
5. ZAKLJUČAK	79
6. LITERATURA	81
Životopis	84

POPIS SLIKA

- Slika 1. Podjela aluminijskih legura prema načinu prerade [6]
- Slika 2. Podjela aluminijskih legura prema sadržaju legirajućih elemenata i mogućnostima toplinske obrade [7]
- Slika 3. Aluminijski kut Al-Si dijagrama faza [12]
- Slika 4. Binarni Al-Si fazni dijagram s prikazom mikrostrukture nekih legura pri sobnoj temperaturi [17]
- Slika 5. Mg_2Si u mikrostrukтури nadeutektičke Al-Si legure [21]
- Slika 6. Mikrostruktura AlCu legure s udjelom bakra od 4% [23]
- Slika 7. Aluminijev borid AlB_2 [27]
- Slika 8. a) Nemodificirana struktura legure AlSi (13 % Si) 1- Metalna osnova α -Al, 2- Primarni α -Al+ β -Si, 3- Modificirani α -Al + β -Si, b) Modificirana struktura legure AlSi (13% Si+0,01% Na), 4- Metalna osnova α -Al, 5- Modificirani α -Al+ β -Si [28]
- Slika 9. Metalografske snimke mikrostrukture legure AlSi (10 %Si+0.1% Fe)prije (a, b) i nakon (c,d) modifikacije sa 200 ppm stroncija [30]
- Slika 10. Metalografske snimke morfologijeuobičajenih intermetalnih spojeva bogatih željezom u leguri $Al_5Si_1Cu_0.5Mg-(Fe)$: a) β - Al_5FeSi igličasti; b) kinesko pismo α - Al_8Fe_2Si ; c) π - $Al_8FeMg_3Si_6$ faza koja raste iz β - Al_5FeSi ; d) π - $Al_8FeMg_3Si_6$ [35]
- Slika 11. Krivulje hlađenja: a) Krivulja hlađenja za čisti metal b) Krivulja hlađenja za leguru [38]
- Slika 12. Shematski prikaz pravilnog rasporeda dugog i kratkog doseg: a) Pravilni raspored dugog doseg b) Pravilni raspored kratkog doseg [38]
- Slika 13. Dijagram ovisnosti promjene slobodne energije o temperaturi [38]
- Slika 14. Shematski prikaz ćelijastog skrućivanja metala [39]
- Slika 15. Promjena slobodne energije prilikom nastajanja nukleusa radijusa r [40]
- Slika 16. Heterogena nukleacija klice u obliku odsječka kugle [40]
- Slika 17. Shematski prikaz slobodnih Gibbs-ovih energija homogene i heterogene nukleacije [40]
- Slika 18. Heterogena nukleacija u šupljini kalupa a) početak rasta nukleusa u gornjoj i donjoj šupljini, b) normalan rast nukleusa u donjoj i ograničen rast u gornjoj šupljini [40]
- Slika 19. Modeli granične površine talina/krutina: a) difuzijska granica, b) atomska ravna granica [41]
- Slika 20. Vrste kristalnih ravnina slaganja: a) gusto, b) manje gusto [41]
- Slika 21. Temperaturna inverzija na granici talina/krutina tijekom skrućivanja [41]
- Slika 22. Metalografska snimka dendrita s primarnim, sekundarnim i tercijarnim granama sminljena pretražnim elektronskim mikroskopom [42]
- Slika 23. Shematski prikaz smjera dendritnog rasta [41]
- Slika 24. Shematski prikaz nastajanja a) primarnih, b) sekundarnih dendritnih grana
- Slika 25. Shematski prikaz razvoja dendritne strukture: a) nastanak nukleusa, b) rast kristala, c) završeno skrućivanje [43]
- Slika 26. Struktura zrna aluminijske legure: a) metalografski, b) shematski prikaz [44]
- Slika 27. Shematski prikaz prijelaza početnog ravnog fronta u ćelijaste strukture [38]
- Slika 28. Konstitucijsko pothlađenje [41]
- Slika 29. Dendritni rast [41]
- Slika 30. Shematski prikaz a) pravilnog lamelnog eutektika, b) nepravilnog eutektika [13]
- Slika 31. Shematski prikaz vrsti nestabilnosti eutektičke granice a) nestabilnost unutar jedne faze, b) nestabilnost unutar obje faze [14]
- Slika 32. Dijagram povezanih zona Al-Si legura te prikaz razvoja mikrostrukture: C) igličasti β -Si B) zona povezanog rasta D) vlaknasti β -Si F) heksagonalne pločice Si [13]

Slika 33. Shematski prikaz nastajanja eutektika prema postojećim mehanizmima: a) eutektik nastao prema mehanizmu 1), b) eutektik nastao prema mehanizmu 2) [45]

Slika 34. Ovisnost topivosti vodika u aluminiju o temperaturi [47]

Slika 35. Otplinjavanje argonom (5.2.2019. Dalekovod d.o.o.)

Slika 36. Djelovanje sredstva za utroskivanje: a) potpuna zaštita taline od utjecaja atmosfere, b) početak reakcije kloridnih komponenti iz troske s oksidom Al_2O_3 , c) reakcija troske s oksidnim slojem, d) miješanje taline s troskom [49]

Slika 37. Strukturne zone u odljevku sa i bez usitnjenja zrna a) zamrznuta zrna i stubičasta izdužena zrna b) zamrznuta zrna uz stjenke kalupa, stubičasta izdužena zrna i ravnoosna zrna u središtu odljevka c) ravnoosna zrna po cijelom presjeku odljevka [50]

Slika 38. Shematski prikaz ovisnosti veličine zrna o vremenu zadržavanja i naknadnog miješanja [51]

Slika 39. Morfologija silicijske faze u pri različitim brzinama skrućivanja: a) $308\mu\text{m/s}$, b) $505\mu\text{m/s}$ i c) $807\mu\text{m/s}$ [51]

Slika 40. Morfologija eutektika kao funkcija brzine rasta a) $10\mu\text{m/s}$, b) $45\mu\text{m/s}$ i c) $150\mu\text{m/s}$ [52]:

Slika 41. Kemijska modifikacija mehanizmom dvojnikanja inducirano nečistoćama [54]

Slika 42. Mikrostruktura AlSi podeutektičke legure a) pločasti β -Si u nemodificiranoj leguri b) vlaknasti β -Si u leguri modificiranoj stroncijem [54]

Slika 43. Greške u odljencima: a) plinska poroznost [55] b) lunkeri [56] c) pukotina u odljevku [57] d) uključak oksidne kožice [58]

Slika 44. Peć za: a) taljenje s FDU- uređajem, b) peć za održavanje temperature

Slika 45. a) Lijevanje u kokilu za spiralnu probu b) kokila za ASTM probu c) pješčani kalup za stepenastu probu d) kokila za gravitacijski lijevanu zateznu stezaljku

Slika 46. Uređaj za određivanje indeksa gustoće taline

Slika 47. Spiralna proba za određivanje livljivosti

Slika 48. Prikaz uzorkovanja za mehanička ispitivanja iz: a) ASTM probe, b) Stepenaste probe

Slika 49. Uzorak za mehanička ispitivanja nakon kidanja

Slika 50. Mjesto uorkovanja za metalografsku analizu: a) iz odljevka, b) za makrostrukturu i mikrostrukturu

Slika 51. Rezalica sa sustavom za hlađenje emulzijom

Slika 52. Uređaj za vruće ulaganje uzoraka SimpliMet 1000

Slika 53. Uređaj za brušenje i poliranje Vector LC

Slika 54. Uzorci za metalografsku analizu

Slika 55. Svjetlosni mikroskop Olympus GX51

Slika 56. Pretražni elektronski mikroskop Tescan VEGA LSH

Slika 57. Fotografije uzoraka zatezne stezaljke u :a) fino brušenom, b) nagriženom stanju

Slika 58. Makrostruktura uzoraka zatezne stezaljke pri povećanju od 15 X: a) O 1, b) O 2, c) O 3, d) O 4

Slika 59. Mikrostruktura odljevaka zatezne stezaljke O 1 pri povećanju a) 50X, b) 200X, O 2 pri povećanju c) 50X, d) 200X, O 3 pri povećanju e) 50X, f) 200X, O 4 pri povećanju g) 50X, h) 200X

Slika 60. Makrostruktura uzoraka MFP i MFE za lonce 2, 3 i 4

Slika 61. Mikrostruktura uzoraka MFP i MFE za lonce 2, 3 i 4 pri povećanju od 200 X

Slika 62. Makrostruktura i mikrostruktura stepenaste probe lonca 1

Slika 63. Makrostruktura i mikrostruktura stepenaste probe lonca 2

Slika 64. Makrostruktura i mikrostruktura stepenaste probe lonca 3

Slika 65. Makrostruktura i mikrostruktura stepenaste probe lonca 4

Slika 66. Mikrostruktura uzoraka stepenastih proba pri povećanju od 500 X: a) S34, b) S 43

Slika 67. Rezultati SEM i EDS analize: a) u točki, b) mapiranjem

Slika 68. SEI morfologije eutektičkog β -Si nakon kaustičnog kemijskog nagrizanja

Slika 69. Rezultati fraktografske analize uzorka iz lonca 1: a) prijelomna površina pri povećanju od 40 X, b) Detalj za analizu mapiranjem, 2000 X, c) rezultati analize mapiranjem za Al i Si

Slika 70. Prijelomna površina uzorka iz lonca 2 pri povećanju od 50 X

Slika 71. Fraktografska analiza uzorka iz lonca 2 u području: a) poroznosti uslijed stezanja pri skrućivanju, b) eutektika (α -Al + β -Si)

Slika 72. Rezultati fraktografske analize uzorka iz lonca 3: a) prijelomna površina pri povećanju od 36 X, b) Detalj za analizu mapiranjem, 1000 X te rezultati analize mapiranjem za Al i Si

Slika 73. Rezultati fraktografske analize uzorka iz lonca 4: a) prijelomna površina pri povećanju od 36 X, b) Detalj za analizu mapiranjem, 1000 X te rezultati analize mapiranjem za Al i Si

POPIS TABLICA

Tablica 1. Pregled svojstava aluminijskih legura [5]

Tablica 2. Prikaz predznaka aluminijskih legura prema porijeklu sukladno Europskoj normi EN 573-3 [8]

Tablica 3. Prikaz tehnološke obrade sintetiziranih talina

Tablica 4. Prikaz oznaka uzoraka za mehanička ispitivanja

Tablica 5. Analiza kemijskog sastava uzoraka iz peći za taljenje

Tablica 6. Analiza kemijskog sastava uzoraka iz peći za održavanje temperature

Tablica 7. Rezultati određivanja gustoće

Tablica 8. Rezultati određivanja livljivosti.

Tablica 9. Rezultati toplinske analize za odljevke zatezne stezaljke

Tablica 10. Rezultati toplinske analize za odljevke ASTM probe

Tablica 11. Rezultati jednostavne toplinske analize za odljevke stepenaste probe

Tablica 12. Reakcije ravnotežnog skrućivanja za taline modificirane Na

Tablica 13. Reakcije ravnotežnog skrućivanja za taline modificirane Sr

Tablica 14. Rezultati mjerenja SDAS za odljevke zatezne stezaljke

Tablica 15. Rezultati mjerenja SDAS za odljevke ASTM probe

Tablica 16. Rezultati mjerenja SDAS za odljevke stepenaste probe

Tablica 17. Mehanička svojstva odljevaka zatezne stezaljke

Tablica 18. Mehanička svojstva odljevaka ASTM probe

Tablica 19. Mehanička svojstva stepenaste probe

Tablica 20. Rezultati mjerenja mikrotvrdoće

1. UVOD

Povoljna kemijska i mehanička svojstva aluminijskih legura zaslužna su za sve značajniju primjenu tih materijala u suvremenoj industrijskoj proizvodnji. Sve važnija je uloga aluminijskih legura u transportnoj, avionskoj i automobilskoj industriji te brodogradnji. Razlog tome je mala masa i gustoća koja pridonosi uštedama u potrošnji goriva, a samim tim i smanjenju emisije štetnih plinova. Aluminij je nemagnetičan i neotrovan metal te se osim u transportnoj industriji primjenjuje i u prehrambenoj i kemijskoj industriji za različitu ambalažu, limenke, kuhinjske aparate, cjevovode, spremnike i posude. U građevinskoj se industriji od aluminijskih legura proizvode limovi, okviri, fasade, a u elektrotehnici vodiči i konstrukcijski elementi dalekovoda. Karakteristična svojstva aluminijskih legura su dobra obradivost plastičnom deformacijom u toplom i hladnom stanju, dobra električna i toplinska vodljivost te zadovoljavajuća vlačna čvrstoća. Brzom reakcijom s kisikom iz zraka, aluminij se prekriva zaštitnim oksidnim slojem, što rezultira visokom korozivnom otpornošću [1].

U zemljinoj kori aluminij je treći po redu element prema rasprostranjenosti nakon kisika i silicija (ima ga oko 8 %) no ne nalazi se u čistom stanju zbog svoje reaktivnosti. Iz aluminijskih ruda boksita ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2 \cdot \text{TiO}_2$), aluminij se dobiva Bayerovim postupkom koji je danas komercijalno jedini proces dobivanja elektrolitički čistog aluminijskog. Proces proizvodnje primarnog aluminijskog složen je i skup te zahtjeva veliku potrošnju električne energije, ali ga je moguće gotovo potpuno reciklirati. Budući da se primarni aluminij dobiva Hall-Heraultovim procesom, koji je proces elektrokemijske redukcije glinice (Al_2O_3), za ovakvo dobivanje aluminijskog potrebne su velike količine električne energije. Stoga se recikliranjem aluminijskog otpada troši samo oko 6 % od ukupne energije potrebne za dobivanje primarnog aluminijskog [2, 3]. Svjetski prosjek potrošnje električne energije za dobivanje primarnog aluminijskog je oko 15000 kWh/t Al, a potražnja za aluminijem raste iz godine u godinu. Najveći proizvođač primarnog aluminijskog u svijetu je Kina s oko 31,6 mil. t što je gotovo 50 % od ukupne svjetske proizvodnje koja je u 2016. godini iznosila 58,9 mil. t [1, 3].

Svojstva aluminijskih obrnuto su proporcionalna njegovoj čistoći, osobito čvrstoća koja u pravilu raste s povećanjem udjela pojedinih legirajućih elemenata. Prema načinu prerade aluminijske legure dijele se na ljevačke i gnječive, pri čemu je sadržaj legirajućih elemenata u gnječivim legurama znatno niži (do 6%) u odnosu na ljevačke legure [4].

Legirajući elementi odabiru se ovisno o učinku i namjeni određene legure te se dijele na glavne i sporedne legirajuće elemente, modifikatore mikrostrukture i nečistoće [2]. Glavnim legirajućim elementima općenito se smatraju silicij (Si), bakar (Cu) i magnezij (Mg) koji imaju značajan utjecaj na livljivost, čvrstoću, strojnu i toplinsku obradivost odljevaka te kvalitetu konačnog proizvoda. Elementi čiji dodatak utječe na razvoj mikrostrukture legure nazivaju se sredstvima za obradu taline, a neki od njih su titan (Ti), bor (B), stroncij (Sr), natrij (Na), berilij (Be), mangan (Mn) i krom (Cr). Željezo (Fe) i cink (Zn) smatraju se nečistoćama.

Pred ljevačkom industrijom danas je velik izazov pronalaženja ekonomski prihvatljivih metoda proizvodnje odljevaka visoke kvalitete koji zadovoljavaju stroge zahtjeve. Stoga se konstantno istražuju različite tehnologije lijevanja i obrade taline cijepljenjem i modifikacijom da bi se postigla optimalna mikrostruktura te u što je moguće većoj mjeri

smanjio broj grešaka u odljevku uzimajući u obzir svojstva upotrebljavane legure, kvalitetu polazne taline i procesne parametre lijevanja [1].

2. TEORIJSKI DIO

2.1. ALUMINIJ I ALUMINIJSKE LEGURE

2.1.1. Svojstva i primjena aluminijskih legura

Aluminij je u prirodi zbog velikog afiniteta prema kisiku prisutan isključivo u obliku mineralnih spojeva, najčešće alumosilikata. Proces proizvodnje aluminija razvijen je prije tek nešto više od jednog stoljeća, ali je već sada najzastupljeniji metalni materijal u svjetskoj proizvodnji nakon čelika [2]. Karakteristična svojstva aluminija su njegova mala masa, dobra toplinska i električna provodnost, dobra plastičnost, visoka čvrstoća i otpornost na koroziju. Pregled svojstava aluminija dan je tablicom 1 [5].

Tablica 1. Pregled svojstava aluminija [5]

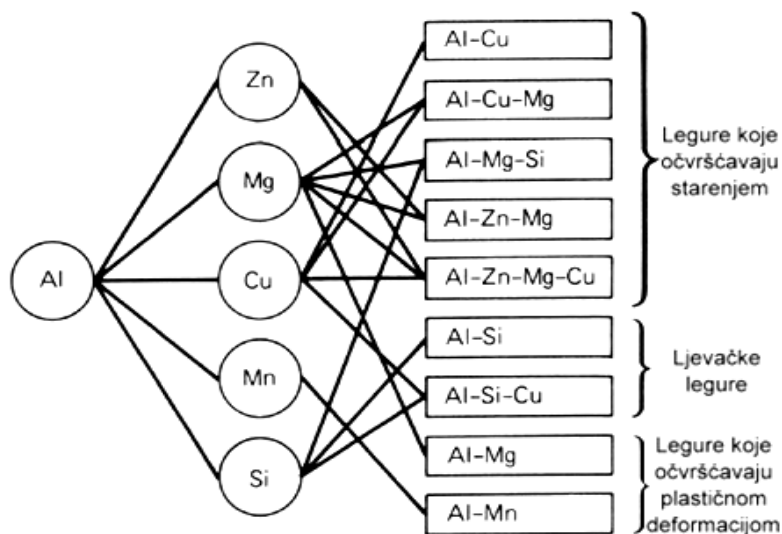
Specifična masa	2,7 kg/dm ³
Atomska težina	26,98
Redni broj	13
Električna provodljivost	34,8-38 Sm/mm ²
Temperaturni koeficijent istezanja	24x10 ⁻⁶ 1/K
Talište	660 °C
Vrelište	2470 °C
Toplinska vodljivost	209,3 W/Km ¹
Latentna toplina taljenja	396 kW/kg
Temperaturni koeficijent otpora	4,2x10 ⁻³ 1/K

Najvažnija ruda aluminija je boksit i danas se uglavnom iz njega proizvodi glinica Bayerovim postupkom. Boksit je višekomponentna sirovina s udjelom glinice (Al₂O₃) od 40 do 60 %. Uz minerale aluminija, boksit često sadrži i primjese Fe, Si i Ti te mnoge nečistoće. U boksitima se aluminij pojavljuje u obliku aluminijevog hidroksida kao što su gipsit (Al₂(OH)₃), bemit (AlO(OH)) i dijaspor(HAlO₂) [2].

Dodatkom legirajućih elemenata aluminiju se poboljšavaju svojstva poput livljivosti, plastične deformacije, mehaničkih i tehnoloških svojstava te otpornosti na koroziju i kemijske utjecaje [4]. Zbog niskog omjera gustoće i mase imaju dobra mehanička svojstva koja im daju prednost kod proizvodnje lakih komponenata izloženih naprezanju.

2.1.2. Podjela aluminijskih legura

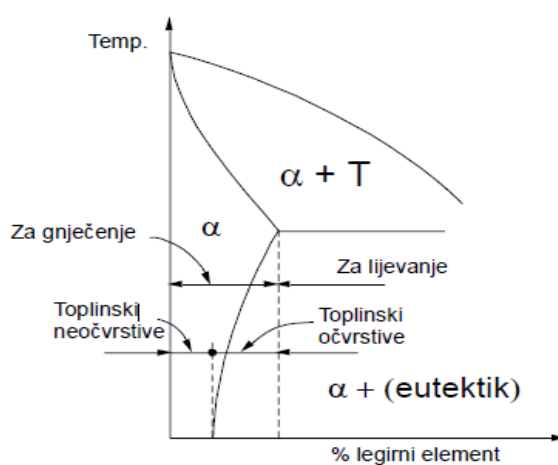
Podjela aluminijskih legura može biti različita ovisno o kemijskom sastavu, načinu prerade i izrade proizvoda ili prema načinima i mogućnostima toplinske obrade. Jedna od osnovnih podjela je prema načinu prerade i to na ljevačke i gnječive legure aluminija. Gnječive legure dijele se prema mogućnosti naknadne toplinske obrade na one koje očvršćuju starenjem i one koje očvršćuju plastičnom deformacijom [4, 6]. Podjela aluminijskih legura prema načinu prerade prikazana je na slici 1.



Slika 1. Podjela aluminijских legura prema načinu prerade [6]

Razlika između ljevačkih i gnječivih legura očituje se prvenstveno u tome što se kod ljevačkih legura gotov proizvod dobiva lijevanjem. Od gnječivih se legura iz lijevanih poluproizvoda raznim postupcima tople i hladne prerade dobivaju gotovi proizvodi poput limova, traka, žica, cijevi i profila. Gnječive se legure od ljevačkih također razlikuju i prema sadržaju legirajućih elemenata [3, 4]. U gnječivim legurama sadržaj legirajućih elemenata ne prelazi 6 %, dok su kod ljevačkih legura ti udjeli znatno viši (slika 2).

Kako je prikazano na slici 2, maksimalna topljivost legirajućih elemenata u aluminiju pri višim temperaturama ujedno je i granica prema kojoj se legure dijele na ljevačke i gnječive. Prema tome, sadržaj legirajućih elemenata u gnječivim legurama, niži je od onog kod ljevačkih legura. Teorijska granica među toplinski očvrstivim i toplinski neočvrstivim legurama aluminija ujedno je i granica topljivosti legirajućih elemenata odnosno intermetalnih spojeva u aluminiju pri sobnoj temperaturi. Toplinski neočvrstive legure se nalaze u homogenom području, a toplinski očvrstive u heterogenom području faznog dijagrama [3].



Slika 2. Podjela aluminijских legura prema sadržaju legirajućih elemenata i mogućnostima toplinske obrade [7]

Aluminij i njegove legure razlikuju se po svome porijeklu, kemijskom sastavu i metalurškom stanju, što se uzima u obzir tijekom njihova označavanja [8]. Sustav označavanja Europskim normama omogućuje da svaka legura i svaki proizvod izrađen od pojedine legure ima jedinstvenu i jednoznačnu oznaku. Oznaka svake aluminijske legure prema europskoj normi sastoji se od 4 slova gdje su prva tri slova EN A što je skraćunica za europsku normu za aluminij (*engl. Euro Norm Aluminum*), a četvrto slovo oznaka je porijekla aluminijske legure. Ovakva oznaka od 4 slova naziva se predznakom, a nakon nje slijedi skupina brojeva koja se odnosi na kemijski sastav, a od predznaka se odvaja crticom. Tablicom 2 dan je pregled oznaka aluminija i njegovih legura prema porijeklu [8].

Tablica 2. Prikaz predznaka aluminijskih legura prema porijeklu sukladno Europskoj normi EN 573-3 [8]

Grupa	Naziv	Predznak
Čisti aluminij	Rein metall	EN AR
Aluminij za pretaljivanje	Block metall	EN AB
Predlegura	Master alloy	EN AM
Legure za lijevanje	Casting alloy	EN AC
Legure za gnječenje	Wrought alloy	EN AW

Legurama za gnječenje oznake su propisane normom EN 573-3 i kako je rečeno, sastoje se od 4 slova koja čine predznak iza kojih slijedi skupina od 4 broja koja označavaju kemijski sastav. Ljevačke legure označavaju se peteroznamenkastim brojem sukladno normi EN 1706 [9].

2.1.3. Ljevačke legure

Visoka potražnja aluminijskih ljevačkih legura rezultat je njihove izvrsne livljivosti u odnosu na ostale legure u ljevačkoj industriji. Karakterizira ih i dobra tečljivost tj. sposobnost popunjavanja tankih presjeka kalupne šupljine, niska temperatura taljenja u odnosu na druge materijale, osobito one na bazi željeza. Bitan ekonomski čimbenik svakako je kratak ciklus lijevanja zbog brzog prijenosa energije s taline na kalup, kemijska stabilnost ljevačkih legura, dobra kvaliteta površine odljevaka i kod većine legura neosjetljivost na vruće pukotine [4].

Tehnologije lijevanja koje se mogu primijeniti za aluminijske ljevačke legure su: tlačno lijevanje, lijevanje u trajne kalupe, lijevanje u pijesak (uključujući suhu i svježu kalupnu mješavinu), lijevanje pod vakuumom, centrifugalni, precizni lijev te u novije vrijeme i suvremeni postupci poput lijevanja u polučvrstom stanju (semi-solid postupci) kao npr. *Squeeze casting*, *Thixoforming*, *New Rheocasting* [6].

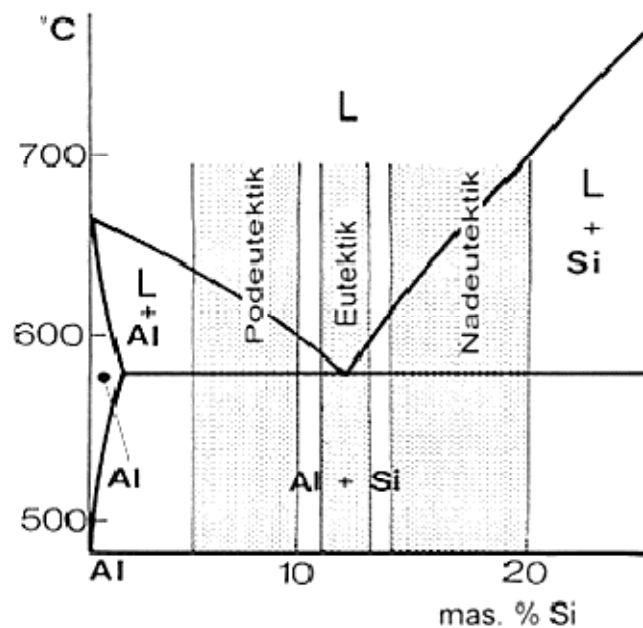
Prilikom odabira legure za lijevanje u obzir se uzimaju zahtjevana svojstva odljevka, jednostavnost tehnologije lijevanja i troškovi dobivanja gotovog proizvoda. Kada je riječ o svojstvima odljevka, nužno je poznavati mehaničke zahtjeve i fizikalna svojstva te cijenu materijala, uvjete primjene gotovog proizvoda poput minimalne i maksimalne temperature primjene, otpornost na UV zračenje, korozijski utjecaj okoliša u kojem se primjenjuje i toksičnost usred eventualnih reakcija s okolinom [10].

2.1.4. Legure Al-Si

Za lijevanje se najčešće koriste Al-Si legure budući da imaju izvanrednu livljivost, što omogućava izradu odljevaka složene geometrije, ispunjavaju visoke zahtjeve na mehanička

svojstva, a imaju i dobru korozivsku otpornost i sposobnost zavarivanja [8]. U komercijalne legure ubrajaju se podeutektici i nadeutektici sa sadržajem silicija sve do oko 20 %. U ovisnosti o postupku lijevanja moguće je odrediti optimalno područje koncentracija Si. Konvencionalno, za postupke s malom brzinom hlađenja, poput lijevanja u jednokratne kalupe, raspon sadržaja silicija iznosi 5 - 7 %, za trajne kalupe 7 - 9 %, a za tlačno lijevanje 8 - 12 % Si. Za pojedinu tehnologiju lijevanja, udjeli silicija temelje se na odnosu između brzine hlađenja, tečljivosti i utjecaja udjela eutektika na sposobnost napajanja. Dodatak silicija općenito poboljšava svojstva tečljivosti i napajanja te otpornosti na tople pukotine, a utječe i na smanjenje specifične mase i koeficijenta toplinske ekspanzije [1, 3, 11].

Slikom 3 prikazan je aluminijski kut binarnog Al-Si faznog dijagrama.



Slika 3. Aluminijski kut Al-Si dijagrama faza [12]

Talište čistog aluminijsa je pri temperaturi od 660 °C, a silicija pri temperaturi od 1414 °C. Eutektička reakcija je pojava kod koje iz taline nastaju dvije krute faze i u binarnom Al-Si sustavu se odvija na temperaturi od 576 +/- 1 °C kada je udio silicija od 12,6 +/- 0,1 %. Kako je prikazano slikom 3, legure aluminijsa u ovisnosti o sadržaju silicija u leguri dijele se na podeutektičke (4 - 7 mas. % Si), eutektičke (10 - 13 mas. % Si) i nadeutektičke (18 - 24 mas. % Si). Eutektički sastav moguće je postići i kod talina neeutektičkih sastava utjecajem na brzinu hlađenja. Binarni dijagram Al-Si sustava je jednostavan i moguće je iz njega jasno uočiti da se struktura podeutektičke legure sastoji od α -Al i eutektika (α -Al + β -Si), eutektička legura se sastoji samo od eutektika (α -Al + β -Si), a nadeutektička legura sastoji se od β -Si i (α -Al + β -Si). α -Al je kristal mješavac aluminijsa. Maksimalna topljivost silicija u rešetci aluminijsa je 1,65 % pri temperaturi 576 °C. β -Si je čista faza silicija jer je topivost aluminijsa u siliciju zanemarivo mala. Eutektik (α -Al + β -Si) nastaje iz taline pri eutektičkoj temperaturi od 577 °C i kada je sadržaj silicija oko 12,6 % [3, 13, 14].

2.2. UTJECAJ LEGIRAJUĆIH ELEMENATA NA LJEVAČKE Al-Si LEGURE

Visoka cijena primarnog aluminijsa kao sirovine razlog je što se kao uložak za lijevanje aluminijskih legura koriste i primarne i sekundarne sirovine. Sekundarne su sirovine u sve

većoj upotrebi zbog znatno niže cijene premda je udio nečistoća u njima povišen u odnosu na primarnu sirovinu. Pretaljivanjem aluminijskog otpada dobivaju se sekundarne legure različitog kemijskog sastava. Te legure imaju veće tolerancije na sadržaj nečistoća nego primarne legure. U kemijskom sastavu aluminijskih legura prisutan je određen sadržaj legirajućih elemenata prema sljedećem redoslijedu: Si, Fe, Cu, Mn, Mg, Cr, Ni, Zn, Pb, Ti i ostali [3, 10, 15, 16].

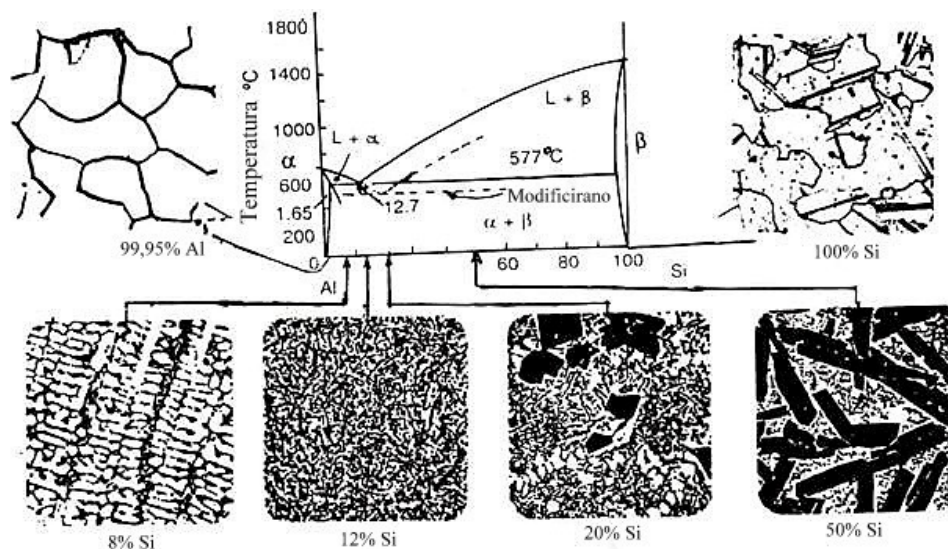
Elementi Fe i Zn se u mikrostrukturi aluminijskih legura smatraju nečistoćama zbog stvaranja intermetalnih spojeva koji mogu narušavati mehanička svojstva, osobito duktilnost. Nečistoće se izlučuju na granicama zrna što rezultira nehomogenošću kemijskog sastava i strukture odljevka [1, 3]. Prije lijevanja kemijski sastav se podešava dodatkom Mn, Co, Cr, Ni, V, Mo i Be, koji imaju visok afinitet prema Fe i pritom stvaraju morfološki povoljnije spojeve i faze. Elementi poput Ti i B dodaju se u talinu prije lijevanja kako bi djelovali na usitnjavanje zrna α -Al, dok se Na i Sr dodaju u talinu s ciljem modifikacije eutektika (α -Al + β -Si) [3].

2.2.1. Glavni legirajući elementi

Glavnim legirajućim elementima za aluminijske legure sa silicijem smatraju se Si, Cu i Mg.

2.2.1.1. Silicij

Silicij je glavni legirajući element za Al-Si legure, a u ovisnosti o njegovoj koncentraciji, legure dijelimo na podeutektičke, eutektičke i nadeutektičke kako je bilo prikazano u poglavlju 2.1.4. Ovisno o kojoj se od navedenih legura radi, mijenja se i mikrostruktura, (slika 4).



Slika 4. Binarni Al-Si fazni dijagram s prikazom mikrostrukture nekih legura pri sobnoj temperaturi [17]

Podeutektička legura u svojoj mikrostrukturi sadrži primarno izlučeni α -Al i eutektik (α -Al+ β -Si). Mikrostruktura eutektičke legure sastoji se od čistog eutektika (α -Al + β -Si), dok se mikrostruktura nadeutektičke legure sastoji od primarno izlučenog β -Si i eutektika (α -Al + β -Si). Eutektički sastav legure aluminija i silicija postiže se eutektičkom reakcijom kod sadržaja silicija 12,6 % Si pri temperaturi od 577 °C, kako je vidljivo iz faznog dijagrama prikazanog na slici 4. Aluminij se izlučuje kao plošno centrirani kubični kristal u kojem je maksimalna

topljivost silicija $1,5 \pm 0,1$ at. % pri eutektičkoj temperaturi te se smanjuje do 0,05 at. % pri 300 °C. Aluminij ima maksimalnu topljivost u siliciju od $0,016 \pm 0,003$ at. % pri 1190 °C. Topljivost silicija u aluminiju izrazito se povećava brzim hlađenjem taline [3, 18].

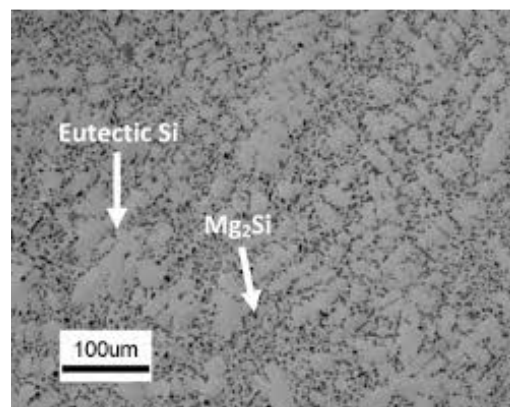
Silicij kao glavni legirajući element poboljšava livljivost taline, smanjuje poroznost uslijed stezanja pri skrućivanju, povećava čvrstoću, osobito uz dodatak bakra i/ili magnezija. Legure Al-Si imaju povećanu otpornost na trošenje i toplinski umor, manju toplinsku ekspanziju i duktilnost te povećanu tvrdoću u odnosu na primarni aluminij. Budući da je silicij inertan u većini korozivnih medija ne narušava korozivsku otpornost aluminijske legure [18].

2.2.1.2. Magnezij

Magnezij je glavni legirajući element aluminijskih legura koji je odgovoran za postizanje čvrstoće i tvrdoće u Al-Si legura za toplinsku obradu. Maksimalna topljivost magnezija u aluminiju u krutom stanju iznosi 17,4 mas. % što daje širok raspon kemijskih sastava rezultirajući različitim fizikalnim i kemijskim svojstvima. Binarne Al-Mg legure postižu visoku čvrstoću i žilavost, ali su teže livljive, imaju veću viskoznost od Al-Si legura i sklone su pojavi poroznosti i zarobljavanju uključaka troske zbog visokog afiniteta Mg prema kisiku. Zbog toga Al-Mg legure zahtijevaju veća pojila, bolju kontrolu temperaturnog gradijenta i složeniji uljevni sustav. Al-Mg legure se koriste tamo gdje se traži manja masa, sjajna završna površina, visoka korozivna otpornost i kombinacija visoke čvrstoće i duktilnosti [3, 19, 20].

Općenito se magnezij koristi u složenijim Al-Si legurama s dodatkom koji ne prelazi 0,5 % u kombinaciji s Cu, Ni i drugim elementima za poboljšanje čvrstoće. Faza zaslužna za povećanje čvrstoće Mg_2Si posjeduje ograničenu topljivost magnezija od 0,70 mas. % Mg, nakon čega nema daljnjeg očvršćivanja ni omekšavanja metalne osnove, a u Al-Si grupi najbolju čvrstoću imaju spojevi s 0,07 do 0,4 % mas. Mg [20].

Silumini su najpoznatije lijevačke legure u kojima se sadržaj silicija kao glavnog legirajućeg elementa kreće od 6 do 13 % uz dodatak magnezija od 0,2 do 0,5 % [3]. Ovakvom kombinacijom nastaje Mg_2Si faza kojom se povećava čvrstoća legure, a prikazana je u mikrostrukturi na slici 5.



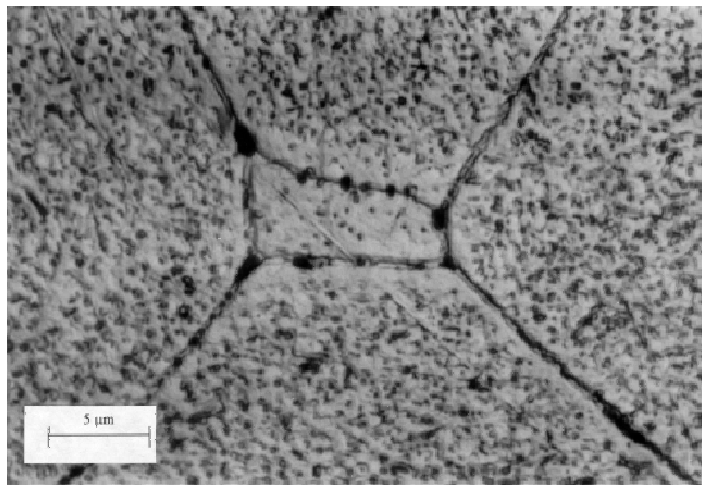
Slika 5. Faza Mg_2Si u mikrostrukturi nadeutektičke Al-Si legure [21]

Čvrstoća silumina nije visoka jer se u njima poslije lijevanja nalazi relativno gruba lamelarna struktura eutektičkog silicija. Silumini se vrlo dobro oblikuju lijevanjem, dobro se zavaruju i posjeduju dobru otpornost na koroziju [3, 19, 20].

2.2.1.3. Bakar

Legure aluminija s bakrom koje su se prve koristile sadržavale su od 4 do 10 % bakra i ubrajale se u najčvršće aluminijske legure. Značajan utjecaj bakra odnosi se na poboljšanje čvrstoće i tvrdoće u lijevanom, ali i u toplinski obrađenom stanju [3, 22].

Za toplinsku su obradu pogodnije legure s masenim udjelom bakra od 4 do 6 % budući da on utječe na smanjenje livljivosti i otpornosti na tople pukotine. Bakar se u aluminijskim legurama može naći otopljen u metalnoj osnovi ili izlučen u obliku intermetalnih faza poput CuAl_2 . Toplinskom obradom ovih legura provodi se umjetno starenje, odnosno očvršćivanje precipitacijom. Unutar zrna ostvaruje se ravnomjerna raspodjela precipitata CuAl_2 dok je njihovo izlučivanje po granicama zrna pokazatelj heterogene nukleacije (slika 6) [3, 22].



Slika 6. Mikrostruktura Al-Cu legure s udjelom bakra od 4 % [23]

Bakar negativno utječe na korozivnu otpornost aluminijskih legura, prvenstveno jer povećava osjetljivost na napetosnu koroziju. Povećanjem tvrdoće metalne osnove, Cu poboljšava strojnu obradivost legure [22].

Durali su legure aluminija i bakra s dodatkom magnezija od oko 1,5 % te nikla s dodatkom do 2%. Ova skupina legura doseže vrijednosti mehaničkih svojstava ekvivalentne onima za ugljične čelike zbog čega se masovno upotrebljavaju za izradu mehanički opterećenih komponenata u avionskoj i vojnoj industriji. Zavarljivost durala je loša, a korozivna otpornost im je relativno niska zbog čega se često prevlače čistim aluminijem koji služi za korozivnu zaštitu [3, 22].

2.2.2. Prateći legirajući elementi

2.2.2.1. Kositar

Kositar se uz olovo, bizmut i kadmij ubraja u niskotaljive elemente koji su u aluminijskim legurama prisutni u tragovima (izraženi su u ppm), najčešće u Al-Si-Cu legurama. Tijekom skrućivanja, Sn se uglavnom izlučuje u obliku intermetalnih spojeva s drugim prisutnim elementima, poput Cu, ili u obliku čestica β -Sn koje segregiraju po granicama zrna. Koeficijent difuzije kositra u aluminiju vrlo je visok zbog čega stvara zone plinske poroznosti u Al-Cu i Al-Zn legurama. Također ima značajan utjecaj na fazne transformacije pri karakterističnim temperaturama u Al-Si-Cu legurama. Kositar potiče otvrdnjavanje u Al-Si i Al-Cu legurama interakcijom s Mg_2Si [3].

2.2.2.2. Nikal

U dodatcima od 0,2 %, nikal se upotrebljava za toplinsko očvršćivanje Al-Si legura [3]. Često se dodaje duralima, no zbog niske topljivosti u aluminiju, može stvarati talog zajedno sa željezom i kromom. U mikrostrukturi Al-Ni legura prisutni su tanki i ravnomjerno raspoređeni intermetalni spojevi Al_3Ni u metalnoj osnovi. Udio intermetalnog Al_3Ni raste proporcionalno porastu udjela nikla u leguri, a uloga Al_3Ni značajna je za poboljšanje čvrstoće, otpornosti na sabijanje i otpornosti na savijanje [24, 25].

2.2.3. Elementi koji utječu na razvoj mikrostrukture

Mikrostruktura aluminijskih ljevačkih legura ima značajan utjecaj na mehanička svojstva, koja ovise o parametrima kao što su veličina i oblik zrna, udaljenost između dendritnih grana, te veličina i raspodjela primarnih i sekundarnih faza i uključaka [3]. Kontrola tih parametara postiže se utjecajem na proces skrućivanja i hlađenja te obradom taline. Obrada taline provodi se s ciljem usitnjavanja primarnog zrna aluminija cijepljenjem, odnosno izmjenom oblika i mehanizma rasta β -Si u eutektiku [3].

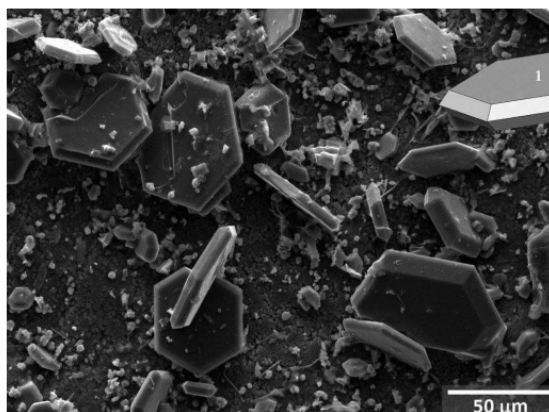
2.2.3.1. Titan

Titan se vrlo često upotrebljava za usitnjavanje primarnih zrna u mikrostrukturi aluminijskih legura, obično u kombinaciji s malim količinama bora u obliku predlegura. Dodatak sredstva za usitnjavanje zrna u legurama za zavarivanje i lijevanje obično je visok zbog osiguravanja visoke otpornosti na tople pukotine. Za učinkovito djelovanje TiB sredstva za usitnjavanje, potreban je udio titana veći od stehiometrijskog odnosa TiB_2 [3, 26].

Udio titana od 0,15 % iznad peritektičke točke može negativno utjecati na veličinu zrna i na proces lijevanja [8]. Odvijanje peritektičke reakcije zahtjeva udio od 0,015 % Ti. Prekomjernim dodatkom Ti, raste veličina zrna te mikrostruktura postaje grublja. Prisutnost titana u Al-Si legurama dovodi do precipitacije intermetalnog spoja Al_3Ti odgovornog za povećanje mikročvrstoće. Toplinskom obradom legura koje sadrže titan, povećava se otpornost na trošenje [10, 15, 26].

2.2.3.2. Bor

Bor je element koji s drugim metalima tvori boride, kao što su AlB_2 (slika 7) i TiB_2 zbog čega se često primjenjuje kao sredstvo za usitnjavanje zrna u kombinaciji s titanom [15].

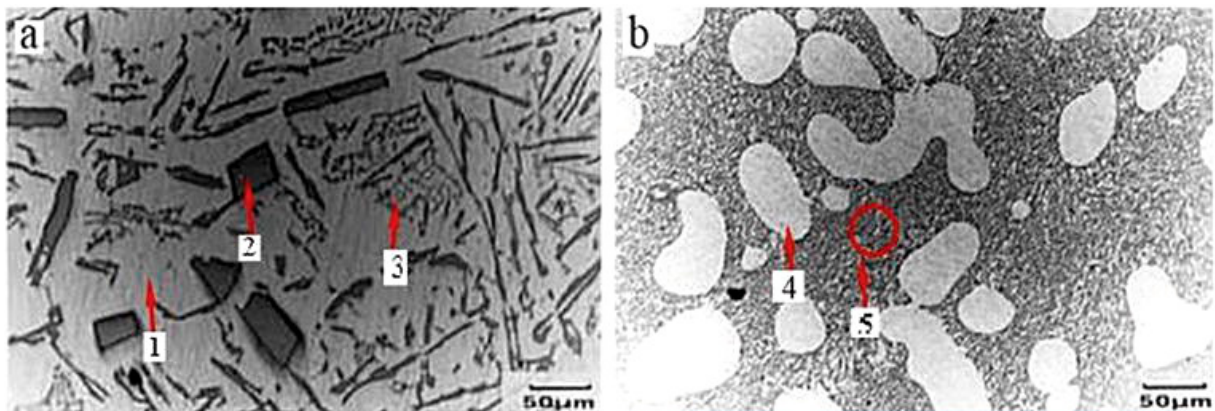


Slika 7. Aluminijev diborid AlB_2 [27]

Boridi prisutni u strukturi metala smanjuju radni vijek alata za strojnu obradu, te kao grube čestice u mikrostrukturi stvaraju uključke koji imaju negativan utjecaj na mehanička svojstva i duktilnost. Visoke koncentracije bora ili boridnih spojeva u talini rezultiraju taloženjem u peći, djelomičnom aglomeracijom čestica i dovode do povećanog rizika od stvaranja uključaka u odljevku [3, 15].

2.2.3.3. Natrij

Natrij se koristi kao modifikator eutektičke faze (α -Al + β -Si) koji je vrlo zastupljen u procesima obrade taline zbog svog vrlo brzog djelovanja na usitnjavanje zrna. Natrij je vrlo reaktivan i njegov učinak započinje momentalno u kontaktu s talinom, no zbog visokog tlaka para, taj učinak brzo jenjava. Kao modifikator, natrij utječe i na poboljšanje otpornosti na tople pukotine, poboljšanje napajanja odljevka te smanjenje poroznosti uslijed stezanja pri skrućivanju [3]. Natrij utječe na morfologiju rasta β -Si koji prelazi iz igličastog u vlaknasti oblik kako je prikazano slikom 8.

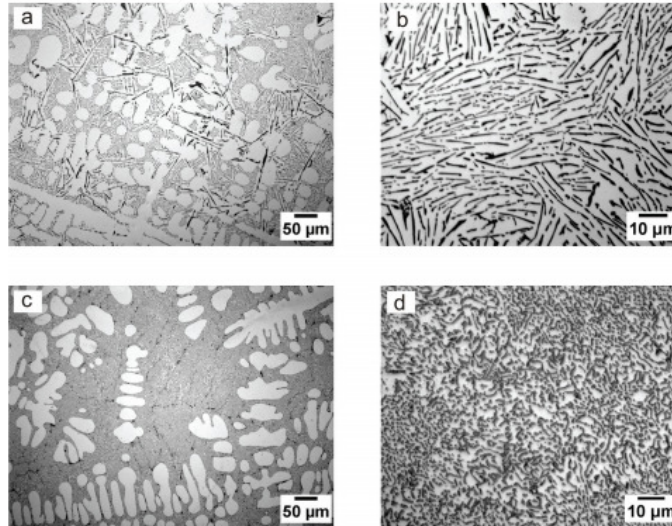


Slika 8. a) Nemodificirana struktura legure Al-Si (13 % Si) 1 - Metalna osnova α -Al, 2 - Nemodificirani α -Al + β -Si, 3 - Modificirani α -Al + β -Si, b) Modificirana struktura legure Al-Si (13 % Si + 0,01 % Na), 4 - Metalna osnova α -Al, 5 - Modificirani α -Al + β -Si [28]

2.2.3.4. Stroncij

Za modifikaciju Al-Si eutektika također se primjenjuje i stroncij čije je vrijeme učinka u odnosu na natrij nešto dulje, ali i sporije jenjava [3]. Zadovoljavajući učinak modifikacije stroncijem može se postići njegovim dodatkom od 0,008 do 0,040 mas. %. Pri povišenim koncentracijama, stroncij negativno utječe na proces otplinjavanja, zbog čega dolazi do pojave plinske poroznosti, naročito u slučajevima sporog skrućivanja kod debelostijernih odljevaka [29].

Kako je vidljivo na slici 9, mikrostruktura taline Al-Si legure prije modifikacije može biti djelomično modificirana (a), odnosno nemodificirana (b). Nakon modifikacije dodatkom 200 ppm stroncija, ostvaruje se potpuno modificirana (c), odnosno premodificirana (d) mikrostruktura.



Slika 9. Metalografske snimke mikrostrukture legure AlSi (10 % Si +0,1 % Fe) prije (a, b) i nakon (c, d) modifikacije s 200 ppm stroncija [30]

2.2.3.5. Berilij

Berilij modificira oblik intermetalnih faza željeza iz igličastog ili pločastog u oblik poliedra ili kineskog pisma. Interakcijom berilija i željeza nastaje Be-Fe faza tijekom peritektičke reakcije u područjima koja su obogaćena titanom unutar metalne osnove, što rezultira boljim mehaničkim svojstvima legure. Dodatak berilija Al-Si legurama u kombinaciji sa željezom dovodi do povišenja žilavosti na račun izmjene morfologije Fe- faza. Međutim, u industriji se rijetko koristi zbog svoje otrovnosti. Prisutnost berilija u prašini ili zraku štetno djeluje na dišni sustav i može imati smrtonosne posljedice [3, 31, 32].

2.2.3.6. Mangan

Mangan se, zajedno sa željezom u legurama za lijevanje zadržava u niskim granicama osobito kod sastava za gravitacijsko lijevanje. Dodatak Mn samostalno ili u kombinaciji s Cr utječe na izmjenu morfologije željezom bogate igličaste faze Al_5FeSi u $Al_{15}(MnFe)_3Si_2$ fazu oblika kineskog pisma, čime se poboljšava duktilnost. Mn utječe i na poboljšanje vlačne čvrstoće, otpornosti na zamor materijala te korozivsku otpornost Al-Si legura [3].

Dodatak mangana gnječivim legurama omogućava odgovarajuće povećanje čvrstoće i viši stupanj stabilnosti legure s manjim udjelom magnezija. U slučajevima kada se ne provodi očvršćivanje hladnom deformacijom, mangan ne daje značajnu prednost u aluminijskim legurama, ali velik udio Al_6Mn u legurama koje sadrže više od 0,5 % Mn može imati dobar utjecaj na homogenost poluproizvoda. Nadalje, mangan se može koristiti za anodnu zaštitu i promjenu sposobnosti kemijske završne obrade [33].

2.2.3.7. Krom

Krom se aluminijskim legurama dodaje s ciljem promjene morfologije faza željeza. U većim količinama od potrebnih za modifikaciju željeza, krom stvara povećan udio uključaka koji otežavaju proces lijevanja i smatraju se nečistoćama. Prisutnost kroma u Al-Zn-Mg legurama utječe na nastanak plinske poroznosti i izlučivanje na granicama zrna, a ima i značajan utjecaj na električnu otpornost [3].

2.2.4. Nečistoće

2.2.4.1. Željezo

Željezo se smatra glavnom nečistoćom u aluminijskim legurama. Potječe iz sirovina u proizvodnji primarnog aluminija elektrolizom ili iz otpada u postupku pretaljivanja za proizvodnju sekundarnog aluminija [3]. Topljivost željeza u talini aluminijskih legura je prilično visoka, što dovodi do potencijalnog otapanja materijala na bazi Fe koji su u kontaktu s rastaljenim aluminijem. Zbog toga se može pojaviti otapajuće trošenje i prianjanje čeličnih alata koji se upotrebljavaju za manipulaciju rastaljenim aluminijem, iako su oni premazani vatrostalnim materijalom odnosno suspenzijom. Utjecaj željeza na svojstva Al-Si legure nije uvijek negativan, naime Fe poboljšava otpornost na tople pukotine i smanjuje sklonost naljepljivanja taline na stjenke kalupa za tlačni lijev. Visok udio željeza može negativno utjecati na istežanje i žilavost te dovesti do pojave poroznosti uslijed stezanja pri skrućivanju [3, 16, 34].

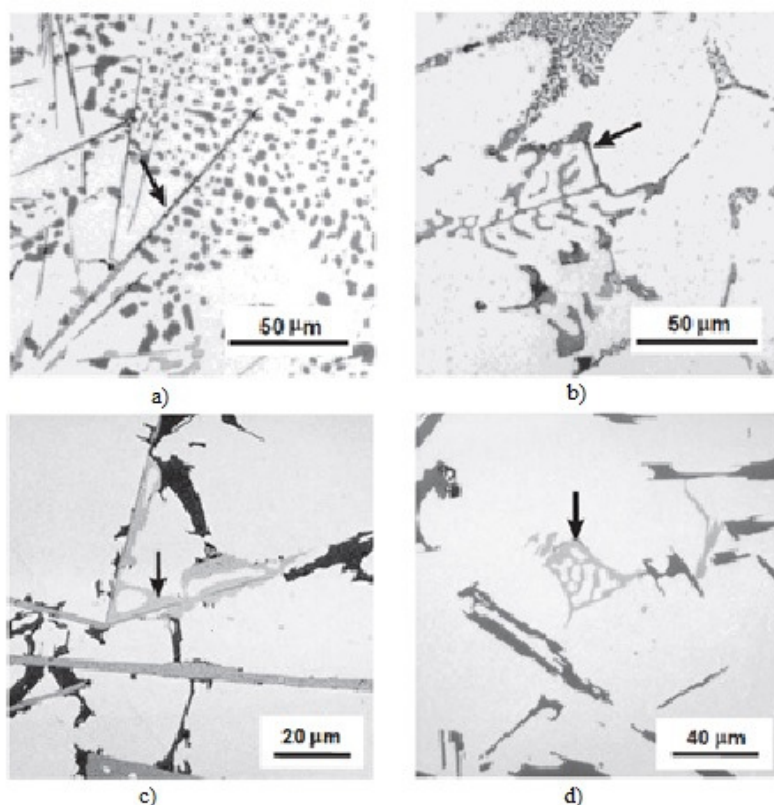
Željezo zbog svoje reaktivnosti stvara intermetalne spojeve s drugim elementima prisutnim u talini. Kada u talini nije prisutan Si, nastaju Al_3Fe i Al_6Fe , a kada je Si prisutan, nastaju $\alpha-Al_2Fe_2Si$ i $\beta-Al_5FeSi$. Ako je u talini uz Si prisutan i Mg, može doći do nastanka $\pi-Al_8FeMg_3Si_6$. U prisutnosti Mn u sastavu taline Al-Si legure, nastaje $\alpha-Al_{15}(Fe, Mn)_3Si_2$ koja često nastaje umjesto ili iz ranije spomenute $\alpha-Al_2Fe_2Si$ i $\beta-Al_5FeSi$ faze. Intermetalne faze koje nastaju prije početka ili za vrijeme skrućivanja $\alpha-Al$ mogu dostići znatno veći rast od onih koje nastaju nakon ili za vrijeme skrućivanja $\beta-Si$. Povećanje koncentracije Fe i Mn dovodi do ranijeg početka nastanka intermetalnih spojeva. Metalografske snimke faza željeza u Al-Si leguri prikazane su slikama 10 a), b), c) i d) [34, 35].

Štetno djelovanje željeza moguće je djelomično neutralizirati dodatkom mangana u količini nešto većoj od jedne polovine koncentracije željeza. Elementi poput Cr, Co i Mo imaju jednak ili veći utjecaj na modifikaciju željeznih faza od Mn, ali Mo i Cr povećavaju udio željezom bogatih intermetalnih faza [34].

Zbog širokog raspona kemijskih sastava aluminijskih legura nije moguće odrediti jedinstvenu granicu sadržaja Fe. Kritični udio Fe u ljevačkim legurama se određuje iz izraza (1) [34]:

$$Fe_{krit} = 0,075 \times (\%Si) - 0,05 \quad (1)$$

Udio željeza iznad kritičnog treba se izbjeći u što je moguće većoj mjeri budući da može značajno smanjiti vrijednosti mehaničkih svojstava, osobito duktilnosti [34, 35].



Slika 10. Metalografske snimke morfologije uobičajenih intermetalnih spojeva bogatih željezom u leguri $\text{Al}_5\text{Si}_1\text{Cu}_{0.5}\text{Mg}-(\text{Fe})$:

- a) $\beta\text{-Al}_5\text{FeSi}$ igličasti;
- b) kinesko pismo $\alpha\text{-Al}_{15}(\text{Fe}, \text{Mn})_3\text{Si}_2$;
- c) $\pi\text{-Al}_8\text{FeMg}_3\text{Si}_6$ faza koja raste iz $\beta\text{-Al}_5\text{FeSi}$;
- d) $\pi\text{-Al}_8\text{FeMg}_3\text{Si}_6$ [35]

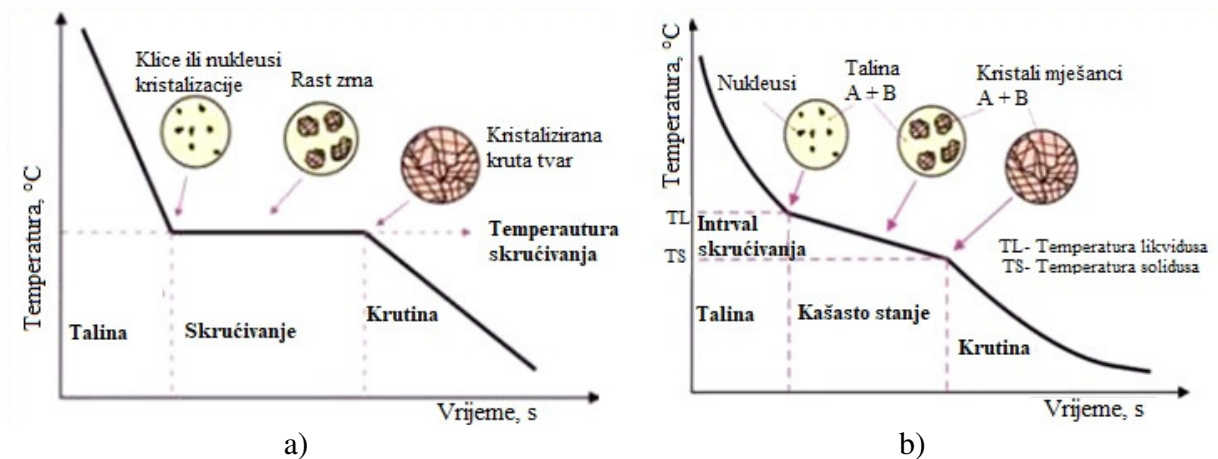
2.2.4.2. Cink

Cink je u legurama za lijevanje prisutan kao prihvatljiva nečistoća koja također modificira intermetalne faze na osnovi Fe [3, 36]. Topljivost cinka u aluminiju je vrlo visoka te se može tolerirati budući da je cink relativno neutralan i nema značajniji utjecaj na svojstva legure. U određenim udjelima cink može povisiti livljivost aluminijevskih legura te poboljšati mehanička svojstva nakon toplinske obrade. Ako udio cinka ne prelazi 1 %, on u krutoj otopini aluminijske legure ne stvara faze.

Visoki udio cinka u kombinaciji s magnezijem može dovesti do stvaranja MgZn_2 . Cink može utjecati na poboljšanje strojne obradivosti Al-Si legura, ali može i narušiti visokotemperaturnu čvrstoću [36].

2.3. SKRUĆIVANJE ALUMINIJSKIH LEGURA

Atomi se u talini gibaju slobodno i bez pravilne strukture. Struktura taline se opisuje difuzijom dalekog doseg. Skrućivanje je proces kod kojeg se hlađenjem taline gubi sloboda gibanja atoma i oni počinju zauzimati svoja mjesta, tvoreći kristalnu rešetku. Zbog pojednostavljenja se kaže da metali imaju pravilnu strukturu, što nije potpuno točno jer je uređenost strukture kod metala kratkog doseg [37]. Na slici 11 a), prikazana je krivulja hlađenja za čisti metal, a na slici 11 b) krivulja hlađenja za leguru



Slika 11. Krivulje hlađenja:
a) Krivulja hlađenja za čisti metal
b) Krivulja hlađenja za leguru [38]

Kroz kristalnu rešetku ili talinu atomi se kreću difuzijom, koja je puno sporija u krutom stanju. Neravnotežni uvjeti hlađenja dovode do nastajanja grešaka na atomskoj razini, uzrokovanih nepravilnom kristalnom strukturom metala te na makro razini. Tijekom skrućivanja oslobađa se latentna toplina, zbog čega se javlja zastoje pri hlađenju taline kako je prikazano slikom 11. Daljnje odvođenje topline dovodi do završetka procesa skrućivanja i nastanka kristalne strukture. Pri skrućivanju je nužno prisustvo centara kristalizacije uz pothlađenje taline koje će služiti kao pokretačka sila za nukleaciju [37].

2.3.1. Termodinamika skrućivanja

Korištenjem načela termodinamike određuju se fazni konstituenti legure, redoslijed skrućivanja, svojstva legure i drugo. Svaka ova stavka proizlazi iz Gibbs-ove slobodne energije. Slobodna energija definirana je kao funkcija tlaka, temperature i sastava, a skrućivanje se uglavnom odvija neravnotežno. Ravnotežno stanje postignuto je kada je slobodna energija najniža, iz čega proizlazi jednačba (2) [37]:

$$dG(P, T, n_i \dots) = \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_{P, n_i, \dots} dT + \left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_{T, n_i, \dots} dP + \left(\frac{\partial G}{\partial n_i}\right)_{T, P, n_j, \dots} dn_i \dots = 0 \quad (2)$$

gdje su:

- G - Gibbs-ova slobodna energija, J/mol,
- P - tlak, Pa,
- T - temperatura, K,
- n_i - broj molova ili atoma komponente i .

Deriviranjem izraza za slobodnu energiju dobiva se jednačba za kemijski potencijal (μ):

$$\mu_i = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i}\right)_{T, P, n_j, \dots} \quad (3)$$

U ravnotežnim uvjetima i pod pretpostavkom da su tlak i temperatura konstantni, modificiranjem izraza (3) dobiva se jednačba slobodne energije (4) za sve prisutne konstituente:

$$dG = \mu_i dn_i + \mu_j dn_j \dots = 0 \quad (4)$$

Uvjet ravnoteže za višekomponentne sustave je da kemijski potencijal svake komponente mora biti isti i dan je jednadžbom:

$$\mu_i^\alpha = \mu_i^\beta \quad (5)$$

Gdje su α i β eksponenti koji označavaju dvije različite faze.

Ravnotežni uvjeti ne vladaju u realnim procesima poput skrućivanja već se pretpostavlja postojanje lokalne termodinamičke ravnoteže. Na temelju te pretpostavke moguće je koristiti ravnotežne fazne dijagrame za određivanje sastava te udjela taline i krutine. Pod pretpostavkom da su brzine transformacija spore ili da je brzina difuzije visoka, struktura sustava opisuje se kao funkcija sastava i temperature, pomoću ravnotežnih faznih dijagrama [37].

2.3.2. Pothlađenje taline

Pokretačka sila bilo koje fazne transformacije je promjena Helmholtz-ove slobodne energije, koja može biti izražena po molu ili jedinici volumena prema jednadžbi [37]:

$$F = E + Pv - TS \quad (6)$$

gdje je:

E -unutarnja energija, J,

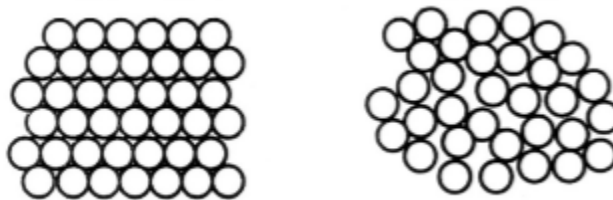
P - tlak, Pa,

v - volumen, m³,

T - temperatura, K,

S - entropija, J/K.

U kristalnoj rešetci atomi vibriraju oko ravnotežnog položaja čime uzrokuju nered u strukturi. Mjera nereda unutar faze naziva se entropija. Višem stanju neuređenosti taline pridonose atomi koji nedostaju na određenim mjestima u rešetci, odnosno mjesta na kojima nastaju praznine. Kada je udio praznina 1 % u gusto pakiranoj strukturi, dolazi do razaranja pravilnog rasporeda dugog doseg (slika 12). Struktura postaje nepravilna, a razmak između atoma se povećava i uspostavlja se pravilan raspored kratkog doseg [37].



a)

b)

Slika 12. Shematski prikaz pravilnog rasporeda dugog i kratkog doseg:

a) Pravilni raspored dugog doseg

b) Pravilni raspored kratkog doseg [38]

Količina energije potrebna da se ostvari narušavanje reda jednog mola atoma naziva se toplina taljenja, a mjera snage veze između atoma je temperatura pri kojoj se taljenje odvija.

Izravna veza između temperature i topline taljenja određuje se analizom uz nekoliko pretpostavki:

- 1) uzorak je čisti metal,
- 2) tlak je konstantan,
- 3) fazna granica talina/krutina je ravna i
- 4) ne postoji temperaturni gradijent u talini [38].

Kod konstantnog tlaka jednačba (6) postaje jednačba Gibbs-ove slobodne energije (7) [37]

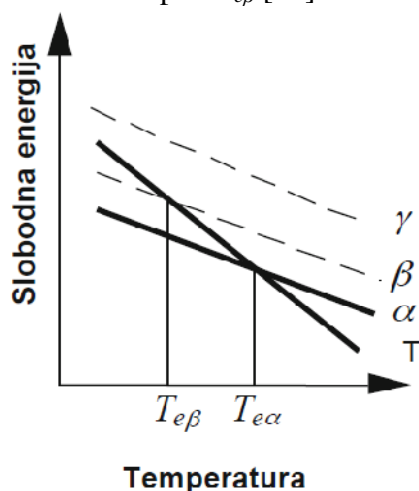
$$G = H - TS \quad (7)$$

gdje je:

H - entropija dobivena izrazom (8)

$$H = E + Pv \quad (8)$$

Jednačba Gibbs-ove slobodne energije prikazana je dijagramom na slici 13, gdje pravac T odgovara promjeni slobodne energije taline, a pravci α , β i γ predstavljaju promjenu slobodne energije krutih faza. Presijecanje pravca T s ostalim krutim fazama posljedica je njegovog strmijeg nagiba. Pri ravnotežnim temperaturama ($T_{e\alpha}$, $T_{e\beta}$) ne događaju se transformacije (taljenje i skrućivanje), stoga stabilna čvrsta α -Al faza može nastati samo ukoliko temperatura padne ispod $T_{e\alpha}$ kod normalnih uvjeta nukleacije. Ukoliko je α -Al faza potisnuta, nastaje metastabilna β -Si faza pri temperaturama ispod $T_{e\beta}$ [38].



Slika 13. Dijagram ovisnosti promjene slobodne energije o temperaturi [38]

Za promatranje procesa skrućivanja, uvjet ravnoteže dan jednačbom (4), može se zapisati u sljedećim oblicima [37]:

$$\mu_L = \mu_S \quad \text{ili} \quad G_L - G_S = 0 \quad (9)$$

gdje je:

L - tekuća faza
S - kruta faza

Iz izraza (9) vidljivo je da je promjena slobodne energije i kemijskog potencijala pri ravnotežnim uvjetima jednaka nuli. Prema tome, potrebno je sustav odmaknuti od ravnotežnog stanja, na primjer u pothlađeno stanje kako bi nastupilo skrućivanje. Stupanj

pothlađenja čini pokretačku energiju fazne transformacije te predstavlja temperaturnu razliku stvarne temperature T i teorijske temperature taljenja T_m [37].

Jednadžba promjene slobodne energije po volumenu glasi:

$$\Delta G_v = \Delta H_f - T_m \Delta S_f = \Delta H_f \frac{\Delta T_m}{T_m} = L \frac{\Delta T_m}{T_m} \quad (10)$$

gdje su:

- ΔG_v - promjena slobodne energije po jedinici volumena, J/m^3 ,
- ΔH_f - latentna toplina taljenja (entalpija), J/mol ,
- ΔS_f - entropija taljenja, $J/mol K$,
- ΔT_m - stupanj pothlađenja, K .

Stupanj pothlađenja određuje se prema jednadžbi (11):

$$\Delta T_m = T_m - T \quad (11)$$

Iz čega slijedi:

$$\Delta T_m = \frac{\Delta G_v}{\Delta S_f} \quad (12)$$

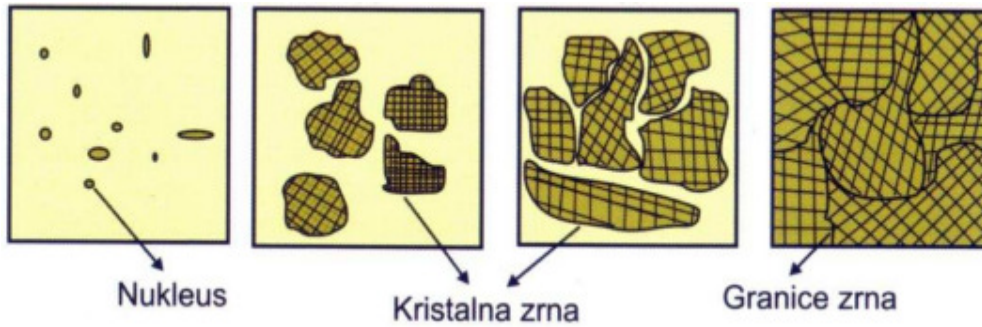
Iz jednadžbe (10) uočava se kako je za $\Delta G_v = 0$ stupanj pothlađenja također jednak nuli, što znači da nema pothlađenja, odnosno skrućivanje se ne može odvijati. U realnim uvjetima, pothlađenje je odgovorno za početak procesa skrućivanja [37].

Pothlađenje se sastoji od:

- a) kinetičkog pothlađenja,
- b) pothlađenja uzrokovanog zakrivljenošću granične površine,
- c) toplinskog pothlađenja,
- d) pothlađenja uslijed otopljenog elementa,
- e) pothlađenja uslijed primijenjenog tlaka.

2.3.3. Skrućivanje aluminijskih legura

Skrućivanje legura dijeli se na skrućivanje jednofaznih i višefaznih legura. Skrućivanje jednofaznih legura uključuje ćelijasto i ćelijasto-dendritno skrućivanje te dendritno skrućivanje. Skrućivanje višefaznih legura odnosi se na eutektičko i peritektičko skrućivanje [37]. Slika 14 predstavlja shematski prikaz procesa ćelijastog skrućivanja.



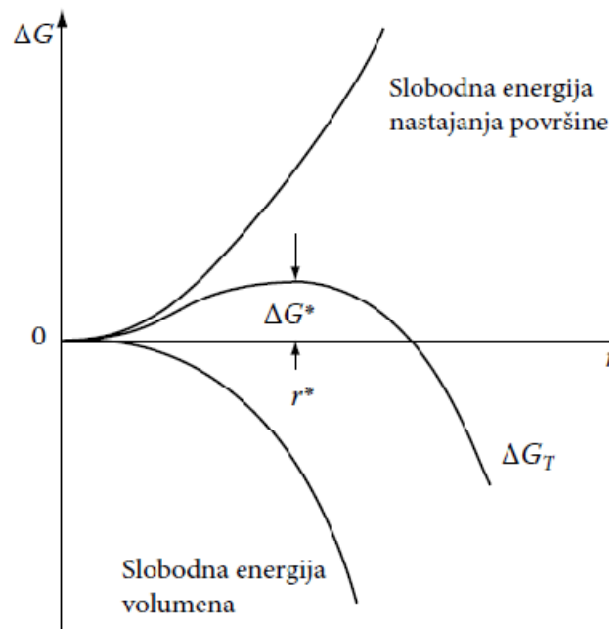
Slika 14. Shematski prikaz ćelijastog skrućivanja metala [39]

2.3.4. Nukleacija

Nukleacija je prva faza skrućivanja i odnosi se na proces nastajanja klica. Skrućivanje započinje nukleacijom, a dalje se nastavlja rastom kristala u talini i stvaranjem kristalnih zrna. Razlikuju se tri vrste nukleacije: homogena, heterogena i dinamička [37].

2.3.4.1. Homogena nukleacija

Skrućivanje metala odvija se uslijed nukleacije i rasta klica za čije nastajanje je potrebno određeno pothlađenje ispod ravnotežne temperature. Pokretačka sila procesa skrućivanja je promjena Gibbs-ove slobodne energije (ΔG_s), koja proizlazi iz promjene slobodne energije po jedinici volumena za nastajanje klice oblika kugle (ΔG_V). S druge strane, slobodna energija potrebna za nastajanje granice između krutine i taline (ΔG_p) se suprotstavlja rastu klice (slika 15) [40].



Slika 15. Promjena slobodne energije prilikom nastajanja nukleusa radijusa r [40]

One čestice čiji je radijus manji od kritičnog smatraju se nestabilnim česticama i nazivaju se klice, a stabilne čestice, čiji je radijus veći od kritičnog, nazivaju se nukleusi [37]. Za

prelazak klice u nukleus, odnosno za postizanje kritičnog radijusa, potrebno je dovoljno veliko pothlađenje. Porastom pothlađenja smanjuje se kritični radijus i time je olakšan prijelaz iz klice u nukleus. Prijelaz klice u nukleus, s energetskog se stajališta može smatrati toplinski aktiviranim procesom, kod kojeg klica mora prijeći nukleacijsku barijeru ΔG^* . Kritični radijus za nastajanje stabilnog nukleusa računa se prema jednadžbi (13) [37]:

$$r^* = -\frac{2\gamma}{\Delta G_v} \quad (13)$$

2.3.4.2. Heterogena nukleacija

Olakšavanje nukleacije pri niskim pothlađenjima, moguće je ako se umani iznos slobodne energije nastajanja granice, tako da nukleus nastane uz stjenku kalupa. Slobodna energija nastajanja granice je manja ako se promatra klica u obliku odsječka kugle s kutom kvašenja θ , koja nastaje na stijenci kalupa kao što je prikazano na slici 16. U tom je slučaju jedini uvjet koji treba zadovoljiti taj da su granične napetosti u ravnoteži za danu ravninu kalupa [37].

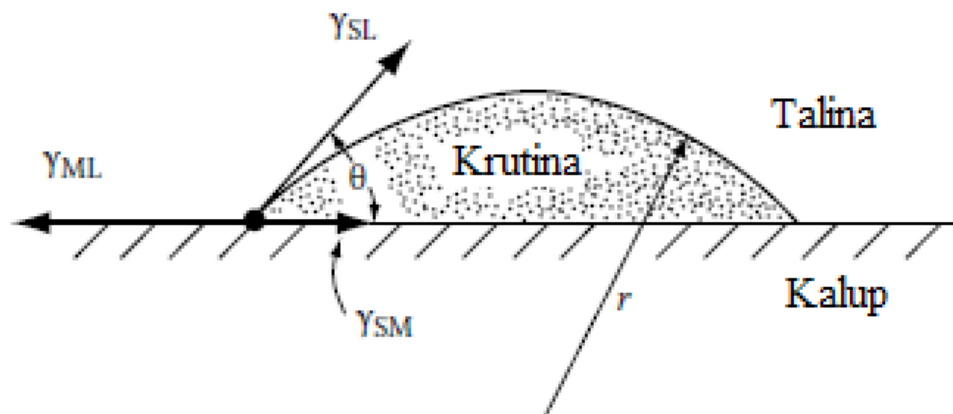
Slobodna energija nastajanja klice u obliku odsječka kugle heterogenom nukleacijom računa se pomoću jednadžbe (14):

$$\Delta G_{het} = -V_s \Delta G_v + A_{SL} \gamma_{SL} + A_{SM} \gamma_{SM} - A_{SM} \gamma_{ML} \quad (14)$$

gdje su:

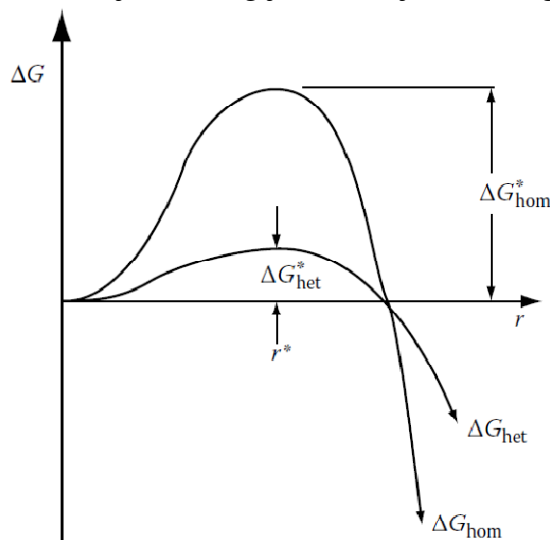
- V_s - volumen odsječka kugle, m^3
- A_{SL} - granica površine krutina/talina,
- A_{SM} - granica površine krutina/kalup,
- γ_{SL} - površinska napetost između taline i krutine,
- γ_{SM} - površinska napetost između krutine i kalupa,
- γ_{ML} - površinska napetost između taline i kalupa.

Granične površine krutina/talina i talina/kalup u jednadžbi slobodne energije nastajanja granice, pozitivne su jer proizlaze iz granice za vrijeme nukleacije. Granična površina krutina/kalup ima negativan predznak kao posljedicu razaranja granice talina/kalup ispod odsječka kugle [37].



Slika 16. Heterogena nukleacija klice u obliku odsječka kugle [40]

Shematskim dijagramom na slici 17, prikazane su krivulje Gibbs-ovih slobodnih energija za homogenu i heterogenu nukleaciju iz kojih se može uočiti da je energija aktivacije za heterogenu nukleaciju znatno manja od energije aktivacije za homogenu nukleaciju.

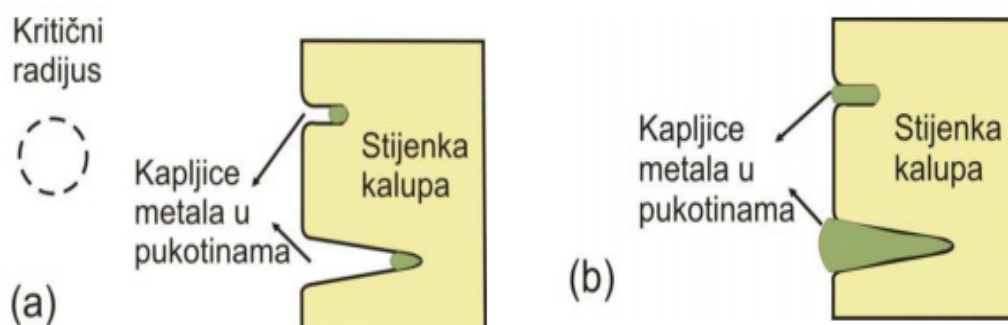


Slika 17. Shematski prikaz slobodnih Gibbs-ovih energija homogene i heterogene nukleacije [40]

Kritični radijus nastajanja nukleusa ne mijenja se uslijed djelovanja stijenke kalupa jer kritična veličina radijusa ovisi o stupnju pothlađenja. Manja energetska barijera za heterogenu nukleaciju u odnosu na homogenu nukleaciju definirana je faktorom oblika $S(\theta)$ i dana je izrazom [37]:

$$\Delta G_{het} = S(\theta) \Delta G_{hom} \quad (15)$$

Stijenka kalupa smatra se idealno glatkom, no na mikroskopskoj je razini puna neravnina i mikropukotina. Slika 18 predstavlja shematski prikaz nastanka nukleusa u korijenu pukotine u slučaju velikog kuta kvašenja. Nukleacija se u neravninama može odvijati i kod malih pothlađenja, ako je zadovoljen uvjet da je pukotina dovoljno velika za rast klice s radijusom iznad r^* [37].



Slika 18. Heterogena nukleacija u šupljini kalupa
 a) početak rasta nukleusa u gornjoj i donjoj šupljini
 b) normalan rast nukleusa u donjoj i ograničen rast u gornjoj šupljini [40]

Na slici 18, vidljiv je početak nastajanja klica u šupljinama na površini kalupa. Donja šupljina ima dovoljno velik volumen da klica naraste iznad kritičnog radijusa, dok gornja šupljina

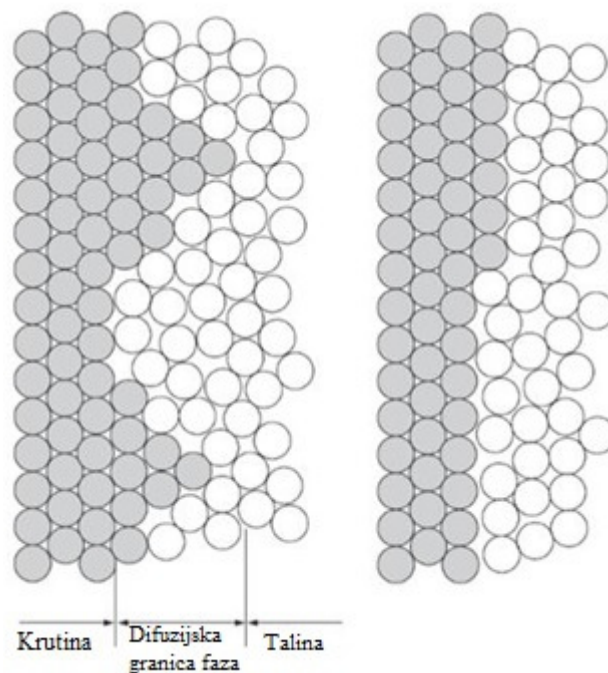
svojom veličinom ograničava daljnji rast klice. Slobodna energija nukleacije, u slučaju nastajanja klice u talini ili pukotini, dana je izrazom (16) [37]:

$$\Delta G^* = \frac{1}{2}V^*\Delta G_v \quad (16)$$

Heterogena nukleacija može biti potpomognuta dodatkom cjepiva, koje tvori kruti spoj s jednom od komponenata taline stvarajući povoljna mjesta za nukleaciju. Učinkovitost cjepiva ovisi o kutu kvašenja i hrapavosti površine, a cilj njegova dodavanja je stvaranje finije mikrostrukture [37].

2.3.5. Rast i skrućivanje kristalnih zrna

Nastavkom odvođenja topline, nakon što je započeo proces nukleacije, nastavlja se rast kristala koji traje sve do kraja skrućivanja. Rast kristala ovisi o kristalnoj rešetki koja nastaje na međufaznoj granici talina/krutina te o temperaturi. Najveći utjecaj na brzinu rasta kristala ima temperatura koja na međufaznoj granici talina/krutina mora biti manja od ravnotežne temperature da bi kristal mogao rasti. Način odvođenja topline utječe na konačnu strukturu krutine i određuje mehanizam rasta. Prema tome, dva utjecajna čimbenika na rast kristala su struktura granične površine i kinetika priključivanja atoma na graničnu površinu talina/krutina. Difuzijska i atomska granica javljaju se uslijed razlika u strukturi (slika 19) [37, 40, 41].



a)

b)

Slika 19. Modeli granične površine talina/krutina:

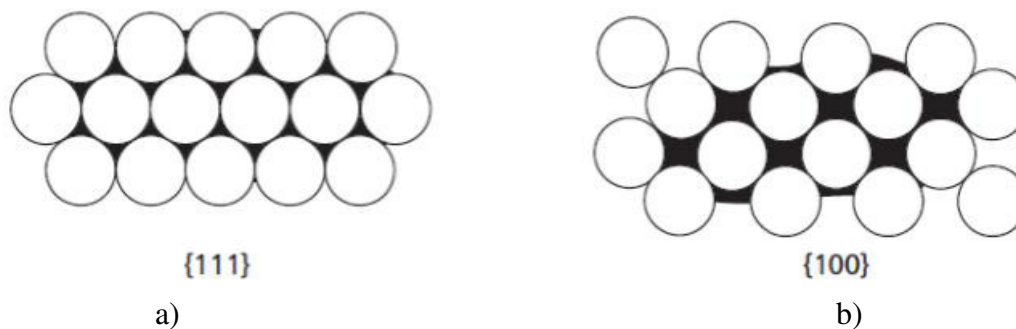
a) difuzijska granica,

b) atomska ravna granica [41]

Granična površina talina/krutina može varirati u strukturi ovisno o svojstvima materijala koji skrućuje te o pothlađenju na granici faza. Smatra se da se pretvorba taline u krutinu na difuzijskoj granici odvija preko više slojeva atoma te se struktura taline mijenja postepeno u strukturu krutine. Za difuzijski je model karakteristično to da granična površina ima visok

faktor smještanja za atome taline. Prema tome, rast se odvija kontinuiranim dodavanjem atoma na raspoloživa mjesta pri čemu granica normalno napreduje. Taj se mehanizam rasta naziva kontinuirani ili normalan rast. Presjek atomske ravne granice faze je prikazan na slici 19 b) [37, 41].

Faktor koji određuje sposobnost prijelaza atoma iz jedne u drugu fazu naziva se akomodacijski faktor. Da bi se atom premjestio iz krutine u talinu, akomodacijski faktor treba biti viši to jest manje ovisan o kemijskom sastavu taline. Akomodacijski faktor gibanja atoma iz tekuće u krutu fazu može se razlikovati u ovisnosti o svojstvima metala. Neke kristalne strukture imaju potpuno drukčiji tip površine u odnosu na tekuću fazu. Nadalje, gibanje atoma iz tekuće u krutu fazu, ovisi o parametrima rešetke određene kristalne ravnine koja je u dodiru s talinom. Slikom 20, prikazana je plošno centrirana rešetka iz koje se može uočiti da kod manje gustoće pakiranja, atomi iz taline lakše zauzimaju mjesta u kristalnoj rešetki. Praznine na površini predstavljaju slobodna mjesta, raspoloživa za smještanje atoma taline, stoga se javlja razlika kod određenih pothlađenja u brzini rasta dvije kristalne ravnine. Manje gusto pakirana struktura raste brže. Unatoč tome, kristali imaju tendenciju prema gusto pakiranim i sporo rastućim ravninama. Ravnine niske gustoće koje brzo rastu umnožavat će se dok ne nastane samo gusto pakirana površina [41].



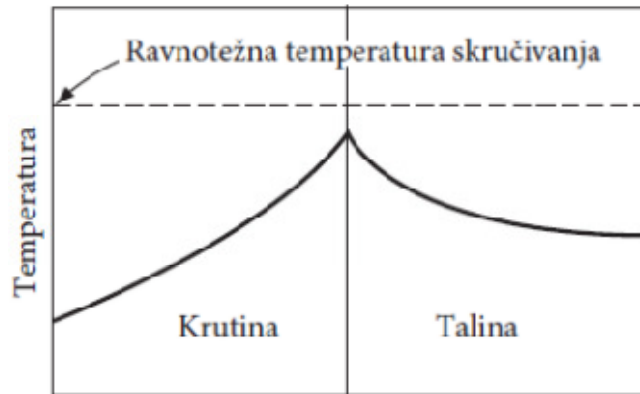
Slika 20. Vrste kristalnih ravnina slaganja:

a) gusto

b) manje gusto [41]

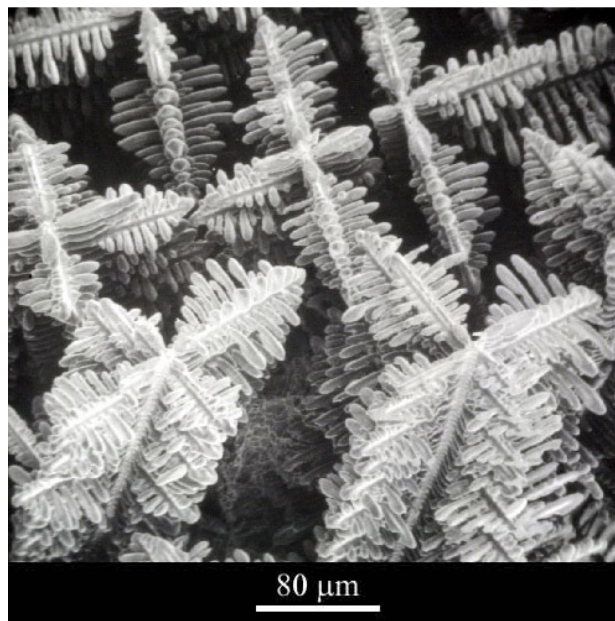
2.3.5.1. Stvaranje kristalnih zrna

Ukoliko se toplina odvodi u oba smjera i iz taline i iz krutine, temperatura na granici bit će veća nego u krutoj i tekućoj fazi. Uslijed oslobađanja topline na granici, temperatura će intenzivno padati udaljavanjem od granice prema krutini. Temperatura će puno brže padati udaljavanjem od granice prema talini zbog prirodnog toka topline. Temperaturna raspodjela prikazana slikom 21, poznata je još i kao temperaturna inverzija [41].



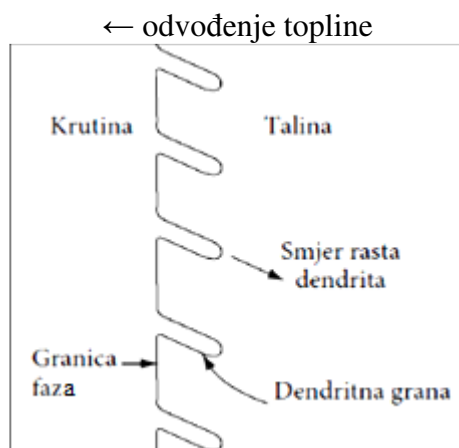
Slika 21. Temperaturna inverzija na granici talina/krutina tijekom skrućivanja [41]

Intenzivnije snižavanje temperature taline u odnosu na granicu odvija se uslijed rasta grana primarne faze u smjeru taline. Nastalu strukturu tvore razgranati kristali koji izgledaju poput minijaturne jele, a nazivaju se dendritima (*grč. dendrites- drvo*). Struktura koja nastaje može postati vrlo složena zbog potencijala rasta sekundarnih grana na primarnima te tercijarnih grana na sekundarnima (slika 22) [41].



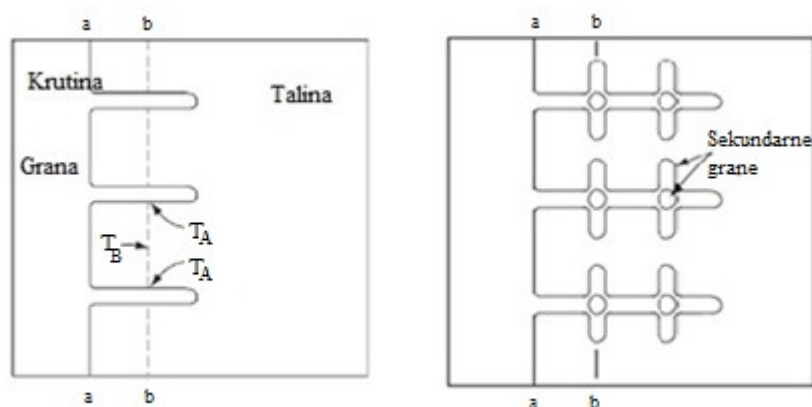
Slika 22. Metalografska snimka dendrita s primarnim, sekundarnim i tercijarnim granama snimljena pretražnim elektronskim mikroskopom [42]

Tijekom skrućivanja, dio granice, odnosno fronta skrućivanja u kontaktu je s talinom koja ga okružuje i pritom ima nižu temperaturu. Brzina rasta relativno se povećava u odnosu na obližnju granicu koja je u kontaktu s talinom pri višim temperaturama. Skrućivanje se zbiva istovremenim nastajanjem i taljenjem dendritnih grana. Toplina se oslobađa prilikom nastanka svake dendritne grane što uzrokuje porast temperature taline u blizini grana i sporiji nastanak sličnih tvorevina. Kao posljedica toga, nastaju dendritne grane približno jednakog razmaka, koje usmjereno rastu paralelno jedna s drugom u smjeru suprotnom od smjera odvođenja topline (slika 23). Primarne dendritne grane karakterizirane su kristalografski usmjerenim rastom koji se naziva još i smjerom dendritnog rasta [41].



Slika 23. Shematski prikaz smjera dendritnog rasta [41]

Shematski prikaz nastanka sekundarnih dendritnih grana prikazan je slikom 24, gdje je smjer dendritnog rasta radi pojednostavljenja uzet kao normala na granicu. Presjek a-a odnosi se na primarnu, a presjek b-b na sekundarne dendritne grane. Pothlađenje se smanjuje jer latentna toplina, koja se oslobađa nastajanjem dendritnih grana, dovodi do dodatnog smanjenja pothlađenja te usporava njihov rast na granici. Prosječna je temperatura taline niža na presjeku b-b nego na presjeku a-a (slika 24 a). Međutim, i na presjeku b-b, temperatura može biti viša na određenim mjestima u talini blizu rubova dendritnih grana, ($T_a > T_b$) nego između njih, zbog latentne topline koja se oslobodi stvaranjem dendritnih grana. Negativni gradijent temperature nije prisutan samo ispred primarnih dendritnih grana, nego i u smjerovima okomitim na primarne grane što rezultira nastankom sekundarnih dendritnih grana (slika 24 b). Stvaranje sekundarnih grana potaknuto je sličnim potencijalom rasta kao i stvaranje primarnih grana, ali se razlikuje u smjeru raspodjele temperaturnog polja, samim tim i u smjeru rasta dendritnih grana. Tercijarne grane nastaju na sekundarnima ukoliko postoji odgovarajući temperaturni gradijent i prostor za njihov rast [37, 41].

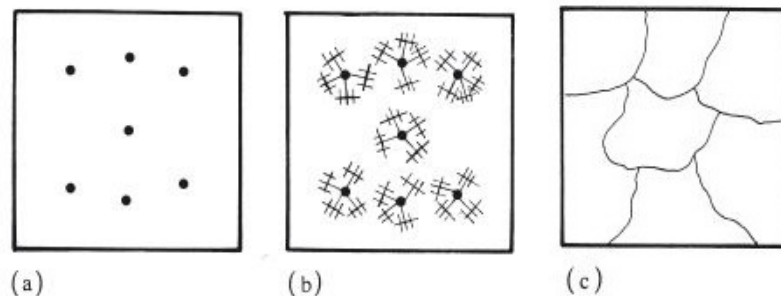


Slika 24. Shematski prikaz nastajanja: a) primarnih, b) sekundarnih dendritnih grana [41]

2.3.5.2. Rast primarnog zrna aluminija

Atomi se tijekom procesa skrućivanja iz taline slažu u najgušću moguću strukturu. Nastanak nukleusa primarnog aluminija i skrućivanje započinju pri 660 °C uz relativno brz rast kristala [41]. Proces rasta susjednih zrna može se, kako je shematski prikazano slikom 25, podijeliti u 3 faze. Najprije nastaje nekoliko nukleusa s kojima započinje proces skrućivanja (slika 25 a).

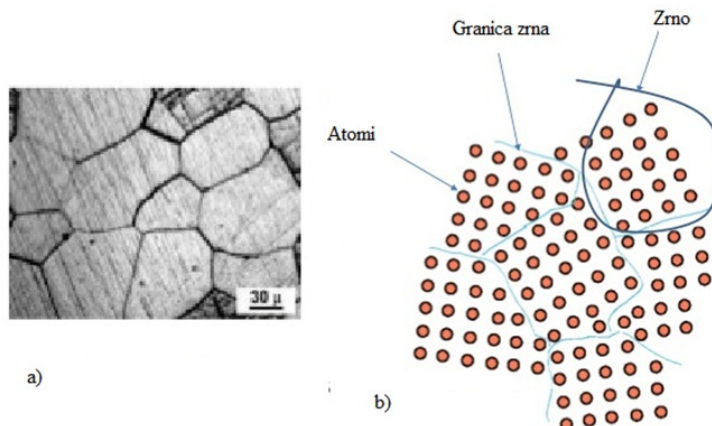
U drugoj fazi odvija se rast kristala koji se nastavlja sve dok se ne potroši sva talina (slika 25 b). Skrućivanje završava nastankom zrna (slika 25 c).



Slika 25. Shematski prikaz razvoja dendritne strukture:

- a) nastanak nukleusa,
- b) rast kristala,
- c) završeno skrućivanje [43]

Atomi aluminija su posloženi u jednoliku rešetku osim ako se ne pojavljuje lokalni diskontinuitet u strukturi poput dislokacija ili uključaka. Ravnine kristalne rešetke mogu se jedna u odnosu na drugu prostirati paralelno, okomito ili pod kutom od 45° unutar zrna (slika 26). Nukleus koji je odgovoran za rast jednog zrna, drukčije je orijentacije od onoga koji dovodi do rasta drugog zrna. Zbog toga se kontinuitet rešetke prekida na granicama zrna [14, 37].



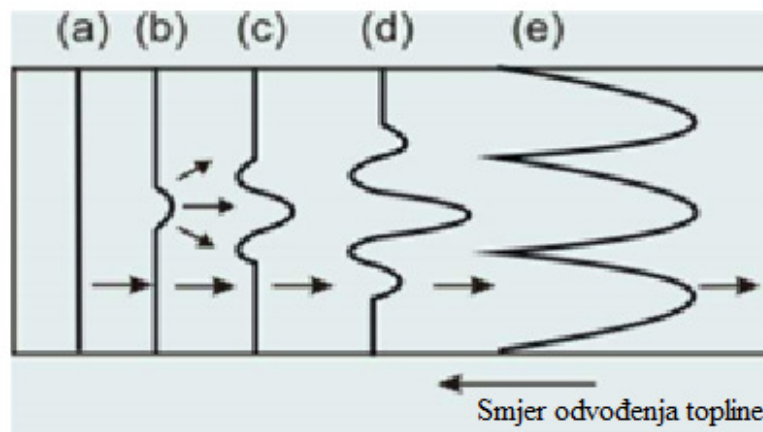
Slika 26. Struktura zrna aluminija:

- a) metalografski prikaz,
- b) shematski prikaz [44]

2.3.5.3. Čelijasto i čelijasto-dendritno skrućivanje

Zbog utjecaja konstitucijskog pothlađenja tijekom skrućivanja nastaju čelijaste i čelijasto-dendritne strukture, a pritom front skrućivanja nije ravan [14]. Pojava konstitucijskog pothlađenja pokreće stvaranje stabilnih izbočina na frontu skrućivanja koje se neće rastaliti u kontaktu s talinom. Čelijasta struktura nastaje kada se smanji temperaturni gradijent na razinu ispod kritične vrijednosti ispred početne granične površine prema mehanizmu prikazanom na slici 27. Uslijed bočnog odbacivanja otopljene komponente, (slika 27 b) nastaje prva izbočina i time dovodi do smanjenja temperature skrućivanja i stvaranja nove udubine (slika 27 c). Udubine koje su nastale u trenutku c, stvaraju kao posljedicu druge izbočine (slika 27 d) te se one dalje razvijaju u druge grane ili čelije (slika 27 e). Smjer rasta čelija i grana je suprotan od smjera odvođenja topline. U određenom temperaturnom intervalu, nastale čelijaste

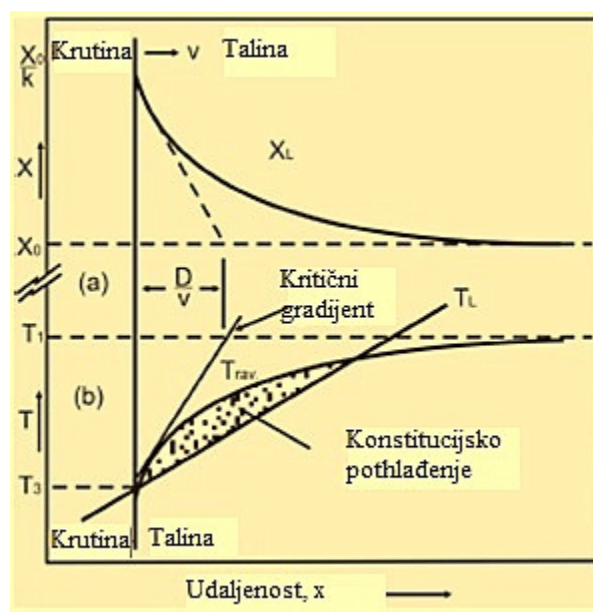
strukture su stabilne i uz adekvatno pothlađenje mogu razvijati sekundarne i tercijarne grane [14, 38].



Slika 27. Shematski prikaz prijelaza početnog ravnog fronta u ćelijaste strukture [38]

2.3.5.4. Dendritno skrućivanje

Dendritno se skrućivanje javlja u velikom broju legura. U realnim uvjetima, ulijevanjem rastaljenog metala u kalupnu šupljinu, proces skrućivanja započinje uslijed gubitka topline kroz stjenke kalupa. Zbog toga je temperatura najniža na vanjskim rubovima kalupa i povećava se prema unutrašnjosti. Stoga skrućivanje započinje na stjenkama kalupa prema unutrašnjosti [14, 38]. Na slici 28 prikazana je shema konstitucijskog pothlađenja.



Slika 28. Konstitucijsko pothlađenje [41]

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_{rav} - ravnotežna temperatura skrućivanja, K,
- T_3 - temperatura granične površine, K,

T_L - temperatura taline ispred fronta skrućivanja, K.

Ravnotežna temperatura T_{rav} taline raste linearno s udaljenošću x od fazne granice [14, 37, 41]. Na drugoj krivulji, T_L prikazana je realna temperatura taline ispred fronta skrućivanja kao funkcija udaljenosti od granice. Zakrivljenost granice uzrokovana je promjenom u sastavu legure, to jest, koncentracijskim gradijentom X_L na odgovarajućoj udaljenosti ispred fronta skrućivanja. Temperature taline i skrućivanja sijeku se na faznoj granici talina/krutina i na odgovarajućoj udaljenosti od granice [37].

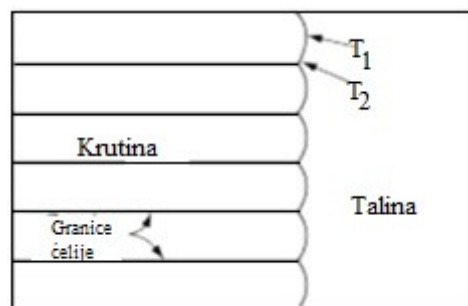
Nukleacijski potencijal najveći je na udaljenosti na kojoj talina ima nižu temperaturu od temperature skrućivanja. Pothlađenje taline je unutar toga raspona dovoljno iako je temperaturni gradijent pozitivan zahvaljujući koncentracijskom gradijentu u talini legure na fronti granice. Uvjet konstitucijskog pothlađenja za postizanje stabilnosti granice tijekom stacionarnog skrućivanja, služi za procjenu stabilnosti faznih granica, a izražava se pomoću jednadžbe (17) [41]:

$$\frac{G_L}{R} = m_l C_\theta (1 - k) k D_L \quad (17)$$

gdje je:

- G_L - temperaturni gradijent,
- R - brzina skrućivanja,
- m_l - nagib solidus krivulje,
- C_θ - sastav legure
- k - distribucijska konstanta
- D_L - difuznost taline [41].

Iznos stupnja pothlađenja na frontu skrućivanja ima direktan utjecaj na dendritno skrućivanje. Kada je pothlađeni sloj velik, temperaturni gradijent ispred fronta je mali, što rezultira malom brzinom skrućivanja. Tanak pothlađeni sloj onemogućava rast potpuno razvijenih dendrita zbog ograničene dubine pothlađenog sloja. Nestabilnost granice tada uzrokuje stvaranje manje ili više naborane površine (slika 29), a njeno pomicanje povezano je s gibanjem uskog pothlađenog područja. Kako bi se zadržao oblik površine, skrućivanje bi se trebalo odvijati ravnomjerno. Međutim, temperatura (T_1) krutina na ispupčenju je viša od temperature u uvučenom području (T_2). Ta temperaturna razlika vezana je uz razliku sastava taline pa će krutina nastala u uvučenom području imati višu koncentraciju otopljenog elementa nego krutina na ispupčenju [41].



Slika 29. Dendritni rast [41]

Granice ćelija su kod ovakvog tipa skrućivanja definirane kao područja visoke koncentracije otopljenog elementa, što znači da struktura kristala nije ujednačena u sastavu. Čelijasta

struktura pokazatelj je mogućnosti pojave neravnomjerne distribucije otopljenog elementa na atomskoj razini koja se naziva mikrosegregacijom [41].

2.3.5.5. Eutektičko skrućivanje

Aluminijske legure skrućuju eutektičkom reakcijom (1), pritom nastaje eutektik koji se sastoji od dvije komponente [14].

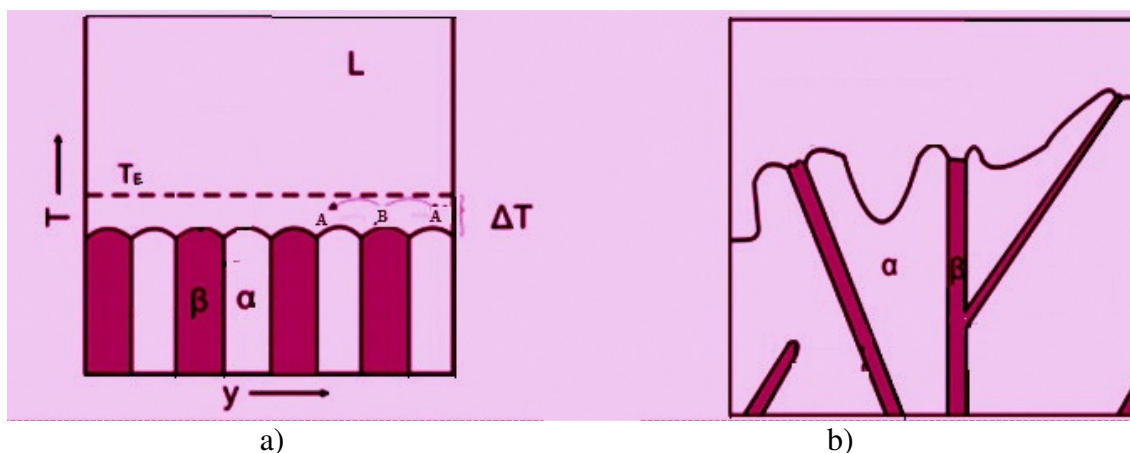


Proces eutektičkog skrućivanja odvija se u sljedeća 3 koraka:

1. stvaranje klica iz taline eutektičkog sastava i njihov razvoj iz klica u kristale koji dalje rastu,
2. eutektičko skrućivanje započinje na mjestu kontakta između dva rastuća kristala,
3. izlučivanje jedne od krutih faza na granici talina/krutina, a potom druge krute faze.

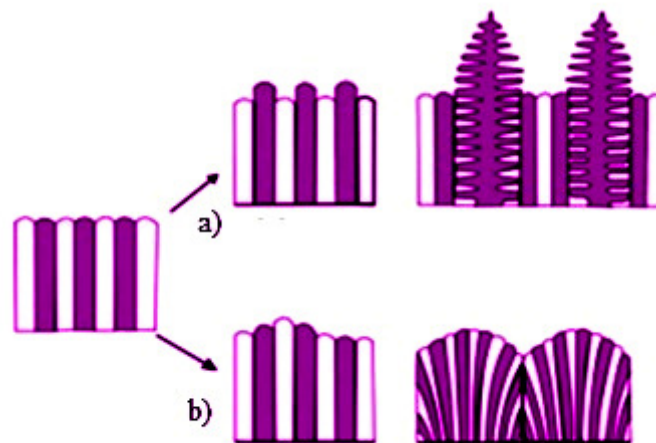
Eutektik je definiran kao smjesa koju čine dvije ili više komponenti nižeg tališta od svake čiste komponente [14]. Eutektička točka predstavlja najnižu temperaturu pri kojoj eutektička faza postoji u tekućem stanju, a sastav taline i krutine je jednak [13, 14]. Eutektici se klasificiraju na temelju kinetike granične površine sastavnih komponenata kao:

1. Pravilni eutektici nazivaju se još i nefasetiranim eutekticima jer su obje komponente u strukturi nefasetirane. To znači da je granična površina talina/krutina u atomskom mjerilu hrapava, što rezultira nastankom pravilne morfologije eutektika. Lamela α -Al i β -Si tokom skrućivanja rastu u smjeru odvođenja topline okomito na graničnu površinu talina/krutina. Difuzija otopljenog elementa utječe na pravilnu eutektičku strukturu jer nastoji smanjiti razmak, dok svojstvo kapilarnosti nastoji povećati razmak između lamela (slika 30 a).
2. Nepravilni i kompleksni pravilni eutektici sačinjeni su od nefasetirane i fasetirane komponente. Rast fasetirane komponente uzrokuje stvaranje nepravilne morfologije eutektika jer ima glatku graničnu površinu talina/krutina [7, 26]. Smjer granične površine, određen je specifičnom orijentacijom slaganja atoma, zbog čega su lamelarni razmaci različiti (slika 30 b).



Slika 30. Shematski prikaz a) pravilnog lamelnog eutektika
b) nepravilnog eutektika [13]

Pravilni, nepravilni i kompleksni eutektici mogu biti povezani ili razdvojeni u ovisnosti o tome rastu li obje eutektičke faze zajedno i dolazi li do difuzije otopljenog elementa između α -Al i β -Si eutektičkih faza [14]. Kod pravilnih eutektika α -Al tijekom skrućivanja odbacuje β -Si atome, dok β -Si odbacuje α -Al atome. Ukoliko faze rastu odvojeno i pritom jedna od faza difundira u smjeru rasta, tada se odvija difuzija dalekog doseg. Povezani rast faza odvija se zbog odbačenih atoma koji su bliže lamelama, što se naziva difuzijom kratkog doseg ili postraničnom difuzijom. U tom slučaju također dolazi i do povećanja kapilarnosti uslijed zakrivljenosti granice. Tehničke višekomponentne legure u realnoj primjeni, osim aluminijske i silicijске sadrže i brojne legirajuće elemente koji mijenjaju morfologiju eutektika. Tada granična površina talina/krutina postaje nestabilna te nastaje morfologija koja se sastoji od dendrita i eutektika. Pojava je poznata kao konkurentni rast (slika 31) [13, 14].



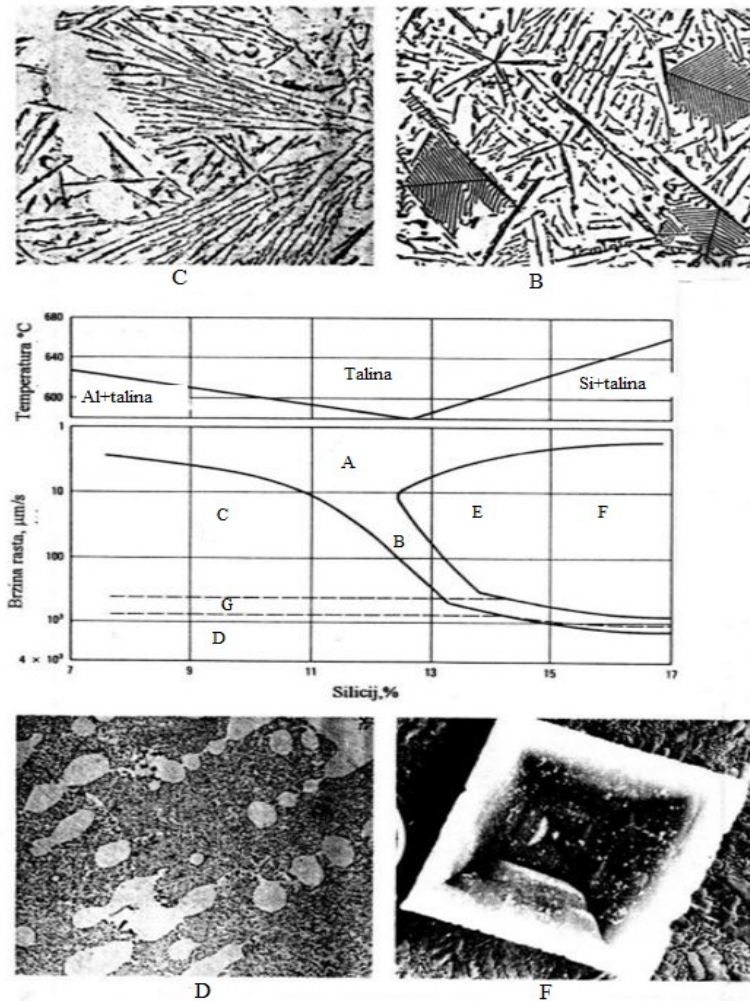
Slika 31. Shematski prikaz vrsti nestabilnosti eutektičke granice
a) nestabilnost unutar jedne faze
b) nestabilnost unutar obje faze [14]

2.3.5.6. Nukleacija i rast Al-Si eutektika

Dijagram povezanih zona Al-Si legure prikazan je slikom 32 te je iz njega uočljivo da je u mikrostrukturama označenim slovima C i D, raspodjela β -Si finija u odnosu na mikrostrukturu oznake S. Da bi nastala potpuno eutektička struktura, skrućivanje se treba odvijati u uskoj zoni oznake C na danom dijagramu, kojom je točno određena koncentracija i temperatura rasta. β -Si kontinuirano raste pri povećanom pothlađenju uslijed nukleacije. Nefasetirani rast β -Si može se ostvariti modifikacijom, pri čemu se postiže izotropna morfologija i povećanje brzine rasta. Konačna dobivena morfologija Si je u obliku heksagonalnih pločica ili zvijezde [13, 14].

Zone u dijagramu (slika 32):

- A: kompleksni masivni i igličasti eutektički silicij i kompleksni pravilni silicij
- B: zona povezanog rasta
- C: igličasti i lamelarni eutektički silicij i dendritni aluminijski
- D: vlaknasti eutektički silicij i dendritni aluminijski
- E: eutektički silicij i pravilni, poliedarski ili zvjezdasti silicij
- F: eutektički silicij i kompleksni, pravilni, zvjezdasti ili poliedarski silicij [13]



Slika 32. Dijagram povezanih zona AlSi legura te prikaz razvoja mikrostrukture:

- C) igličasti β -Si
- B) zona povezanog rasta
- D) vlaknasti β -Si
- F) heksagonalne pločice Si [13]

Dendriti aluminija i sastav taline određuju nastajanje eutektičkih faza budući da Al-Si eutektik započinje s nukleacijom i rastom na dendritima i skrućuje u interdendritnom prostoru primarne α -faze iz preostale taline. Podeutektičke Al-Si legure skrućuju prema tri moguća mehanizma:

- 1) nukleacija eutektika izravno s površine primarnih aluminijevih dendrita,
- 2) nukleacija eutektika na postojećim supstratima čestica u talini,
- 3) kombinacija prva dva mehanizma [13, 14].

Ako se nukleacija eutektika odvija prema mehanizmu 1), aluminij unutar eutektika ima istu orijentaciju kao i primarni dendriti na kojima je nastao, dok se u slučaju mehanizma 2) aluminij unutar eutektika ne orijentira u smjeru primarnih dendrita aluminija (slika 33).



Slika 33. Shematski prikaz nastajanja eutektika prema postojećim mehanizmima:
 a) eutektik nastao prema mehanizmu 1)
 b) eutektik nastao prema mehanizmu 2) [45]

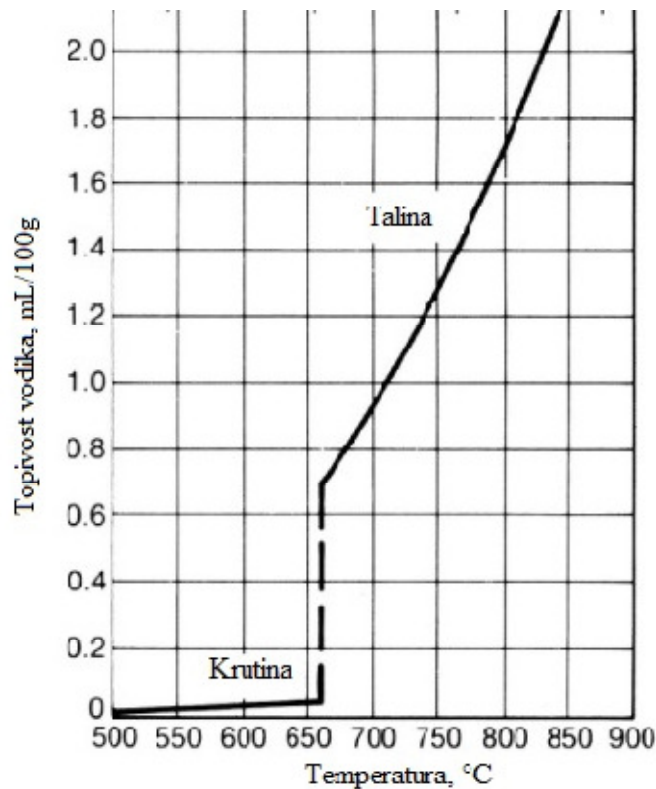
2.4.OBRADA TALINE

Kvaliteta taline i odljevka podrazumijeva ispravno taljenje i kasniju obradu taline, što se odnosi na odgovarajući kemijski sastav taline, odgovarajuću temperaturu taljenja i obrade taline. Proces proizvodnje odljevaka sastoji se od sljedećih koraka: taljenje, obrada taline (rafinacija), cijepljenje i nukleacija, rast i skrućivanje do konačnog nastanka krutine [11]. Tijekom taljenja aluminijskih legura nužno je provođenje rafinacije zbog uklanjanja plinova i pročišćavanja od uključaka koji su nastali tijekom taljenja.

Rastaljeni aluminij može otopiti različite plinove (vodik i kisik) koji se oslobađaju tijekom skrućivanja uslijed smanjenja topljivosti u krutini uz nastanak makro- i mikro- poroznosti ili mjehuravosti. U ljevačkoj se praksi zbog kratkog intervala skrućivanja primjenjuje legura AlSi12 koja je eutektičkog sastava i služi za izradu odljevaka kompleksne geometrije, otpornih na koroziju, nepropusnih odljevaka, plinskih ventila i slično. No, kod ljevačkih je legura iznimno važno usitnjavanje zrna i modificiranje oblika eutektičkog β -Si. Modifikacijom se povećava vlačna čvrstoća legure. Modifikatori su obično na bazi natrija, naročito za odljevke lijevane u pijesak, dok se modifikatori na bazi stroncija ili barija koriste za lijevanje u kokile [11, 46].

2.4.1. Otplinjavanje

Topljivost vodika u rastaljenom aluminiju i njegovim legurama ovisna je o temperaturi i prikazana dijagramom na slici 34. Topljivost vodika u aluminiju naglo pada s prelaskom iz tekućeg u kruto stanje. Nastanak mjehurića vodika prilikom hlađenja i skrućivanja taline aluminija onemogućeno je silama površinske napetosti i nedostatkom nukleacijskih mjesta za precipitaciju vodika, stoga je za nastajanje poroznosti potreban značajan suvišak koncentracije otopljenog vodika iznad granice topljivosti u krutom stanju.



Slika 34. Ovisnost topljivosti vodika u aluminiju o temperaturi [47]

Glavni legirajući elementi u aluminijskim legurama, bakar i silicij, smanjuju topljivost vodika u talini, a litij i magnezij je povećavaju [47]. Izvori vodika u talini mogu biti: atmosfera peći, uložni materijal, higroskopni talitelji, vlaga iz atmosfere, vlagom onečišćeni alati te manipulacija talinom, itd. Kada se otopljeni vodik ne može potpuno ukloniti iz taline, pri skrućivanju dolazi do pojave grešaka u obliku poroznosti.

Poroznost negativno utječe na kvalitetu površine odljevka, smanjenje žilavosti, vlačne čvrstoće, gustoće odljevka i otpornosti na koroziju, a nastaje uslijed smanjenja volumena taline prilikom skrućivanja u kalupu. Za vrijeme taljenja, talina aluminijske legure apsorbira vodik, okside i manje količine elemenata u tragovima. Za vrijeme procesa skrućivanja, otopljeni plinovi zadržavaju se u područjima gdje je talina najduže ostala u tekućem stanju, zatim se oslobađaju i pritom nastaju poroznosti. Kontrolom procesa lijevanja i specijaliziranim tehnologijama otplinjavanja može se nadzirati poroznost prilikom taljenja [47].

Jedna od tehnologija uklanjanja vodika iz taline je propuhivanje sa suhim, kemijski čistim plinom poput dušika, argona, klora ili freona [47]. Plin za propuhivanje smanjuje sadržaj otopljenog vodika u talini aluminija pomoću difuzije vodika u unutrašnjost samih mjehurića plina za propuhivanje (slika 35).



Slika 35. Otplinjavanje argonom

Upotrebom reaktivnih plinova, poput klora, povećava se brzina otplinjavanja, mijenjajući graničnu površinu plin/metal poboljšanjem kinetike difuzije. Postoje i različiti termodinamički i kinetički faktori za uklanjanje vodika iz rastaljenog aluminija. Najjednostavnija je metoda držanje metala na niskoj temperaturi kod koje je topljivost vodika u talini niska. U primjeni su i rotacijsko otplinjavanje, vakuumsko otplinjavanje i otplinjavanje kroz porozni čep [47].

Postupak otplinjavanja vibracijama koristi ultrazvučne vibracije visokog intenziteta s ciljem stvaranja oscilirajućih tlakova u talini aluminijske legure. Oscilirajući tlak djeluje na usitnjavanje mjehurića plina te ih rasprši kako bi bolje apsorbirali vodik. Ultrazvukom se unutar nekoliko minuta postiže brže otplinjavanje nego tradicionalnim metodama [47].

2.4.2. Obrada taline pod troskom

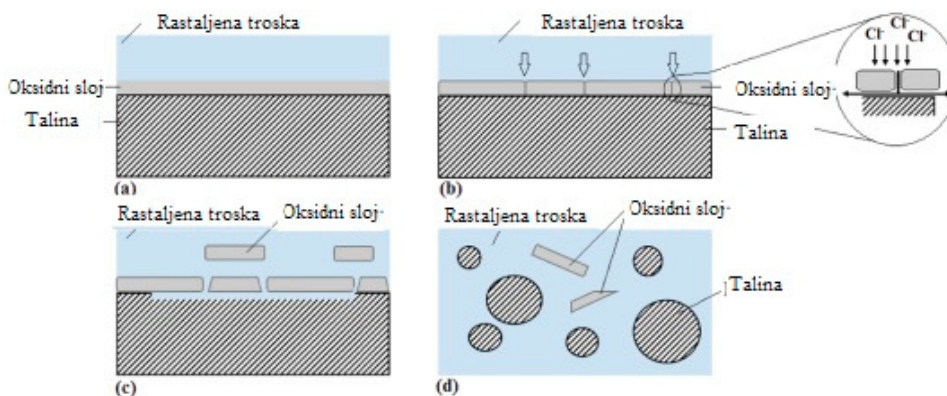
Za vrijeme taljenja aluminija, osobito pri pretaljivanju povratnog materijala i sekundarnih sirovina, često se pojavljuju oksidirani oblici i nemetalne primjese nečistoća u obliku tekućih ili krutih uključaka koji su prisutni tijekom skrućivanja taline u odljevak [48]. Uključke u talinu mogu unijeti prljavi alat, pijesak i drugi dijelovi kalupa, talog intermetalnih spojeva, ostaci sredstava za podmazivanje te oksidi legirajući elemenata ili osnovnog metala.

Talitelji koji se upotrebljavaju za obradu taline služe za olakšano skupljanje i odvajanje nepoželjnih komponenata. Temperatura mora biti dovoljno visoka da se postigne dobro fizičko odvajanje ili kemijska reakcija uz pretpostavku da je livljivost taline i talitelja dovoljno velika da se ostvari dobar kontakt i dovoljna reaktivnost [48].

Vrste talitelja koji se koriste za obradu talina aluminijskih legura su: sredstva za prekrivanje taline, sredstva za čišćenje taline, sredstva za stvaranje troske i sredstva za rafinaciju. Uloge talitelja, koji su obično anorganski kemijski spojevi, mogu biti različite, a uključuju otplinjavanje, čišćenje, oksidaciju, dezoksidaciju i usitnjavanje zrna. Površina metala je prilikom taljenja izložena djelovanju plinova iz atmosfere, prvenstveno kisika, koji reagira s metalom na površini i stvara oksidnu kožicu [48].

Mehanizam prikazan slikom 36 a) prikazuje oksidnu kožicu koja je kompaktna i nepropusna za plinove te kao takva zaustavlja daljnju oksidaciju metala (slika 36 b). No, takva zaštita metala nije dovoljno učinkovita jer prilikom prskanja dolazi do loma opne i miješanja oksidne kore s metalom (slika 36 c) koje za posljedicu ima pojavu oksidnih uključaka u odljevku (slika 36 d). Stoga je potreban dodatak zaštitnog sredstva koje štiti metal od oksidacije i apsorpcije plinova [48].

Pri taljenju legura aluminijske upotrebljavaju se zaštitno-rafinacijske soli koje se lako otapaju pri nižoj temperaturi od legure za koju se upotrebljavaju, one sprječavaju apsorpciju plinova i oksidaciju taline, neutralne su i neotrovne, lakše od legure za koju su namijenjene i poželjno je da su što manje higroskopske [48].



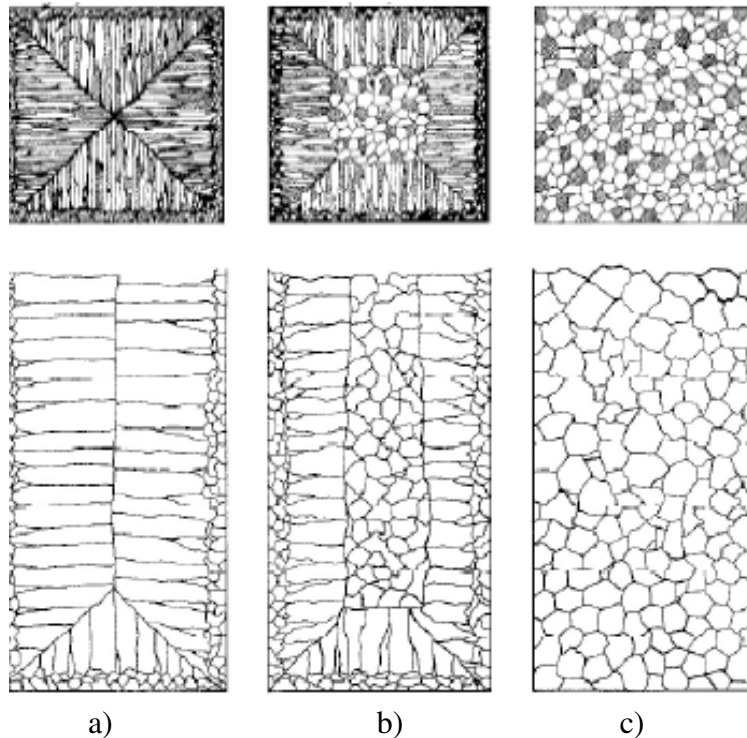
Slika 36. Djelovanje sredstva za utroskavanje:
 a) potpuna zaštita taline od utjecaja atmosfere,
 b) početak reakcije kloridnih komponenti iz troske s oksidom Al_2O_3 ,
 c) reakcija troske s oksidnim slojem
 d) miješanje taline s troskom [49]

Sredstva za utroskavanje namijenjena su izdvajanju aluminijevog oksida Al_2O_3 u sloj troske koji se stvara na površini taline štiteći metal. Ova sredstva sadrže obično sastojke koji reagiraju egzotermnom reakcijom, povisujući temperaturu uz stvaranje lokalne tečljivosti, a samim time i kut kvašenja na kontaktnoj površini troska/metal. Dvostruki fluoridi, kloridi i taljive soli sastavni su dio sredstva za utroskavanje [48].

2.4.3. Usitnjavanje zrna

Obrada taline usitnjavanjem zrna kemijskim modelom, odnosno cijepljenje, uobičajen je postupak u ljevačkoj industriji [1]. Sitnija mikrostruktura utječe na poboljšanje mehaničkih svojstava odljevka poput granice razvlačenja, žilavosti i otpornosti na tople pukotine, dobiva se bolja završna površina i strojna obradivost.

Cijepljenjem se stubičasta struktura pretvara u ravnoosnu te se smanjuje količina otpada i postiže homogena raspodjela sekundarnih faza i mikroporoznosti. Ravnoosna struktura je najpoželjnija u većini legura zbog smanjenja osjetljivosti na tople pukotine i poroznost, boljeg napajanja i boljih mehaničkih svojstava [1, 3, 11]. Primjeri različitih mikrostrukturnih zona u odljevku prikazani su slikom 37.



Slika 37. Strukturne zone u odljevku sa i bez usitnjenja zrna

- a) zamrznuta zrna stubičasta izdužena zrna
 b) zamrznuta zrna uz stijenke kalupa, stubičasta izdužena zrna i ravnoosna zrna u središtu odljevka
 c) ravnoosna zrna po cijelom presjeku odljevka [50]

Skrućivanjem komercijalnih legura aluminija bez procesa usitnjavanja zrna, javlja se gruba stubičasta struktura (slika 37 a). Prisutnost tanke zone zamrznutih zrna, posljedica je trenutnog pada temperature taline u kontaktu s kalupom. Grube strukture podložne su pucanju tijekom skrućivanja i naknadnog hlađenja odljevka, a njihova mehanička svojstva su loša. Stoga se u praksi nastoji izbjeći prisutnost stubičastih zrna u strukturi (slika 37 b) [11]. Poželjna struktura lijevanih proizvoda sastoji se od sitnih ravnoosnih zrna (slika 37 c). Cilj postupka usitnjavanja zrna je postizanje ujednačene ravnoosne strukture. U industrijskoj se proizvodnji najčešće koristi metoda usitnjavanja zrna upotrebom kemijskih sredstava čiji konstituenti djeluju kao podloge za stvaranje nukleusa prema mehanizmu heterogene nukleacije [11, 14].

2.4.3.1. Sredstva za usitnjavanje zrna

Sredstva za usitnjavanje zrna su kemijski dodaci predlegura koje mogu biti u obliku žica, ploča, šipki, saća i tableta [15]. Najčešće se u talinu dodaju predlegure aluminija koje sadrže titan i bor. Količina sredstva za usitnjavanje koja se dodaje u talinu ovisi o kemijskom sastavu, sadržaju nečistoća i uvjetima lijevanja. Najvažnija svojstva sredstva za usitnjavanje zrna su vrijeme kontakta i slabljenje učinka sredstava za usitnjavanje zrna. Vrijeme koje je potrebno da bi se postigla konačna struktura i veličina zrna naziva se vrijeme kontakta.

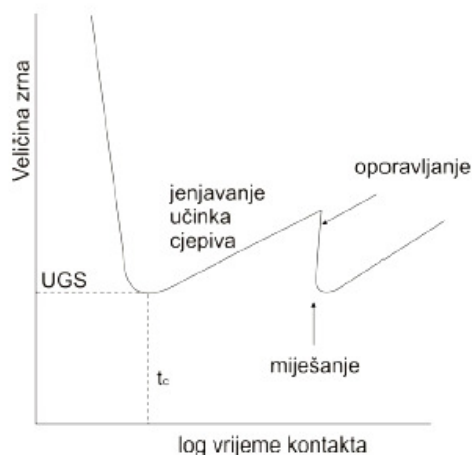
Slabljenje ili jenjavanje učinka je pojava koja se javlja zadržavanjem taline u peći ili loncu duže vrijeme te dovodi do razvoja grubozrnate stubičaste strukture. Idealno sredstvo za usitnjavanje zrna ima kratko kontaktno vrijeme, a učinak mu ne slabi duljim zadržavanjem taline u peći [15].

Postoji više vrsta sredstava za usitnjavanje zrna, a u najširoj komercijalnoj upotrebi za usitnjavanje zrna aluminijskih legura su: Al-Ti-B predlegure, Al-Ti predlegure i Al-Ti-C predlegure [3, 10]. Kad se predlegura doda u talinu, njena se metalna osnova brzo rastali i pomiješa s talinom. Titan je vrlo učinkovit kao cjepivo u količinama višim od 0,15 %, a ako se dodaje zajedno s borom, moguće je postići dobar učinak usitnjavanja zrna i pri nižim sadržajima titana. Zbog toga je uobičajeno sredstvo za usitnjavanje zrna, predlegura aluminija s 5 % titana i 1% bora (Al-5Ti-1B) u obliku žice ili pločica.

Atomski odnos titana i bora treba biti barem 1:2 kako bi sav bor bio u spoju TiB_2 uz suvišak titana. Predlegura se sastoji od TiB_2 i Al_3Ti čestica uronjenih u osnovu $\alpha-Al$. Proteklih je godina povećana uporaba sredstava za usitnjavanje zrna baziranih na sustavu Al-Ti-C, sa sadržajem titana od 3 % i 0,15 % ugljika (Al-3Ti-0,15C). Takve predlegure sastoje se od čestica TiC i Al_3Ti uronjenih u metalnu osnovu $\alpha-Al$. Prednost im je u tome što ne dovode do aglomeracije čestica i znatno su otpornija na jenjavanje učinka u prisutnosti određenih elemenata u talini [3, 10, 26].

U gotovo svim slučajevima je ukupan sadržaj titana u talini tako nizak da su Al_3Ti čestice nestabilne i otapaju se tako brzo da ne mogu imati direktan nukleacijski učinak. Dodatak predlegure stoga ima neposredno djelovanje u smislu dodatka relativno stabilnih čestica nukleanta (TiB_2 ili TiC) i promjene sastava taline povećanjem udjela titana [10, 26].

Jenjavanje učinka sredstva za usitnjavanje zrna uključuje aglomeraciju čestica nukleanta i njihovo taloženje u mirujućoj talini. Kako je prikazano na slici 38, kod standardnog sredstva za usitnjavanje zrna, u nekim se slučajevima miješanjem taline može spriječiti slabljenje djelovanja. Međutim, prisutnost određenih otopljenih elemenata u talini ubrzava slabljenje učinka i degradaciju cjepiva. Ta se pojava naziva „trovanje“ (*eng. poisoning*) [10].



Slika 38. Shematski prikaz ovisnosti veličine zrna o vremenu zadržavanja i naknadnog miješanja [51]

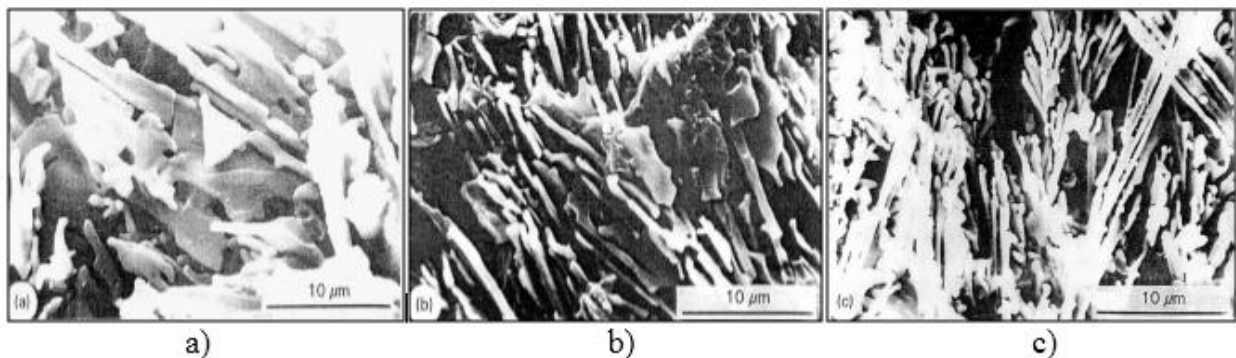
Kada se kao sredstvo za usitnjavanje zrna primjenjuje predlegura Al-Ti-B, štetan učinak na djelovanje cjepiva može imati cirkonij, silicij i krom, dok štetan utjecaj na djelotvornost predlegure Al-Ti-C imaju silicij i mangan.

2.4.4. Modifikacija

Lijevana mikrostruktura direktno utječe na mehanička svojstva odljevka jer su ona povezana s veličinom, oblikom i raspodjelom eutektika (α -Al + β -Si) u mikrostrukturi [11]. Za eutektik poznatog kemijskog sastava, moguće je optimizirati veličinu zrna, eutektičku mikrostrukturu, veličinu i raspodjelu intermetalnih čestica. Time se postiže smanjenje poroznosti u strukturi, smanjenje sklonosti pucanju, poboljšanje mehaničkih svojstava, korozijske otpornosti i kvalitete površine odljevka, smanjuje se livljivost i poboljšava samonapajanje [31]. Modifikacijom se ne mijenja α -Al, nego mehanizam rasta β -Si, a željena se mikrostruktura može dobiti brzim hlađenjem ili dodavanjem kemijskih modifikatora [11, 31].

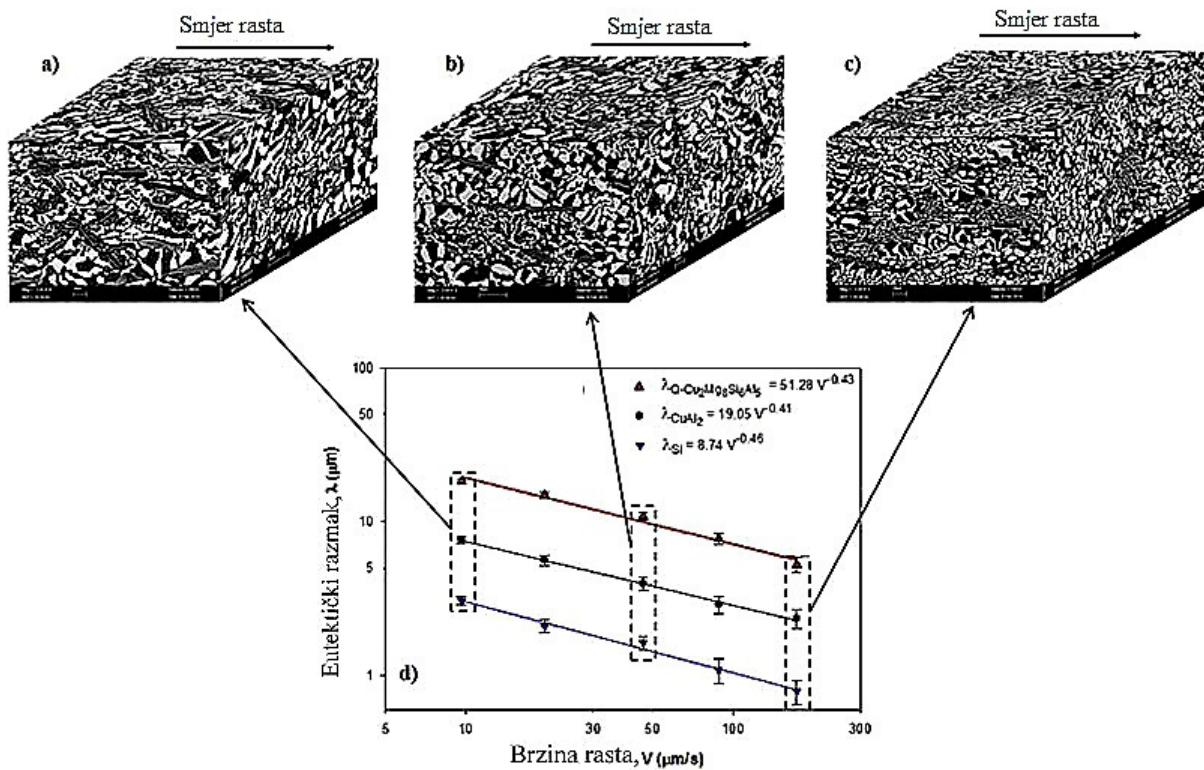
2.4.4.1. Modifikacija eutektika brzim hlađenjem

Mikrostruktura eutektika (α -Al + β -Si) modificira se povećanjem brzine hlađenja što dovodi do povećanja kinetičkog pothlađenja [14]. Ukoliko je porast pothlađenja prevelik, doći će do povezanog rasta i morfologija eutektika neće biti kontrolirana fasetiranim rastom. Povećanje brzine rasta dovodi do prijelaza fasetiranog u nefasetirani rast eutektičkog β -Si pri čemu je udio kristala dvojnika znatno manji ili ih nema. Brzine skrućivanja pogodne za modifikaciju eutektika kreću se u rasponu od 505 do 807 $\mu\text{m/s}$ i njihov je utjecaj prikazan slikama 39 i 40 [14, 18]. Može se uočiti da je struktura eutektičkog β -Si najfinija kod velike brzine skrućivanja.



Slika 39. Morfologija silicijske faze u pri različitim brzinama skrućivanja: a) 308 $\mu\text{m/s}$, b) 505 $\mu\text{m/s}$ i c) 807 $\mu\text{m/s}$ [52]

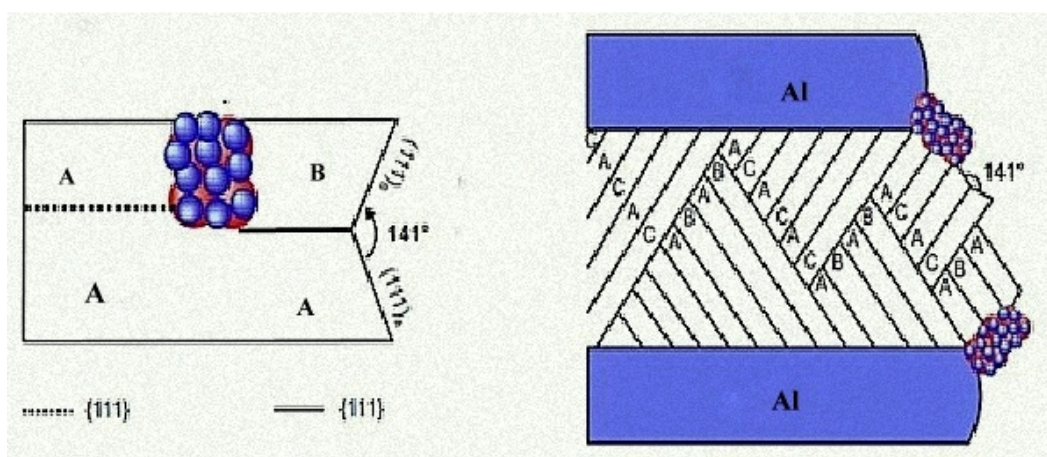
Temperatura rastuće eutektičke granične površine talina/krutina i temperatura α -Al i β -Si primarnih kristala, su funkcije brzine rasta koje su nužne za uspostavljanje zone povezanog rasta [30]. Što je veća brzina skrućivanja, temperatura je niža, što se može uočiti iz dijagrama na slici 40. Zona povezanog rasta predstavlja ovisnost brzine skrućivanja o kemijskom sastavu u danom području ili pri nižem pothlađenju pri kojem eutektik (α -Al + β -Si) raste brže od dendrita α -Al ili primarnog β -Si. Ova zona odgovara potpuno eutektičkoj mikrostrukturi [53].



Slika 40. Morfologija eutektika kao funkcija brzine rasta:
a) 10 μm/s, b) 45 μm/s i c) 150 μm/s [54]

2.4.4.2. Kemijska modifikacija eutektika

Mehanizam kemijske modifikacije može se pojasniti mehanizmom dvojnikanja induciranog nečistoćama ili IIT (*eng. impurity-induced twinning mechanism*) [53]. Nastajanjem dvojnika IIT njihova gustoća je mnogo viša i razmak im je u rasponu od 0,005 - 0,1 μm, čime se siliciju omogućava lakše grananje i savijanje. Shematski prikaz kemijske modifikacije prikazan je slikom 41.



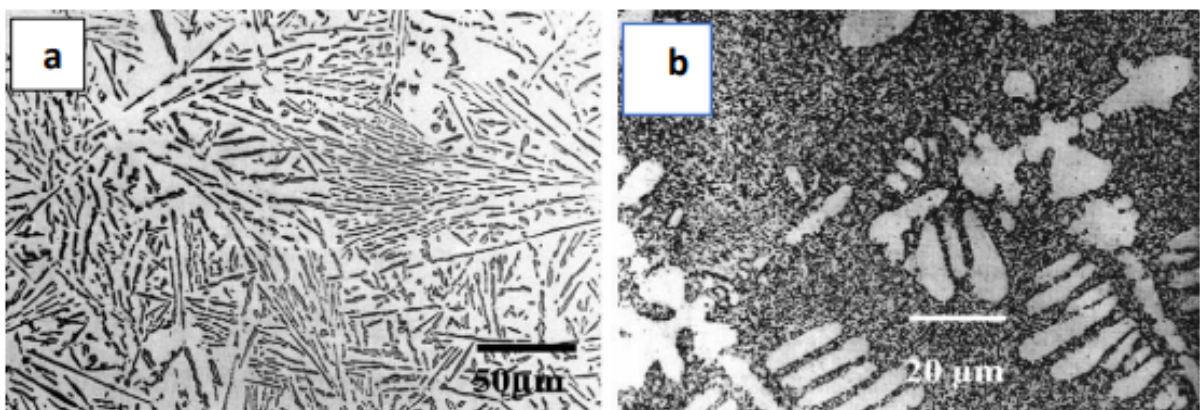
Slika 41. Kemijska modifikacija mehanizmom dvojnikanja induciranog nečistoćama [54]

Smatra se da je za induciranje procesa dvojnikanja nečistoćama, optimalan odnos radijusa atoma modificirajućeg elementa i atoma silicija 1,65 : 1 [53, 54]. Nukleacija nemedificirane faze započinje u talini, a nukleacija modificirane faze započinje na dendritima. Razlika

morfologije između nemodificiranog lamelnog, odnosno listićavog i modificiranog eutektika (α -Al + β -Si) s vlaknastom morfologijom prikazana je slikom 42.

Dodatkom kemijskih modifikatora u talinu, oblik eutektika (α -Al + β -Si) postaje zaobljeniji te se bolje povezuje s α -Al tvoreći pritom kompaktniju mikrostrukturu [54]. Natrij kao modifikator djeluje na povećanje stupnja pothlađenja, čime potiče usitnjavanje mikrostrukture eutektika s povoljnim utjecajem na mehanička svojstva.

Osim natrija, danas se upotrebljavaju i drugi kemijski modifikatori poput stroncija, antimona, fosfora i kalcija, a da bi njihov učinak bio povoljan, doziranje treba biti i u točno određenom rasponu. Modifikacija eutektika (α -Al + β -Si) može se provesti i s elementima I. i II. skupine te elementima rijetkih zemalja, ali se zbog ekonomske isplativosti i zadovoljavajuće učinkovitosti najčešće primjenjuju natrij i stroncij [11, 53, 54].



Slika 42. Mikrostruktura Al-Si podeutektičke legure:
a) pločasti β -Si u nemodificiranoj leguri,
b) vlaknasti β -Si u leguri modificiranoj stroncijem [54]

Stroncij se kao modifikator u ljevačkoj industriji najčešće upotrebljava unatoč tome što je natrij jači modifikator zbog trajnijeg učinka modifikacije [10, 11]. Učinak stroncija prisutan je i kod ponovnog pretaljivanja pa je stoga i ekološki prihvatljiviji. U talinu se dodaje kao predlegura u temperaturnom rasponu od 670 do 720 °C.

Mehanizam modifikacije pomoću natrija se zasniva na ograničavanju rasta čestica segregacijom na periferiji listića silicija. Dodatak natrija ovisno o potrebnom stupnju modifikacije iznosi od 0,005 do 0,02 % [10].

Natrij djeluje na smanjenje razmaka između eutektičkog silicija i ubrzanje skrućivanja, što znači da će kod tehnologija koje općenito imaju velike brzine skrućivanja, kao na primjer visokotlačni lijev, natrij dodatno smanjiti eutektički razmak [10].

2.4.5. Greške koje se javljaju u odljevcima

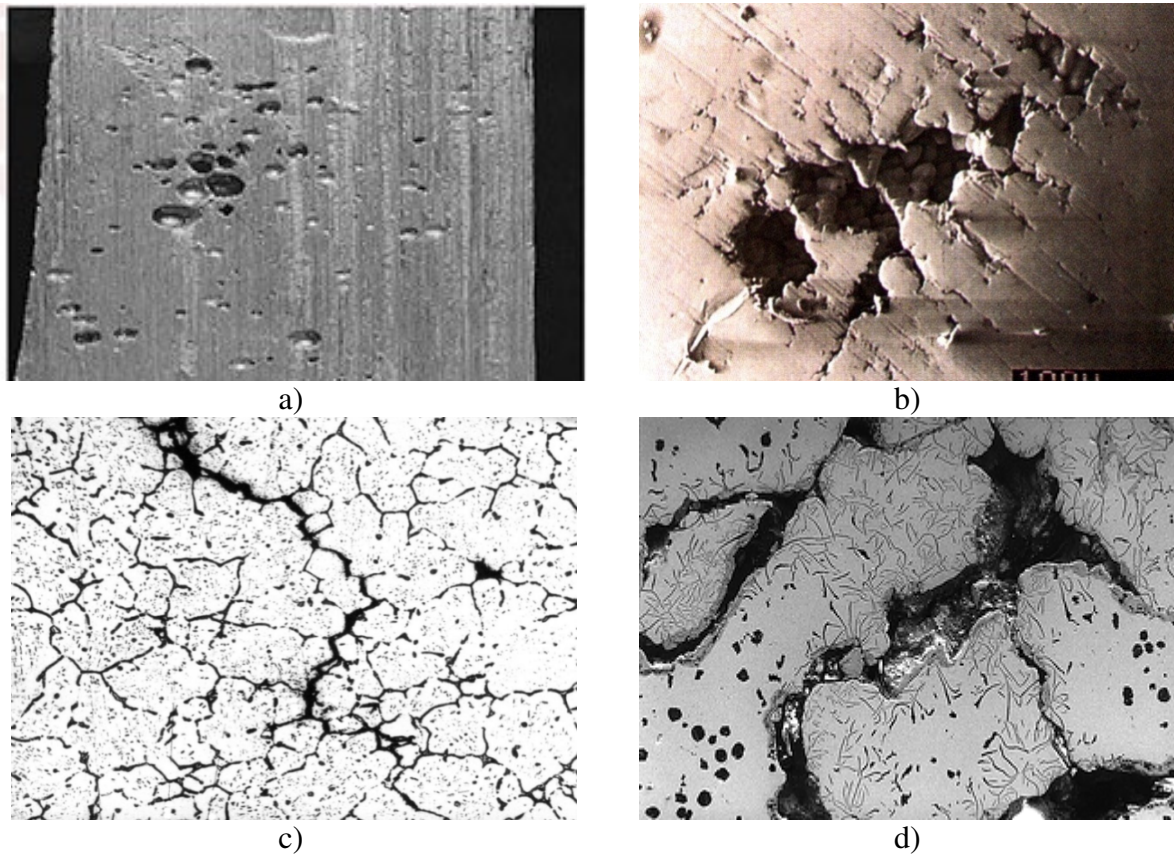
Plinska poroznost posljedica je nepotpunog ili neuspješnog postupka otplinjavanja, pri čemu mjehuri obično nisu međusobno povezani i okruglog su oblika (slika 43 a) [11]. U odljevku mogu uzrokovati tlačna naprezanja koja su proporcionalna tlaku skrućivanja.

Lunker u odljevcima nastaju kao posljedica stezanja materijala pri skrućivanju i hlađenju [11]. Obično se pojavljuju među dendritnim granama (slika 43 b). Zbog oštih rubova mogu

imati zarezni učinak i dovesti do loma. U debelostijem dijelovima odljevka, lunke su dovoljno velike da ih se lako može otkriti vizualno, ali i rendgenskom kontrolom [11].

Pukotine se često pojavljuju kao posljedica toplinskih naprezanja uslijed lokalnih deformacija odljevka tijekom hlađenja (slika 43 c). Moguće ih je spriječiti vađenjem odljevka iz kalupa pri nižim temperaturama [11].

Prisutnost uključaka u mikrostrukтури posljedica je nepotpune rafinacije taline, a često i kontakta s atmosferom tijekom lijevanja [11]. Uključci u talinu mogu doprijeti taloženjem ili pucanjem oksidne kožice (slika 43 d).



Slika 43. Greške u odljvcima:

- a) plinska poroznost [55]
- b) lunke [56]
- c) pukotina u odljevku [57]
- d) uključak oksidne kožice [58]

3. EKSPERIMENTALNI DIO

U eksperimentalnom dijelu ispitan je utjecaj tehnološke obrade taline cijepljenjem i modifikacijom na metaluršku kvalitetu, razvoj mikrostrukture i mehanička svojstva AlSi12 legure. Legura AlSi12 je eutektičkog sastava, a u tvrtki Dalekovid d.o.o. koristi se za proizvodnju gravitacijski lijevane zatezne stezaljke. U tu svrhu sintetizirane su četiri taline s četiri različite tehnološke obrade:

1. cijepljenje sredstvom na bazi Ti (Tiboral 6 te Nucleant 100) te modifikacija sredstvom na bazi natrija Na (Navac®),
2. cijepljenje dodatkom predlegure na bazi Ti i B (predlegura AlTi5B1) te modifikacija sredstvom na bazi Na (Navac®),
3. cijepljenje sredstvom na bazi Ti (Tiboral 6 te Nucleant 100) te modifikacija dodatkom predlegurom na bazi Sr (AlSr10).
4. cijepljenje dodatkom predlegure na bazi Ti i B (predlegura AlTi5B1) te modifikacija predlegurom na bazi Sr (predlegura AlSr10).

Nakon odgovarajuće tehnološke obrade, sintetizirana talina lijevana je u kokilu zatezne stezaljke, standardiziranu ASTM kokilu, kokilu za livljivost te u stepenastu probu ukalupljenu u lijevački pijesak. Lijevanjem u kokile različitih dimenzija te pješčani kalup pružen je uvid u utjecaj debljine stijenke na mikrostrukтуру i mehanička svojstva odljevaka.

Istraživanje je provedeno s ciljem procjene utjecaja tehnološke obrade taline dodatkom različitih kombinacija cjepiva i modifikatora te debljine stijenke na razvoj mikrostrukture i mehanička svojstva eutektičke AlSi12 aluminijske legure.

Istraživanje se temelji na sljedećim hipotezama:

- odgovarajuća tehnološka obrada taline povoljno će utjecati na razvoj mikrostrukture te mehanička svojstva,
- predlegura AlTi5B1 je pogodnije i učinkovitije cjepivo za eutektičku AlSi12 leguru koje će osigurati finiju i sitnozrnatu mikrostrukтуру neovisno o debljini stijenke u odnosu na cijepljenje kombiniranim dodatkom Tiborala 6 te Nucleanta 100.
- modifikacijom dodatkom predlegure AlSr10 postići će se kontrolirana, učinkovitija i stabilnija modifikacija oblika izlučenog eutektika (α -Al + β -Si).

Valjanost danih hipoteza te učinkovitost tehnoloških obrada taline, provedena je ispitivanjem fizikalnih i mehaničkih svojstava i mikrostrukture sintetiziranih talina. Ispitivanje fizikalnih svojstava obuhvatilo je mjerenje gustoće te livljivosti talina, dok je ispitivanje mehaničkih svojstava provedeno statičnim vlačnim pokusom te mjerenjem mikrotvrdoće na karakterističnim mjestima u mikrostrukтури. Analiza mikrostrukture provedena je nakon standardne metalografske pripreme brušenjem i poliranjem, a obuhvatila je svjetlosnu i elektronsku mikroskopiju.

3.1. Tehnološka obrada taline

U tablici 3 prikazana je tehnološka obrada taline koja obuhvaća dodatak uložnog materijala, cjepliva te modifikatora po loncima za sintetizirane taline.

Tablica 3. Prikaz tehnološke obrade sintetiziranih talina

Lonac br.		1	2	3	4
Uložni materijal, kg/šarži	AlSi12 blok	80	80	80	80
	AlMn75	0,32	0,32	0,32	0,32
	AlTi10	0,4	0,4	0,4	0,4
	AlSi50%, kg/šarži	2,2- 2,4	2,2- 2,4	2,2- 2,4	2,2- 2,4
Talitelj, kg/šarži	Coveral 1 %	0,8	0,8	0,8	0,8
Otplinjavanje, kg/šarži	Nitral C-19	0,15	0,15	0,15	0,15
Cijepljenje	TiB (Tiboral), Tableta/šarži	¼	/	¼	/
	Nucleant 100SP, Tableta/šarži	½	/	½	/
	AlTi5B1, kg/šarži	/	0,22	/	0,22
Modifikacija, kg/šarži	Navac®, kg/šarži	0,075	0,075	/	/
	AlSr10, kg/šarži	/	/	0,23	0,23

FDU- uređaj (slika 44 a) je pokretna jedinica koja se koristi u lijevaonicama za otplinjavanje i obradu taline te se sastoji od sustava za otplinjavanje i čišćenje aluminijskih legura. Svi FDU-uređaji koriste princip rotora koji fino raspršuje i miješa inertni plin s talinom. Mjehurići plina se rasprostiru homogeno kroz talinu te istiskuju zaostale plinove i nečistoće na površinu.

Sinteza taline u loncu 1 započela je postepenim taljenjem 80 kg uložnog materijala AlSi12 uz dodatak talitelja Coveral-a 2410 u prethodno zagrijani lonac peći za taljenje (slika 44 a). Ovisno o rezultatima analize udjela Si dodano je AlSi50% u količini od 2,2 - 2,4 kg. Nakon toga dodano je 0,4 kg AlTi10 (do 0,1 % udjela Ti) te 0,32 kg AlMn (do 40 % udjela Fe). Ulaganje je završilo cijepljenjem dodatkom ¼ tablete Tiborala te ½ tablete Nucleant 100SP. Nakon taljenja, talina je izmiješana dva puta argonom uz pomoć FDU-uređaja (slika 44 a). Miješanje taline provedeno je pri temperaturi od 780 °C. Nakon propuhivanja talina je prenesena u peć za održavanje temperature (slika 44 b) te otplinjena kemijskim putem dodatkom 0,15 kg Nitral C-19. Nakon kemijskog otplinjavanja provedena je modifikacija dodatkom dviju tableta Navac®. Kako bi se postigla maksimalna učinkovitost, lijevanje je započelo 10 min nakon dodatka modifikatora Navac®. Talina je lijevana pri temperaturi od 720 - 740°C. Učinkovitost modifikatora Navac® održana je ponovnim dodatkom ½ tablete 40 min i 80 min nakon početka lijevanja. Količina dodanog modifikatora Navac® je smanjena uslijed smanjenja količine taline. Kada se količina taline u loncu smanjila na polovicu, otplinjavanje kemijskim putem dodatkom Nitral C-19 je ponovno provedeno.



a)



b)

Slika 44. Peć za: a) taljenje s FDU-uređajem,
b) održavanje temperature

Sinteza taline u loncu 2 započela je postepenim taljenjem 80 kg uložnog materijala AlSi12 uz dodatak talitelja Coveral-a 2410 u prethodno zagrijani lonac peći za taljenje. Ovisno o rezultatima analize udjela Si dodano je 2,2 - 2,4 kg AlSi50%, 0,4 kg AlTi10 (do 0,1 % udjela Ti), te 0,32 kg AlMn (do 40 % udjela Fe). Ulaganje je završilo cijepljenjem dodatkom 0,22 kg AlTi5B1 predlegure u obliku žice. Nakon taljenja, provedeno je propuhivanje taline argonom uz pomoć FDU-uređaja pri temperaturi od 780 °C. Nakon otplinjavanja argonom, talina je prenesena u peć za održavanje temperature te otplinjena kemijskim putem dodatkom 0,15 kg Nitral C-19. Nakon kemijskog otplinjavanja provedena je modifikacija dodatkom dviju tableta Navac®. U loncu 2 modifikacija je također ponovljena 40 min i 80 min nakon početka lijevanja dodatkom 1/2 tablete Navac®. Kada se količina taline u loncu smanjila na polovicu, ponovljeno je otplinjavanje kemijskim putem dodatkom Nitral C-19.

Kao i u dva prethodna slučaja, sinteza taline u loncu 3 započela je postepenim taljenjem 80 kg uložnog materijala AlSi12 uz dodatak talitelja Coveral-a 2410 u prethodno zagrijani lonac

peći za taljenje. U lonac peći za taljenje potom su dodani AlSi50% u količini od 2,2 - 2,4 kg, zatim 0,4 kg AlTi10 (do 0,1 % udjela Ti) te 0,32 kg AlMn (do 40 % udjela Fe). Ulaganje je završeno cijepljenjem dodatkom ¼ tablete Tiborala i ½ tablete Nucleant 100SP te modifikacijom dodatkom 0,23 kg predlegure AlSr10 u obliku žice. Nakon taljenja, talina je otplinjavana argonom uz pomoć FDU-uređaja pri temperaturi od 780 °C. Obradena talina prenesena je u peć za održavanje temperature te otplinjena kemijskim putem dodatkom 0,15 kg Nitral C-19. Otplinjavanje kemijskim putem ponovljeno je nakon što je količina taline smanjena na polovicu lonca.

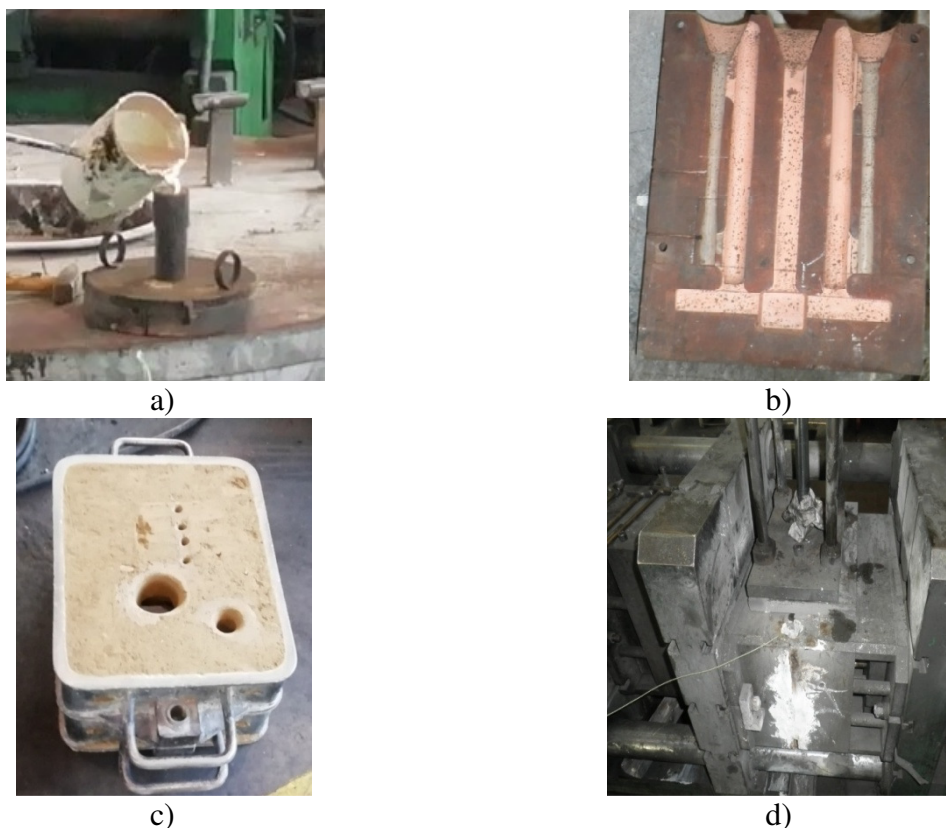
U loncu 4 talina je sintetizirana postepenim taljenjem 80 kg uložnog materijala AlSi12 uz dodatak talitelja Coveral-a 2410, 2,2 - 2,4 kg AlSi50%, 0,4 kg AlTi10 (do 0,1 % udjela Ti), te 0,32 kg AlMn (do 40 % udjela Fe). Nakon toga uslijedilo je cijepljenje dodatkom 0,22 kg AlTi5B1 predlegure u obliku žice te modifikacija dodatkom 0,23 kg predlegure AlSr10. Nakon taljenja, talina je obradena argonom uz pomoć FDU-uređaja pri temperaturi od 780 °C. Nakon propuhivanja talina je prenesena u peć za održavanje temperature te otplinjena kemijskim putem dodatkom 0,15 kg Nitral C-19. Otplinjavanje kemijskim putem ponovljeno je nakon što je količina taline smanjena na polovicu lonca.

3.2. Lijevanje

Iz peći za taljenje uzet je uzorak za određivanje i korekciju kemijskog sastava. S obzirom na dobivene rezultate kemijske analize provedena je korekcija udjela Si i Mn dodatkom AlSi50% te AlMn. Nakon što je talina prenesena u peć za održavanje temperature te provedeno otplinjavanje i modifikacija, najprije su uzeti uzorci za kemijsku analizu i određivanje gustoće taline. Nakon toga odliven je uzorak spiralne probe za mjerenje livljivosti (slika 45 a), ASTM proba za ispitivanje mehaničkih svojstava (slika 45 b) te stepenasta proba (slika 45 c). Stepenasta proba sastojala se od 4 stepenice dužine 120 mm i širine 30 mm. Debljine stepenica iznosile su 15, 20, 25 i 30 mm. Nakon lijevanja ispitnih uzoraka započeo je proces lijevanja zateznih stezaljki (slika 45 d). Proces je započeo lijevanjem 10 odljevaka zateznih stezaljki bez prekida mlaza.

U loncima 1 i 2 provedena je modifikacija dodatkom ½ tablete Navac®, praćena lijevanjem 8 odljevaka zateznih stezaljki. Na polovici lonca provedeno je otplinjavanje kemijskim putem, nakon čega je odliveno 10 odljevaka zateznih stezaljki. Modifikacija dodatkom ½ tablete Navac® ponovljena je 80 min nakon početka lijevanja. U loncima 3 i 4 lijevanje zateznih stezaljki provedeno je bez dodatne modifikacije.

Za vrijeme lijevanja spiralne, ASTM i stepenaste probe te odljevka zatezne stezaljke provedena je jednostavna toplinska analiza sustavom za toplinsku analizu „National Instruments“ NI-9211. Toplinska analiza za odljevke lijevane u kokilu provedena je direktnim postavljenjem termoparova u kalupne šupljine, dok su kod stepenaste probe termoparovi bili smješteni u keramičke izolatore za pojedine stepenice. Primjena jednostavne toplinske analize omogućila je snimanje krivulja hlađenja potrebnih za utvrđivanje karakterističnih temperatura faznih transformacija i precipitacija, odnosno rekalescencije i vremenskog intervala skrućivanja.



Slika 45. Eksperimentalni postav: a) lijevanje u kokilu za spiralnu probu
 b) kokila za ASTM probu
 c) pješčani kalup za stepenastu probu
 d) kokila za gravitacijski lijevanu zateznu stezaljku

3.3. Kemijska analiza

Uzorkovanje za analizu kemijskog sastava taline provedeno je u dva koraka. Najprije je uzet uzorak u peći za taljenje kako bi se korigirao kemijski sastav, prvenstveno udjeli Si i Mn. Kontrola kemijskog sastava provedena je na optičkom emisijskom spektrometru LECO SA-2000 SURFACE ANALYZER u laboratoriju tvrtke Dalekovod d.o.o. Potom je uzorkovanje provedeno u peći za održavanje temperature taline nakon dodatka modifikatora. Uzorkovanje je provedeno kako bi se utvrdio udio Na i Sr u talini, dok je analiza provedena na optičkom emisijskom spektrometru tipa SPECTRO MAX x LMM 04 u tvrtci CIAL d.o.o.

3.4. Određivanje gustoće

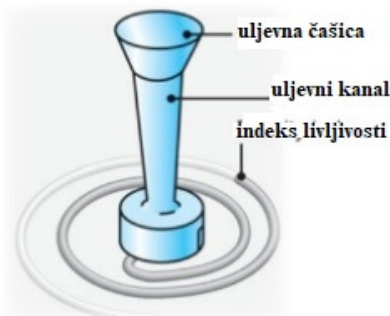
Nakon taljenja te tehnološke obrade taline cijepljenjem i modifikacijom, iz peći za održavanje temperature uzeti su uzorci za analizu indeksa gustoće. Na osnovi Arhimedovog zakona određivan je indeks naplınjenosti uspoređivanjem dvaju uzoraka od kojih jedan skrućuje na zraku, a drugi u vakuumu. Slikom 46 prikazan je uređaj za određivanje indeksa gustoće. Mjerenje gustoće provedeno je u tvrtci Dalekovod d.o.o.



Slika 46. Uređaj za određivanje indeksa gustoće taline [59]

3.5. Određivanje livljivosti

Za ispitivanje livljivosti koristi se takozvana spiralna proba (slika 47) koja ima oblik Arhimedove spirale te sami odljevak nakon skrućivanja u kokili poprima isti oblik. Prije lijevanja u kokilu za spiralnu probu bilo je potrebno zagrijati kokilu na temperaturu od 150 do 250 °C. Livljivost se nakon skrućivanja određuje dužinom odlivene spirale.



Slika 47. Spiralna proba za određivanje livljivosti [60]

Određivanje livljivosti spiralnom probom je jednostavna tehnika koja se temelji na određivanju udaljenosti od uljavnog kanala u spiralnu kalupnu šupljinu do koje je talina došla. Udaljenost se može mjeriti pomoću točkastih oznaka koje su ravnomjerno raspoređene na površini kokile te ostaju na odljevku nakon skrućivanja.

3.6. Mehanička ispitivanja

Ispitivanja mehaničkih svojstava provedena su statičkim vlačnim pokusom i mjerenjem mikrotvrdoće. Ispitivanje vlačne čvrstoće provedeno je u Laboratoriju za obradu kovina deformiranjem Zavoda za mehaničku metalurgiju. Ispitivanje mikrotvrdoće provedeno je u Laboratorij za željezo, čelik i ljevarstvo Zavoda za procesnu metalurgiju Metalurškog fakulteta Sveučilišta u Zagrebu.

Statični vlačni pokus proveden je na ZWICK kralnici uz kontinuirano vlačno opterećenje uzoraka do loma, pri sobnoj temperaturi u skladu s normom EN 10002-1. Pri ispitivanju se kontinuirano mjerila sila i produljenje ispitnog uzorka te se pisačem grafički registrirao dijagram sila - produljenje. Tijekom ispitivanja uzorci su podvrgnuti statičkom vlačnom opterećenju, pri konstantnoj brzini razvlačenja od 5 mm/min. U ovom radu statičnim vlačnim pokusom, izmjerene su vrijednosti sile loma F , promjena duljine ΔL uzorka i suženje poprečnog presjeka ΔS . Pomoću tih parametara dobivene su vrijednosti vlačne čvrstoće R_m ,

istezanja *A* i kontrakcije *Z*. Statički vlačni pokus proveden je na odljevcima bez prethodne strojne obrade te uzorcima ASTM probe i stepenaste probe nakon strojne obrade (oznaka *O*), kako je prikazano na slici 48 a i b.



a)



b)

Slika 48. Prikaz uzorkovanja za mehanička ispitivanja iz: a) ASTM probe, b) Stepenaste probe

Prilikom uzorkovanja iz ASTM probe uzete su epruvete za statički vlačni pokus iz ispitnog dijela odljevka (oznaka MFE) te priljevnog dijela odljevka (oznaka MFP). Na stepenastim probama uzete su epruvete s pojedinačnih stepenica (oznaka S1 - S4). Popis oznaka uzoraka za mehanička ispitivanja prikazan je u tablici 4.

Tablica 4. Prikaz oznaka uzoraka za mehanička ispitivanja

Lonac br.	Odljevak	ASTM		Stepenasta proba			
1	O1	MFE1*	MFP1*	S11*	S12	S13	S14
2	O2	MFE2	MFP2	S21	S22	S23	S24
3	O3	MFE3	MFP3	S31	S32	S33	S34
4	O4	MFE4	MFP4	S41*	S42	S43	S44

* Nedostaju rezultati mehaničkih ispitivanja i fraktografije zbog nemogućnosti strojne obrade uzoraka

Strojnom obradom, dobiveni su uzorci (slika 49) ukupne dužine 100 mm te promjera \varnothing 6 mm s ispitnim dijelom epruvete dužine 60 mm sukladno normi EN 10002-1.



Slika 49. Uzorak za mehanička ispitivanja nakon kidanja

Mjerenje mikrotvrdoće Vickersovom metodom provedeno je s ciljem određivanja tvrdoće pojedinih mikrostrukturnih faza na mikrotvrdomjeru Leica VMHT proizvođača Olympus. Utiskivač je četverostrana istostranična dijamantna piramida s vršnim kutom 136° koja prodire u uzorak silom opterećenja $0,98\text{ N}$, a potom se mjere dijagonale utisnute piramide te automatski izračunavaju vrijednosti mikrotvrdoće.

3.7. Thermo-Calc programski paket

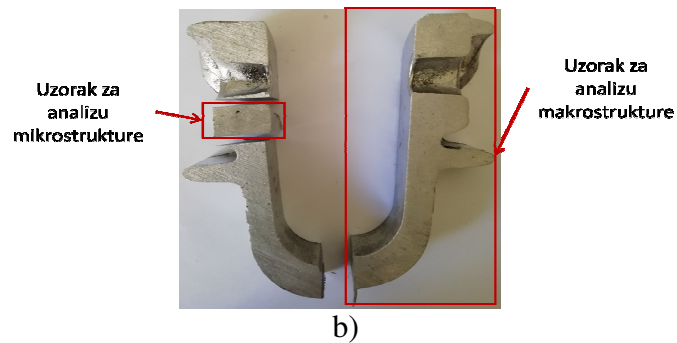
Rezultati analize kemijskog sastava korišteni su kao ulazni parametar za izračunavanje dijagrama stanja uz pomoć programskog paketa Thermo-Calc TCW 5.0 u skladu s bazom za aluminij TCAL 6b na Oddeleku za materiale in metalurgijo Naravoslovnotehniške fakultete Univerze v Ljubljani. Programskim paketom Thermo-Calc dobivene su reakcije za slijed skrućivanja u ravnotežnim uvjetima.

3.8. Metalografska analiza

Metalografska analiza provedena je na uzorcima uzetim iz odljevaka zateznih stezaljki kako je prikazano na slici 50 te stepenastih i ASTM proba nakon ispitivanja mehaničkih svojstava. Uzorci za metalografsku analizu pripremljeni su standardnim metalografskim postupkom brušenja i poliranja. Na prijelomnim površinama uzoraka provedena je fraktografska analiza bez prethodne standardne metalografske pripreme. Metalografska analiza provedena je na svjetlosnom i pretražnom elektronskom mikroskopu.



a)



Slika 50. Mjesta uzorkovanja za metalografsku analizu: a) iz odljevka, b) za makrostrukturu i mikrostrukturu

3.8.1. Priprema uzoraka

Za metalografsku pripremu bilo je potrebno najprije izrezati uzorke iz odljevaka pomoću rezalice sa sustavom za hlađenje emulzijom proizvođača Buehler, prikazanu na slici 51.



Slika 51. Rezalica sa sustavom za hlađenje emulzijom

Uzorci izrezani na odgovarajuću dimenziju ulagani su u vodljivu ugljičnu masu u uređaju za vruće ulaganje uzoraka SimpliMet1000 proizvođača Buehler (slika 52). Ulaganje uzoraka provedeno je pri temperaturi 150 °C i tlaku 290 bara. Nakon ulaganja svaki je uzorak označen za daljnju pripremu i analizu.



Slika 52. Uređaj za vruće ulaganje uzoraka SimpliMet 1000

Brušenje i poliranje uzoraka provedeno je na uređaju Vector LC proizvođača Buehler (slika 53) s brusnim papirima gradacija 120, 240, 400, 600 i 1000 u trajanju od 2,5 min primjenom

sile od 10 N, pri brzini okretanja od 120 ^o/min. Tijekom brušenja uzoraka, kontinuirano se provodilo hlađenje uzoraka vodom.

Nakon brušenja uzoraka, na istom je uređaju provedeno poliranje na platnu (file) uz korištenje vodene otopine glinice (Al₂O₃) granulacije 3 μm. Primijenjena je sila od 10 N pri brzini okretanja od 120 ^o/min, u trajanju do 3 minute.



Slika 53. Uređaj za brušenje i poliranje Vector LC

Uzorci su nakon poliranja isprani vodom, odmašćeni u etanolu. Za mikrostrukturnu analizu provedeno je nagrivanje uzoraka te su korištene sljedeće otopine:

- a) POLTON-ova otopina (60 ml HCl + 30 ml HNO₃ + 5 ml HF + 5 ml H₂O) za analizu makrostrukture,
- b) KELLER-ova otopina (2,5 ml HNO₃ + 1,5 ml HCl + 1,0 ml HF) za mikrostrukturnu analizu te
- c) KAUSTIČNO KEMIJSKO NAGRIVANJE u 30 % vodenoj otopini NaOH te ispiranje u 1 M otopini HCl za SEI (*eng. Scanning electron imaging*) analizu morfologije β-Si.

Kemijsko nagrivanje uzoraka u POULTON-ovoj i KELLER-ovoj otopini provedeno je uranjanjem prethodno pripremljene površine uzorka u sredstvo za nagrivanje. Ovisno o stanju površine uzorka, nagrivanje je provedeno u trajanju od 5 - 10 s.

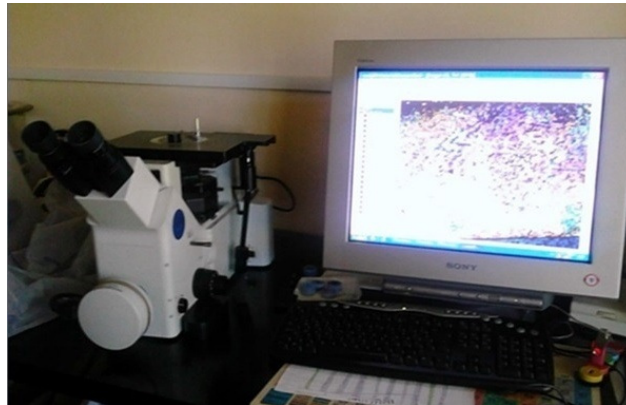
Kaustično kemijsko nagrivanje provedeno je u ultrazvučnoj kupelji uranjanjem uzoraka u 30 % - tnu vodenu otopinu NaOH u trajanju od 20 min. Nakon nagrivanja uzorci su isprani pod vodom te uronjeni u 1 M otopinu HCl-a u trajanju od 5 min. Ovisno o stanju površine ciklusi nagrivanja i ispiranja su ponovljeni. Uzorci za metalografsku analizu prikazani su na slici 54.



Slika 54. Uzorci za metalografsku analizu

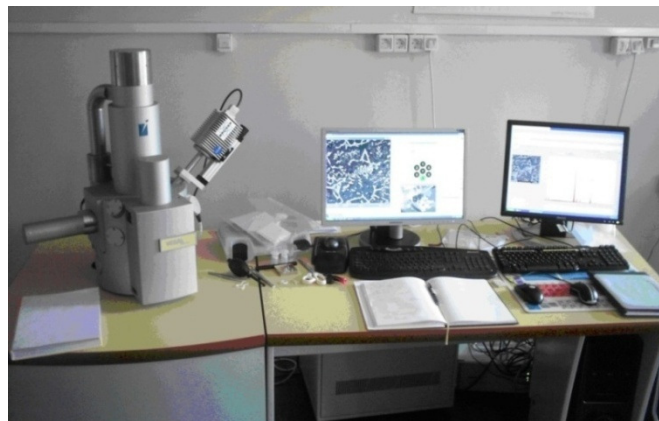
3.8.2. Mikrostrukturna ispitivanja

Metalografska analiza pripremljenih uzoraka najprije je provedena na svjetlosnom mikroskopu Olympus GX51 opremljenom digitalnom kamerom Olympus DP70 te programskim paketom Analysis Materials Research Lab Olympus za obradu slike (slika 55). Metalografska ispitivanja provedena su u svrhu analize makrostrukture, mikrostrukture te mjerenja udaljenosti između sekundarnih dendritnih grana SDAS (*eng. Secunrary Dendrite Arm Spacing*).



Slika 55. Svjetlosni mikroskop Olympus GX51

Mikrostrukturna su ispitivanja nakon metalografskih provedena na pretražnom elektronskom mikroskopu Tescan VEGA LSH, proizvođača Bruker, koji je opremljen energijskim disperzivnim spektrometrom (slika 56). Elektronska mikroskopija i disperzivna spektrometrija provedene su s ciljem analize prijelomne površine uzoraka nakon kidanja te identifikacije prisutnih intermetalnih spojeva nakon kaustičnog kemijskog nagrizanja.



Slika 56. Pretražni elektronski mikroskop Tescan VEGA LSH

Metalografska priprema i svjetlosna mikroskopija provedeni su u Laboratoriju za željezo, čelik i ljevarstvo Zavoda za procesnu metalurgiju Metalurškog fakulteta Sveučilišta u Zagrebu. Elektronska mikroskopija i disperzivna spektrometrija provedene u Laboratoriju za fiziku i strukturna ispitivanja Zavoda za fizičku metalurgiju Metalurškog fakulteta Sveučilišta u Zagrebu.

4. REZULTATI I DISKUSIJA

4.1. Rezultati analize kemijskog sastava

Rezultati analize kemijskog sastava uzoraka uzetih iz peći za taljenje prikazani su u tablici 5.

Tablica 5. Analiza kemijskog sastava uzoraka iz peći za taljenje

LONAC br.	Element, mas. %							
	Al	Si	Fe	Cu	Mn	Mg	Ni	Ti
1	86,4	10,4	0,121	0,00	0,238	0,013	0,036	0,124
2	87,0	10,3	0,117	0,00	0,179	0,013	0,034	0,090
3	86,2	10,8	0,138	0,00	0,247	0,017	0,036	0,107
4	86,1	11,1	0,116	0,00	0,038	0,024	0,036	0,084

U tablici 5 dan je pregled rezultata analize kemijskog sastava u peći za taljenje za sva 4 lonca. Udio Si najviši je u loncu 4 te iznosi 11,1 mas. %, a najniži u loncu 2 gdje je 10,3 mas. %. Najviši udio Fe izmjeren je u loncu 3 te iznosi 0,138 mas. %, dok je najniži u loncu 4 gdje udio Fe iznosi 0,116 mas. %. Najveća razlika u masenom udjelu za sva 4 lonca primjećuje se u slučaju Mn koji se kretao od najviših 0,247 mas. % u loncu 3 do 0,038 mas. % u loncu 4. Udio Mg jednak je za lonce 1 i 2 te iznosi 0,013 mas. %. U loncima 3 i 4 vidljiv je porast udjela Mg do maksimalnih 0,024 mas. % za lonac 4. Udio Ti najviši je u loncima 1 (0,124 mas. %) i 3 (0,107 mas. %) što se povezuje s dodatkom cjepiva TiB (Tiboral) i Nucleant 100SP.

Rezultati analize kemijskog sastava uzoraka uzetih iz peći za održavanje temperature prikazani su u tablici 6 kao i kemijski sastav propisan normom EN AB 44100 za AlSi12 leguru.

Tablica 6. Analiza kemijskog sastava uzoraka iz peći za održavanje temperature

LONAC br.	Element, mas. %									
	Al	Si	Fe	Cu	Mn	Mg	Ni	Ti	Na	Sr
1	87,3	12,180	0,116	0,0039	0,204	0,0041	0,0024	0,084	0,0120	0,0001
2	87,4	12,110	0,112	0,0016	0,198	0,0049	0,0021	0,059	0,0140	0,0001
3	87,3	12,200	0,117	0,0016	0,201	0,0057	0,0033	0,081	0,0040	0,0018
4	87,4	12,190	0,112	0,0013	0,180	0,0054	0,0024	0,056	0,0003	0,0069
EN AB 44100	Ostatak	10,35 - 13,5	≤ 0,55	≤ 0,10	≤ 0,55	≤ 0,10	≤ 0,10	≤ 0,15	-	-

Iz tablice 6 vidi se da kemijski sastav AlSi12 legure odgovara sastavu propisanom normom EN AB 44100. Udio Si ne razlikuje se značajno za sva 4 lonca te se kreće od najnižih 12,11 mas. % u loncu 2 do najviših 12,20 mas. % u loncu 3. Najviši udio Fe također je izmjeren u loncu 3 (0,117 mas. %), a najniži u loncima 2 i 4 gdje je udio Fe jednak te iznosi 0,112 mas. %. Udio Mn podjednake je vrijednosti za lonce 1 (0,204 mas. %) i 3 (0,201 mas. %), a najniži udio Mn iznosi 0,180 mas. % u loncu 4. Udio Mg niži je u loncima 1 (0,0041 mas. %) i 2 (0,0049 mas. %), nego u loncima 3 (0,0057 mas. %) i 4 (0,0054 mas. %). Sadržaj Ni najniži je u loncu 2 (0,0021 mas. %), a najviši u loncu 3 (0,0033 mas. %). Udio Ti viši je u loncima 1 (0,084 mas. %) i 3 (0,081 mas. %) u odnosu na lonce 2 (0,059 mas. %) i 4 (0,056 mas. %) što se povezuje s dodatkom cjepiva TiB (Tiboral) i Nucleant 100SP.

Razlika u masenom udjelu Na u loncima 1 (0,0120 mas.%) i 2 (0,0140 mas. %) u odnosu na lonce 3 (0,0040 mas. %) i 4 (0,0003 mas. %) povezuje se s dodatkom sredstva za modifikaciju na bazi Na Navac® u lonce 1 i 2. Razlika u masenom udjelu Sr u loncima 1 i 2 (0,0001 mas. %) u odnosu na lonce 3 (0,0018 mas. %) i 4 (0,0069 mas. %) povezuje se s dodatkom sredstva za modifikaciju na bazi Sr AlSr10 u lonce 3 i 4

Usporedbom tablica 5 i 6 uočava se porast masenog udjela Si nakon korekcije sastava dodatkom 2,2 – 2,4 kg AlSi50% pri čemu se postiže eutektički sastav od 12 mas. % Si. Dodatkom AlMn75 postignuta je manja razlika u udjelu Mn između lonaca. Vidljiv je porast udjela Mg u peći za zadržavanje temperature do vrijednosti od najviših 0,0057 mas. % u loncu 3, u odnosu na peć za taljenje gdje je udio Mg iznosio najviše 0,0024 mas. % u loncu 4. Udio Ti u peći za održavanje temperature niži je u odnosu na peć za taljenje za sva 4 lonca.

Za lonce 1 i 2 provedena je modifikacija sredstvom na bazi Na u peći za zadržavanje temperature. Budući da minimalan dodatak Na potreban za modifikaciju iznosi 0,005 do 0,02 mas. %, očekuje se postizanje potpuno modificirane mikrostrukture. Modifikacija u loncima 3 i 4 provedena je dodatkom Sr. Učinkovita modifikacija Sr postiže se udjelima od 0,008 do 0,040 mas. % Sr što znači da su dodaci Sr u loncima 3 i 4 nedovoljni za postizanje potpuno modificirane strukture.

4.2. Rezultati određivanja gustoće

Određivanje gustoće provedeno je u tvrtci Dalekovod d.o.o. pomoću uređaja Hydralvac uspoređivanjem uzoraka od kojih jedan skrućuje na zraku, a drugi u vakuumu. Indeks napljinjenosti taline povezan je s udjelom vodika u talini koji dovodi do plinske poroznosti. Kvalitetnom i dobro obrađenom talinom smatra se ona čiji je indeks napljinjenosti ≤ 3 . Rezultati određivanja gustoće prikazani su u tablici 7.

Tablica 7. Rezultati određivanja gustoće

Lonac br.	Gustoća legure (vakuum), g/cm ³	Gustoća legure (zrak), g/cm ³	Indeks napljinjenosti taline, %
1	2,24	2,41	7,31
2	2,05	2,25	9,29
3	2,13	2,29	6,84
4	2,05	2,27	9,63

Gustoća legure koja je skrućivala u vakuumu kreće se od najviših 2,24 g/cm³ za lonac 1 do najnižih 2,05 g/cm³ za lonce 2 i 4. Gustoća legure koja je skrućivala u vakuumu niža je za sva 4 lonca u odnosu na leguru koja je skrućivala na zraku. Najviša vrijednost gustoće legure koja je skrućivala na zraku također je izmjerena u loncu 1 te iznosi 2,41 g/cm³, a najniža u loncu 2 gdje iznosi 2,25 g/cm³.

Najniži indeks napljinjenosti izmjeren je za lonac 3 u kojem je provedena tehnološka obrada taline dodatkom cjepiva TiB (Tiboral) i Nucleant 100SP te modifikacija dodatkom sredstva na bazi Sr. Indeks napljinjenosti taline najviši je u loncu 4 kod kojeg je tehnološka obrada provedena cjepivom AlTi5B1 te modifikacija dodatkom sredstva na bazi Sr.

Budući da su vrijednosti indeksa napljinjenosti taline iznad 3, očekuje se visok udio plinskih poroznosti u odljevcima.

4.3. Rezultati određivanja livljivosti

Rezultati određivanja livljivosti prikazani su tablicom 8. Iz tablice se uočava da je najviša livljivost taline u loncu 3, a najniža u loncu 4. Primjećuje se približno jednaka vrijednost livljivosti za lonce 1 (650 mm) i 3 (700 mm) što se ponovno može povezati s tehnološkom obradom dodatkom cjepiva TiB (Tiboral) i Nucleant 100SP. Niža vrijednost livljivosti za lonce 2 (550 mm) i 4 (450 mm) može se povezati s višim indeksom naplinjenosti taline.

Tablica 8. Rezultati određivanja livljivosti

Lonac br.	1	2	3	4
Livljivost, mm	650	550	700	450

4.4. Rezultati jednostavne toplinske analize

Primjena jednostavne toplinske analize omogućila je snimanje krivulja hlađenja tijekom skrućivanja odljevaka zateznih stezaljki, ASTM te stepenastih proba za svaki lonac. Analizom dobivenih krivulja hlađenja utvrđene su karakteristične temperature faznih transformacija i precipitacija odnosno rekalescencije te temperaturnog i vremenskog intervala skrućivanja. Rezultati jednostavne toplinske analize odljevske zatezne stezaljke prikazani su tablicom 9.

Tablica 9. Rezultati toplinske analize za odljevke zatezne stezaljke

Lonac br.	T_L , °C	T_{Emin} , °C	T_{Emax} , °C	ΔT_E , °C	T_S , °C	ΔT_{L-S} , °C	Δt_{L-S} , °C
1	578,73	527,23	527,75	0,52	523,39	55,34	23,50
2	582,41	527,09	257,42	0,33	516,37	66,04	35,00
3	598,57	541,34	556,50	15,16	510,16	88,41	35,00
4	576,82	512,64	521,58	8,94	486,59	90,23	31,00

Na temelju rezultata jednostavne toplinske analize za odljevke zatezne stezaljke može se zaključiti kako je znatno uži interval skrućivanja eutektika ΔT_E postignut za taline modificirane sredstvom na bazi Na (lonac 1 i 2). Temperaturni interval skrućivanja ΔT_{L-S} proširen je kod talina modificiranih stroncijem (lonac 3 i 4).

Rezultati jednostavne toplinske analize za ASTM probe prikazani su u tablici 10.

Tablica 10. Rezultati toplinske analize za odljevke ASTM probe

Lonac br.	T_{Emin} , °C	T_{Emax} , °C	ΔT_E , °C	T_S , °C	Δt_{L-S} , °C
1	523,58	525,82	2,24	521,36	4,60
2	517,02	522,21	5,19	511,10	12,00
3	524,88	531,12	6,24	520,97	14,00
4	525,12	526,40	1,28	522,54	14,00

Kod ASTM proba likvidus temperature nisu registrirane sustavom za jednostavnu toplinsku analizu zbog visoke brzine skrućivanja kao rezultat tanke stijenke odljevka. Tanka stjenka odljevaka ASTM probe rezultirala je također i kraćim vremenskim intervalom skrućivanja u odnosu na odljevke zatezne stezaljke.

Rezultati jednostavne toplinske analize za stepenaste probe prikazani su u tablici 11.

Tablica 11. Rezultati jednostavne toplinske analize za odljevke stepenaste probe

Lonac br.	Stepenica	T_L , °C	T_{Emin} , °C	T_{Emax} , °C	ΔT_E , °C	T_S , °C	Δt_{L-S} , °C
1	S11	-	528,72	529,99	1,27	519,30	-
	S12	-	532,07	533,08	1,01	518,67	-
	S13	580,89	563,57	564,33	0,76	520,70	1025,50
	S14	-	535,07	536,16	1,09	515,83	-
2	S21	-	541,49	542,36	0,87	522,78	-
	S22	597,64	564,47	564,61	0,14	534,13	969,00
	S23	-	535,70	536,88	1,18	521,87	5,00
	S24	581,33	561,84	562,11	0,27	529,56	1093,00
3	S31*	-	-	-	-	520,74	-
	S32*	-	-	-	-	522,37	-
	S33	-	541,30	542,67	1,37	516,74	-
	S34	-	539,44	541,17	1,73	520,56	-
4	S41	-	552,54	553,41	0,87	528,00	-
	S42	-	535,42	536,79	1,07	521,16	-
	S43	-	529,52	535,53	6,01	523,37	-
	S44	588,92	560,09	560,89	0,80	525,86	1054,00

* Očitavanje temperature nije bilo moguće za stepenastu probu iz lonca 3.

Iz tablice 10 može se uočiti redosljed skrućivanja od prve do četvrte stepenice za sva 4 lonca od najtanje stijenke (15 mm) do najdeblje stijenke (30 mm), pri tome najtanja stepenica skrućuje u najkraćem vremenskom intervalu, a najdeblja u najdužem vremenskom intervalu.

Najviša likvidus temperatura T_L zabilježena je u loncu 2 te iznosi 597,67 °C, a najniža u loncu 1 gdje iznosi 580,89 °C. Temperaturni interval eutektičke reakcije T_E kreće se uglavnom između 0,73 i 1,73 °C u svim loncima i stepenicama. Najkraći temperaturni interval T_E iznosi 0,14 °C za S22 u loncu 2, a najdulji za S43 u loncu 4.

4.5. Rezultati proračuna ravnotežnog skrućivanja uz pomoć Thermo-Calc programskog paketa

U tablici 12. Prikazani su rezultati ravnotežnog slijeda skrućivanja za taline modificirane Na (lonac 1 i 2) dobivene uz pomoć programskog paketa Thermo-Calc.

Tablica 12. Reakcije ravnotežnog skrućivanja za taline modificirane Na

Lonac br.	Temperatura, °C	Reakcija
1	630,00 *	$L + NaSi (HT) \rightarrow L + AlSi_3Ti_2$
	611,98 *	$L + NaSi (HT) \rightarrow L + NaSi (LT) + AlSi_3Ti_2$
	576,58 *	$L + NaSi (LT) + AlSi_3Ti_2 \rightarrow L + \alpha-Al + AlSi_7Ti_4$
2	611,98 *	$L + NaSi (HT) \rightarrow L + NaSi (LT)$
	600,00 *	$L \rightarrow L + AlSi_3Ti_2 + NaSi (LT)$
	580,00	$L \rightarrow L + \alpha-Al + AlSi_3Ti_2$
	576,60	$L + AlSi_3Ti_2 \rightarrow L + \alpha-Al + AlSi_7Ti_4$

*Thermo-Calc visokotemperaturne spojeve označava kao HT, a niskotemperaturne kao LT.

Na temelju rezultata Thermo-Calc proračuna skrućivanje u loncu 1 započinje pri temperaturi od 630 °C skrućivanjem AlSi_3Ti_2 iz taline. Skrućivanje završava transformacijom dendritne mreže $\alpha\text{-Al}$ i skrućivanjem AlSi_7Ti_4 faze pri temperaturi od 576,58 °C.

U loncu 2 slijed skrućivanja započinje pri 611,98 °C skrućivanjem niskotemperaturnog NaSi. Pri 580 °C dolazi do transformacije dendritne mreže $\alpha\text{-Al}$ i skrućivanja AlSi_3Ti_2 koji pri 576,60 °C prelazi u AlSi_7Ti_4 .

U tablici 13. prikazani su rezultati ravnotežnog slijeda skrućivanja za taline modificirane Sr (lonac 3 i 4) dobivene uz pomoć programskog paketa Thermo-Calc.

Tablica 13. Reakcije ravnotežnog skrućivanja za taline modificirane Sr

Lonac br.	Temperatura, °C	Reakcija
3	630,00 *	$\text{L} \rightarrow \text{L} + \text{AlSi}_3\text{Ti}_2 + \text{NaSi (HT)}$
	611,98 *	$\text{L} + \text{NaSi (HT)} \rightarrow \text{L} + \text{NaSi (LT)}$
	579,56	$\text{L} + \text{AlSi}_3\text{Ti}_2 \rightarrow \text{L} + \alpha\text{-Al}$
	576,58	$\text{L} + \text{AlSi}_3\text{Ti}_2 \rightarrow \text{L} + \alpha\text{-Al} + \text{AlSi}_7\text{Ti}_4$
	576,14 *	$\text{L} + \text{AlSi}_7\text{Ti}_4 + \text{NaSi (HT)} \rightarrow \text{L} + \alpha\text{-Al} + \beta\text{-Si}$
	575,47 *	$\text{L} + \text{AlSi}_7\text{Ti}_4 + \text{NaSi (HT)} \rightarrow \text{L} + \alpha\text{-Al} + \beta\text{-Si} + \text{AlSi}_3\text{Ti}_2$
	574,73	$\text{L} + \text{NaSi (HT)} \rightarrow \text{L} + \alpha\text{-Al} + \beta\text{-Si} + \text{AlSi}_3\text{Ti}_2 + \text{Al}_{15}(\text{Fe,Mn})_3\text{Si}_2$
	480,00	$\alpha\text{-Al} + \text{Al}_{15}(\text{Fe,Mn})_3\text{Si}_2 \rightarrow (\alpha\text{-Al} + \beta\text{-Si}) + \text{Al}_8\text{Fe}_2\text{Si}$
4	611,98 *	$\text{L} + \text{NaSi (HT)} \rightarrow \text{L} + \text{NaSi (LT)}$
	596,85 *	$\text{L} \rightarrow \text{L} + \text{AlSi}_3\text{Ti}_2 + \text{NaSi (HT)}$
	576,85	$\text{L} + \text{AlSi}_3\text{Ti}_2 \rightarrow \text{L} + \alpha\text{-Al}$
	576,63	$\text{L} + \text{AlSi}_3\text{Ti}_2 \rightarrow \text{L} + \alpha\text{-Al} + \text{AlSi}_7\text{Ti}_4$
	575,52 *	$\text{L} + \text{AlSi}_7\text{Ti}_4 + \text{NaSi (HT)} \rightarrow \text{L} + \alpha\text{-Al} + \beta\text{-Si} + \text{AlSi}_3\text{Ti}_2$
	574,51 *	$\text{L} + \text{NaSi (HT)} \rightarrow \text{L} + \alpha\text{-Al} + \beta\text{-Si} + \text{AlSi}_3\text{Ti}_2 + \text{Al}_{15}(\text{Fe,Mn})_3\text{Si}_2$
	486,85	$\alpha\text{-Al} + \text{Al}_{15}(\text{Fe,Mn})_3\text{Si}_2 \rightarrow (\alpha\text{-Al} + \beta\text{-Si}) + \text{Al}_8\text{Fe}_2\text{Si}$
331,36	$\alpha\text{-Al} + \text{AlSi}_3\text{Ti}_2 \rightarrow \text{Al}_3\text{Ti}$	

U loncu 3 skrućivanje započinje pri temperaturi od 630,00 °C skrućivanjem AlSi_3Ti_2 i visokotemperaturnog NaSi. Visokotemperaturni NaSi prelazi u niskotemperaturni NaSi pri temperaturi 611,98 °C. Transformacija dendritne mreže $\alpha\text{-Al}$ započinje pri temperaturi od 579,56 °C dok skrućivanje eutektika započinje pri 576,14 °C. Faza $\text{Al}_{15}(\text{Fe,Mn})_3\text{Si}_2$ na bazi željeza skrućuje pri 574,73 °C. Slijed skrućivanja u loncu 3 završava precipitacijom $\text{Al}_8\text{Fe}_2\text{Si}$ pri 480,00 °C.

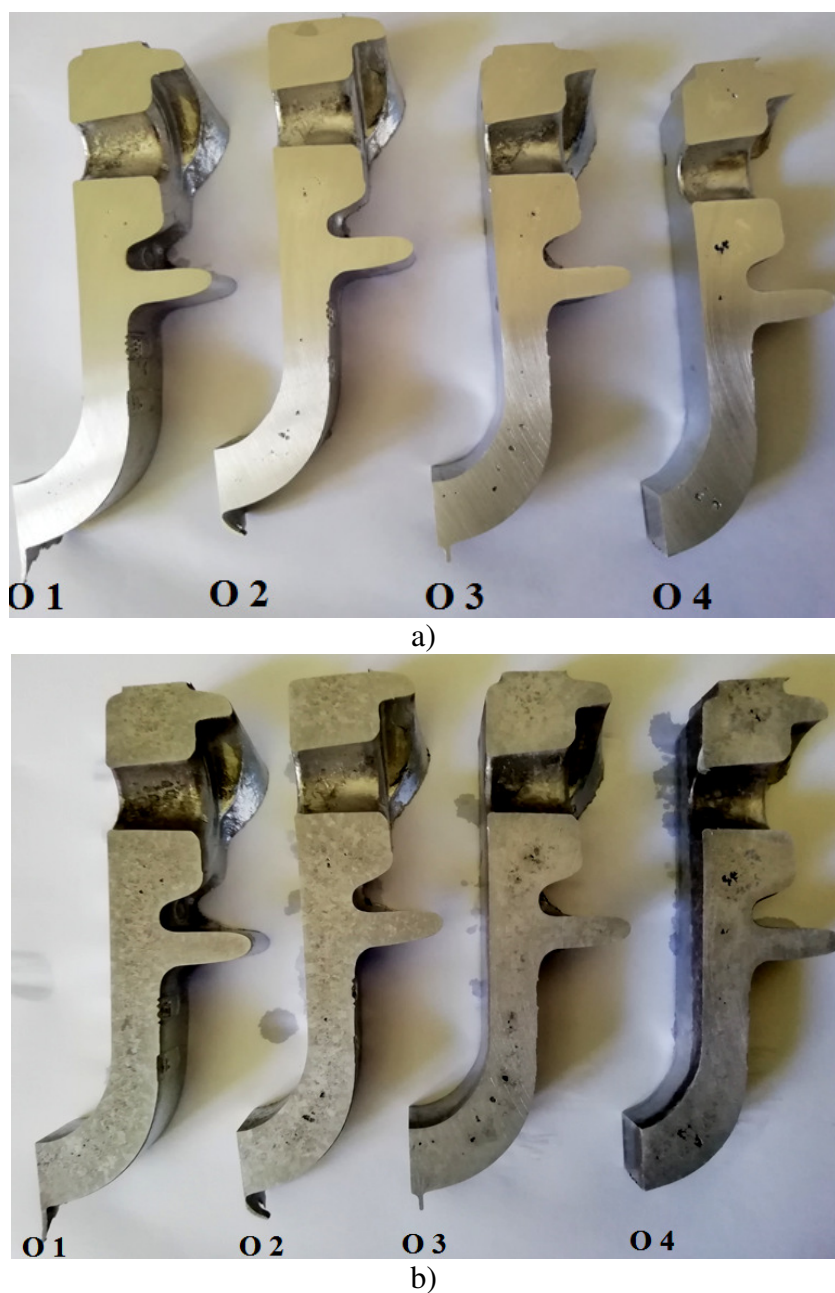
U loncu 4 slijed skrućivanja započinje pri temperaturi od 611,98 °C prelaskom visokotemperaturnog NaSi u niskotemperaturni NaSi. Pri temperaturi od 596,85 °C skrućuje AlSi_3Ti_2 . Razvoj dendritne mreže $\alpha\text{-Al}$ započinje pri temperaturi od 576,85 °C popraćen je skrućivanjem AlSi_7Ti_4 pri 576,63 °C. Skrućivanje eutektika započinje pri 575,52 °C. Faza $\text{Al}_{15}(\text{Fe,Mn})_3\text{Si}_2$ na bazi željeza skrućuje pri 574,51 °C te pri 486,85 °C precipitacijom prelazi u $\text{Al}_8\text{Fe}_2\text{Si}$. Slijed skrućivanja u loncu 4 završava precipitacijom Al_3Ti pri 331,36 °C.

4.6. Rezultati metalografske analize

Metalografska analiza makrostrukture i mikrostrukture provedena je na uzorcima odljevaka (oznaka O), uzorcima ASTM priljevne probe (MFP) i epruvete (MFE) te stepenaste probe (S1-S4). Metalografska analiza uzoraka MFP, MFE te S1-S4 provedena je na epruvetama nakon kidanja.

S obzirom na kemijski sastav te rezultate proračuna slijeda skrućivanja pomoću programskog paketa Thermo-Calc očekuje se razvoj dendritne mreže α -Al, eutektika (α -Al + β -Si) te faza na bazi željeza ($Al_{15}(Fe,Mn)_3Si_2$, Al_8Fe_2Si).

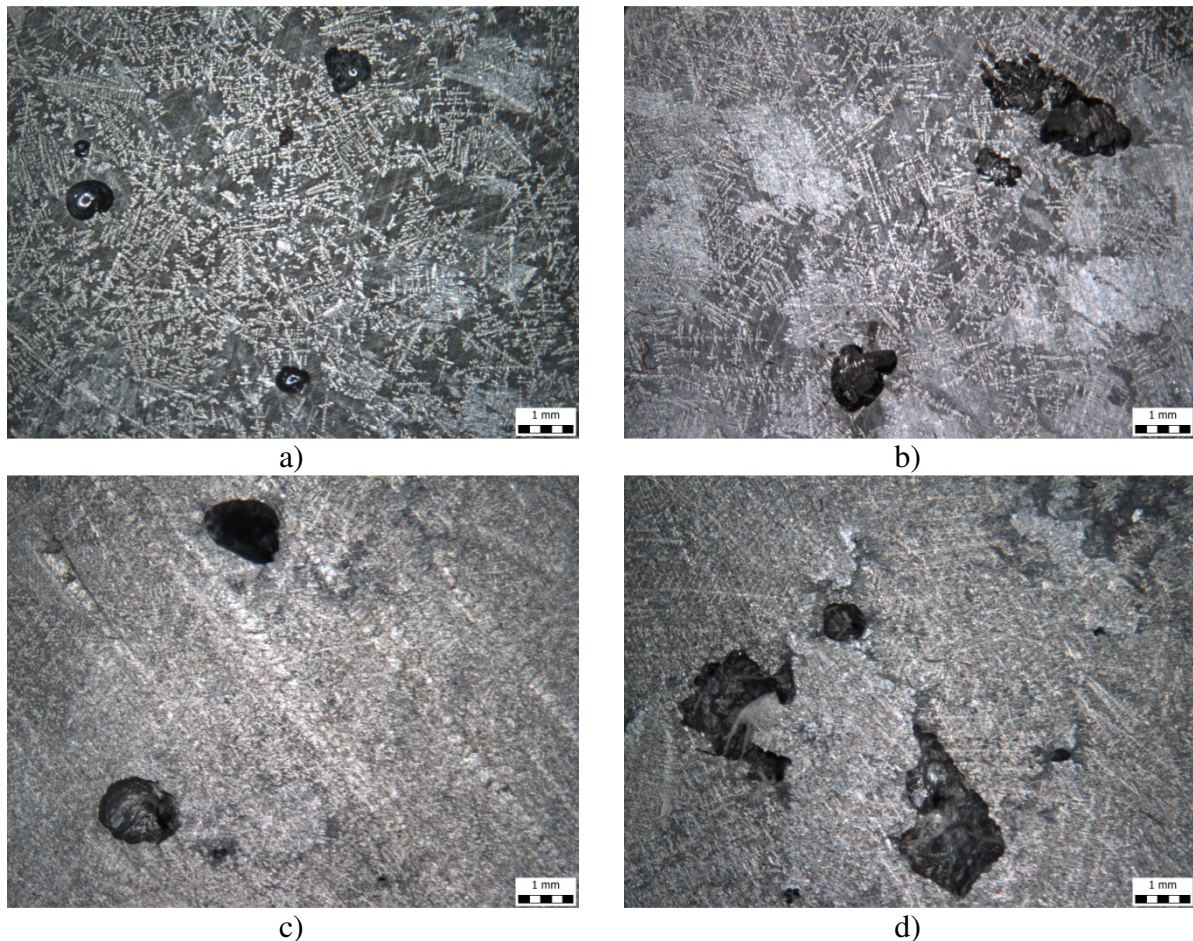
Fotografije makrostrukture uzoraka odljevaka zatezne stezaljke u fino brušenom i nagriženom (slike 57 a i b).



Slika 57. Fotografije uzoraka zatezne stezaljke: u a) fino brušenom, b) nagriženom stanju

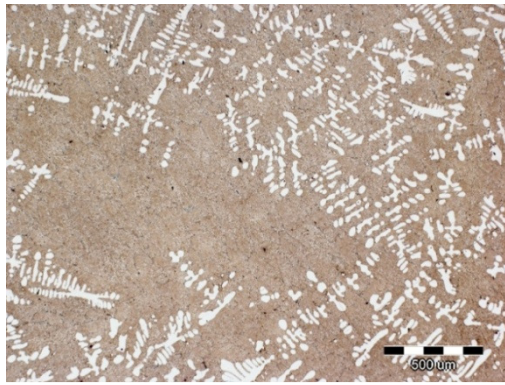
Na fotografijama uzoraka u fino brušenom i nagriženom stanju uočavaju se poroznosti. U uzorku O1 poroznosti se uočavaju u tankostijenom i debelostijenom dijelu odljevka. U uzorcima O2 i O3 fine poroznosti uočavaju se po čitavom presjeku odljevaka. U uzorku 4 prisutne poroznosti znatno su veće u odnosu na O1, O2 te O3, a smještene su u toplom čvorištu odljevaka.

Makrostruktura uzoraka odljevaka zatezne stezaljke pri povećanju od 15 X prikazana je slikom 58. U uzorcima O2 i O4 prisutne su poroznosti uslijed stezanja pri skrućivanju (slika 58 b i d) dok je u uzorcima O1 i O3 prisutna plinska poroznost (slika 58 a i c).

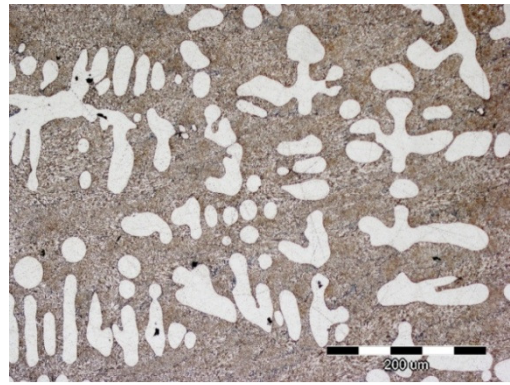


Slika 58. Makrostruktura uzoraka zatezne stezaljke pri povećanju od 15 X: a) O1, b) O2, c) O3, d) O4

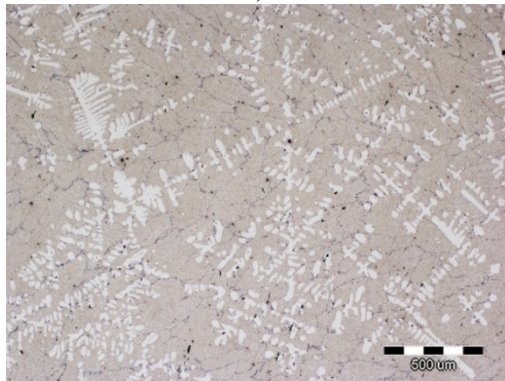
Mikrostruktura uzoraka odljevaka zatezne stezaljke pri povećanjima od 50 X i 200 X prikazana je slikom 59. Na slici 59 a) pri povećanju od 50 X prikazana je mikrostruktura uzorka O1 koja se sastoji od dendritne mreže α -Al i eutektika (α -Al + β -Si). Pri povećanju od 200 X (slika 59 b) vidi se da je eutektik (α -Al + β -Si) potpuno modificiran te nemetalni uključci oko α -Al dendrita. Mikrostruktura uzorka O2 (slika 59 c) također se sastoji od dendritne mreže α -Al i eutektika (α -Al + β -Si) te veće količine nemetalnih uključaka. Eutektik je također u potpunosti modificiran (slika 59 d). Mikrostruktura uzorka O3 (slika 59 e) sastoji se od dendritne mreže α -Al i nemodificiranog eutektika (α -Al + β -Si). Pored nemodificiranog eutektika (α -Al + β -Si), u mikrostrukturi uzorka O3 uočava se i primarni β -Si pločaste morfologije (slika 59 f). Mikrostruktura uzorka O4 sastoji se od dendritne mreže α -Al, nemodificiranog eutektika (α -Al + β -Si) te primarnog β -Si pločaste morfologije (slika 59 g i h).



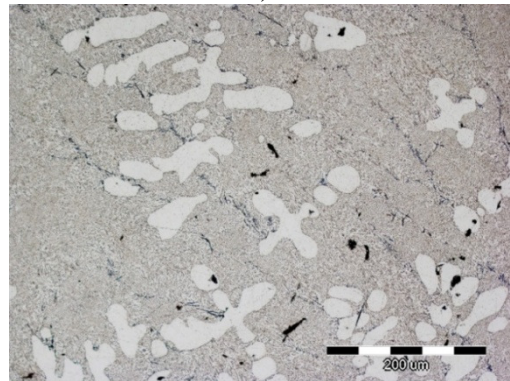
a)



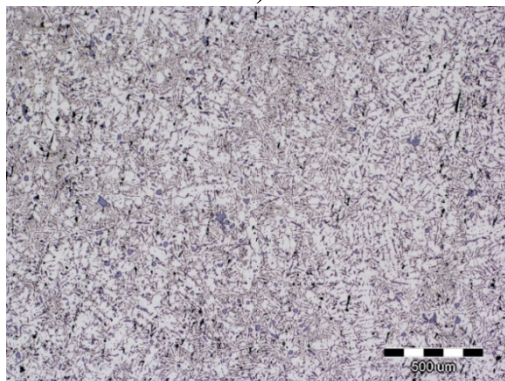
b)



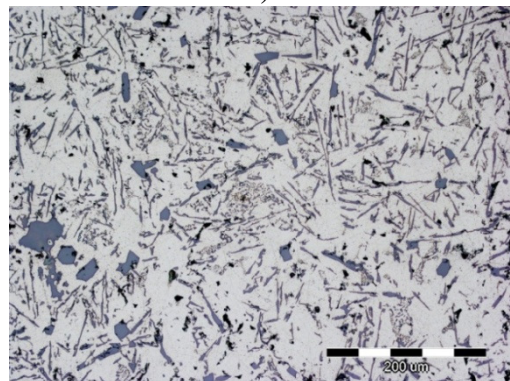
c)



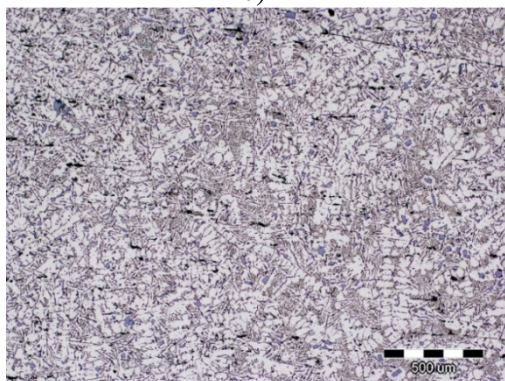
d)



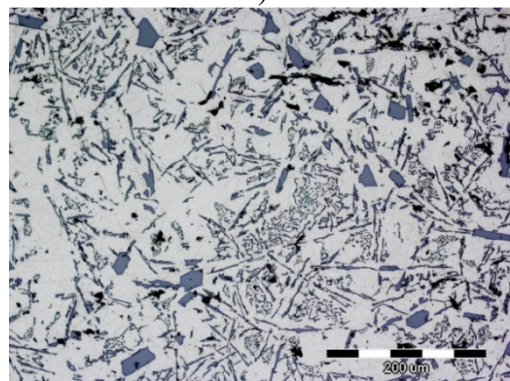
e)



f)



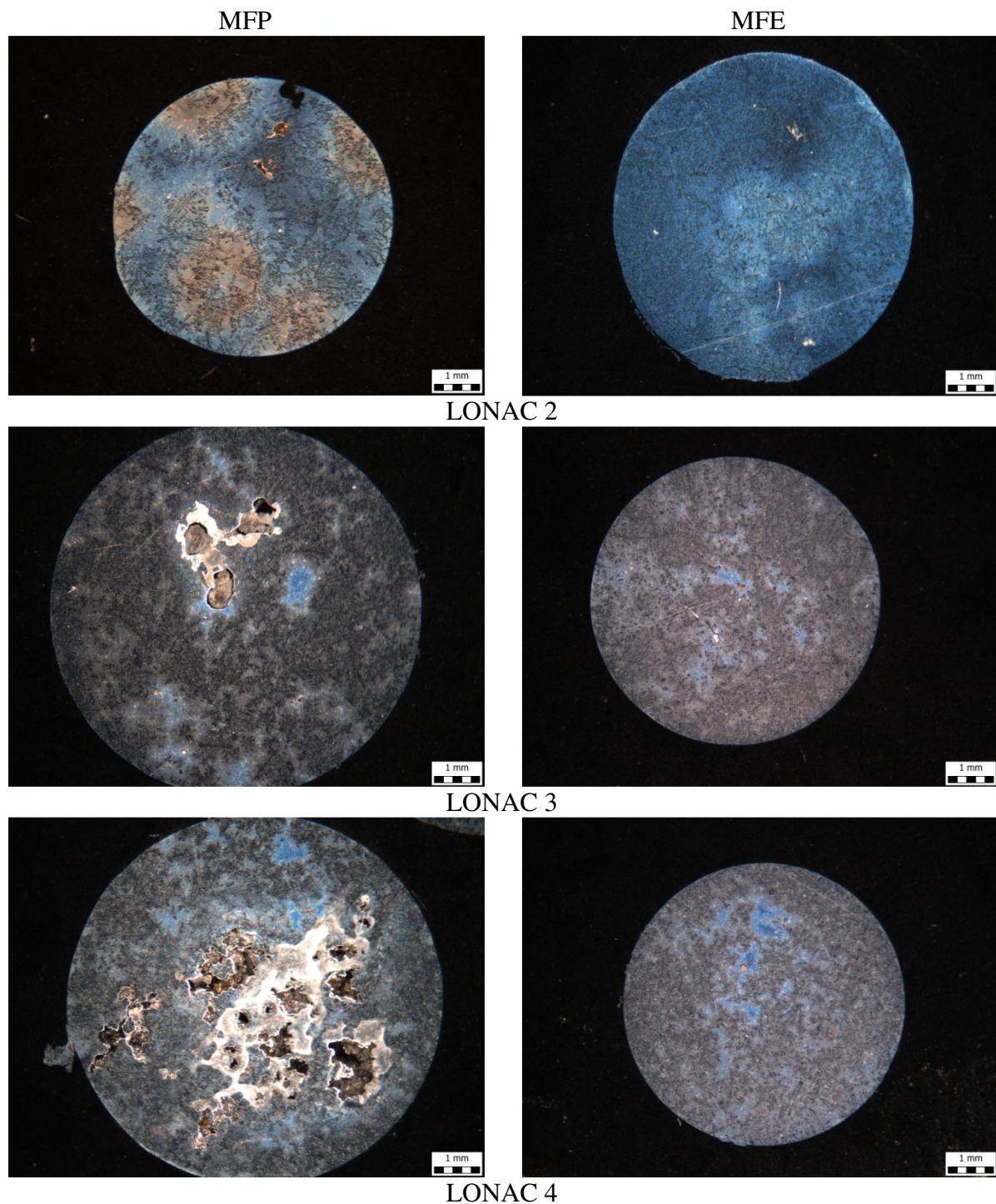
g)



h)

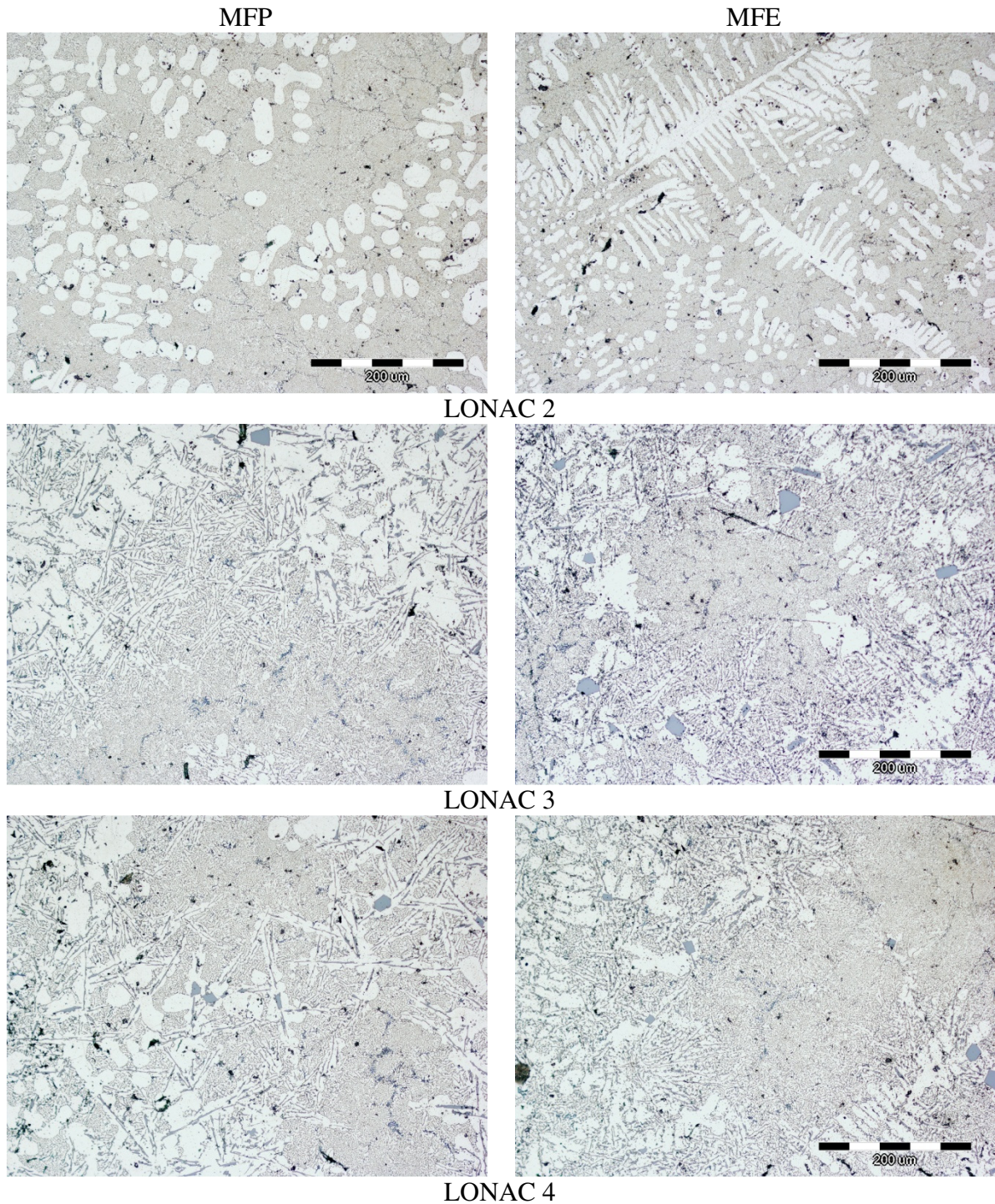
Slika 59. Mikrostruktura odljevaka zatezne stezaljke
uzorak O1 pri povećanju a) 50 X, b) 200 X,
uzorak O2 pri povećanju c) 50 X, d) 200 X,
uzorak O3 pri povećanju e) 50 X, f) 200 X,
uzorak O4 pri povećanju g) 50 X, h) 200 X

Makrostruktura uzoraka ASTM priljevne probe (MFP) i epruvete (MFE) pri povećanju od 15 X prikazana je slikom 60. Na priljevnim probama MFP 2, 3 i 4 uočava se poroznost uslijed stezanja pri skrućivanju. U uzorcima epruveta MFE 2, 3 i 4 poroznosti se ne uočavaju.



Slika 60. Makrostruktura uzoraka MFP i MFE za lonce 2, 3 i 4

Mikrostruktura uzoraka ASTM priljevne probe (MFP) i epruvete (MFE) pri povećanju od 200 X prikazana je slikom 61.

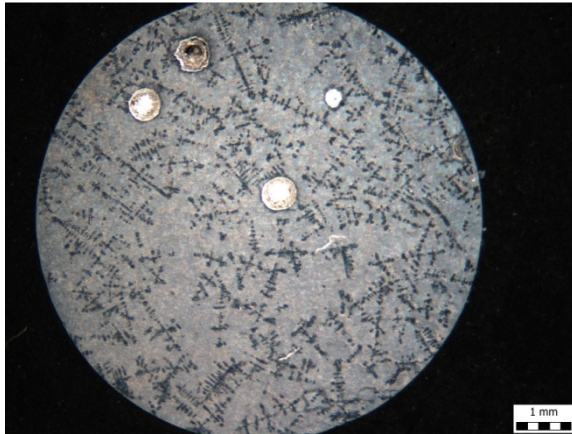


Slika 61. Mikrostruktura uzoraka MFP i MFE za lonce 2, 3 i 4 pri povećanju od 200 X

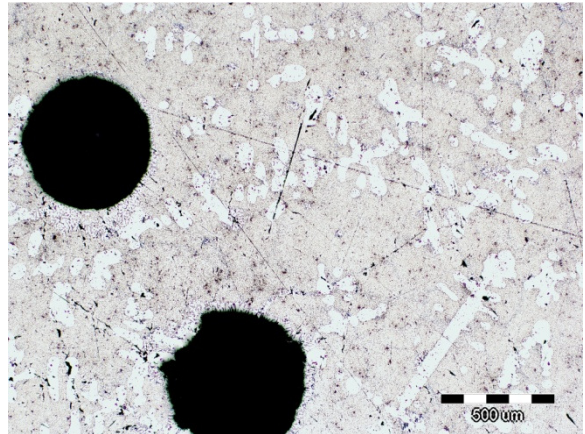
Mikrostruktura uzoraka MFP za lonac 2 sastoji se od fragmentalnih dendrita α -Al te eutektika (α -Al + β -Si) potpuno modificirane morfologije. Mikrostruktura uzorka MFE za lonac 2 sastoji se od razvijene dendritne mreže α -Al i eutektika (α -Al + β -Si) potpuno modificirane morfologije. U mikrostrukturi uzorka MFE uočava se veća količina nemetalnih uključaka koji su se zbog veće brzine hlađenja i skrućivanja u tankostijenom dijelu odljevka zadržali u mikrostrukturi. U mikrostrukturi uzoraka MFP i MFE lonca 3 i 4 uočava se djelomično razvijena dendritna mreža α -Al i djelomično modificirani eutektik (α -Al + β -Si) te primarni β -Si pločaste morfologije. U oba slučaja lamele nemodificiranog eutektika (α -Al + β -Si) smještene su na graničnoj površini α -Al / α -Al + β -Si.

Makrostruktura i mikrostruktura uzoraka stepenaste probe lonca 1 prikazane su na slici 62.

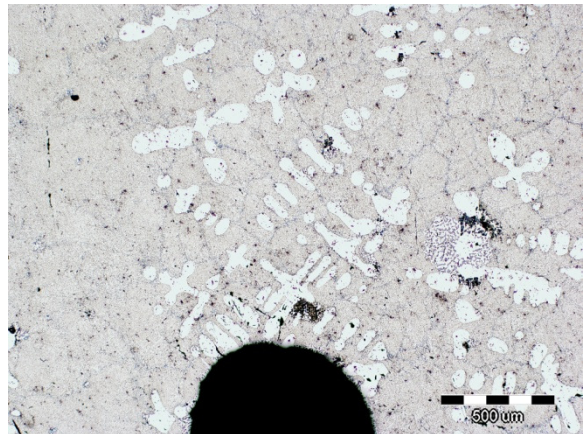
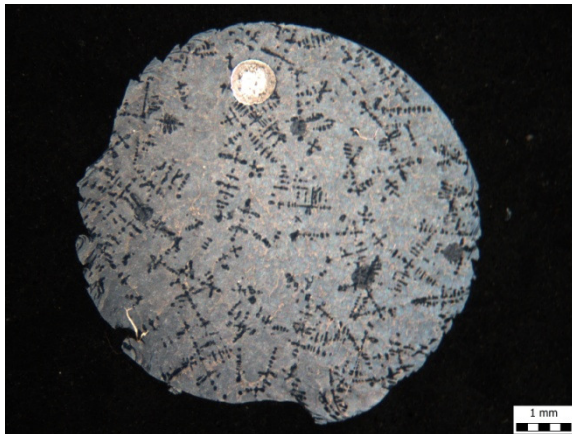
MAKROSTRUKTURA, 15 X



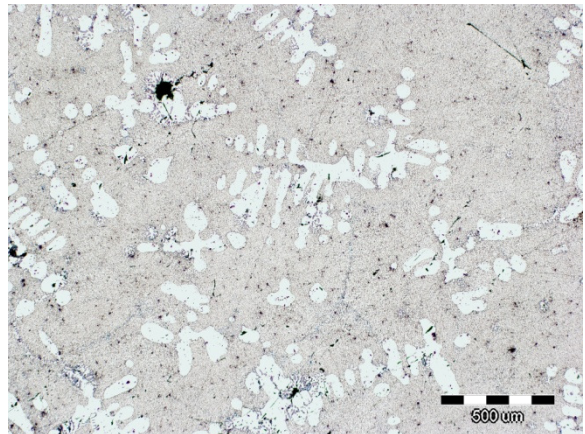
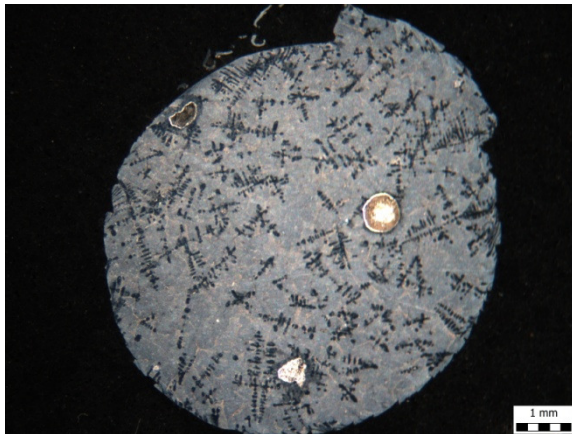
MIKROSTRUKTURA, 50 X



S12



S13



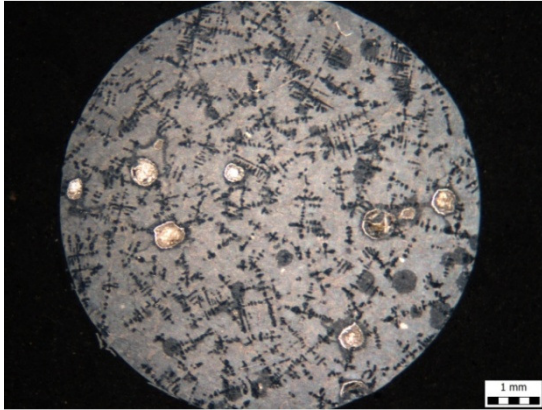
S14

Slika 62. Makrostruktura i mikrostruktura stepenaste probe lonca 1

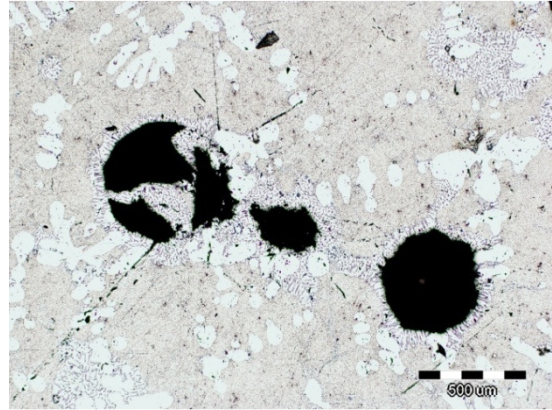
U makrostrukturi uzoraka S12, S13 i S14 uočavaju se plinske poroznosti. Mikrostruktura uzoraka S12, S13 i S14 za lonac 1 sastoji se od dendritne mreže α -Al te eutektika (α -Al + β -Si) potpuno modificirane morfologije. U blizini plinske poroznosti uzoraka S13 i S14 uočava se razrijeđena struktura eutektika koja se povezuje s nastankom poroznosti uslijed stezanja pri skrućivanju.

Makrostruktura i mikrostruktura uzoraka stepenaste probe lonca 2 prikazane su na slici 63.

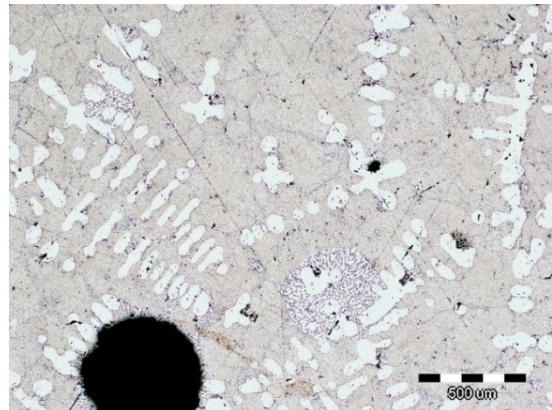
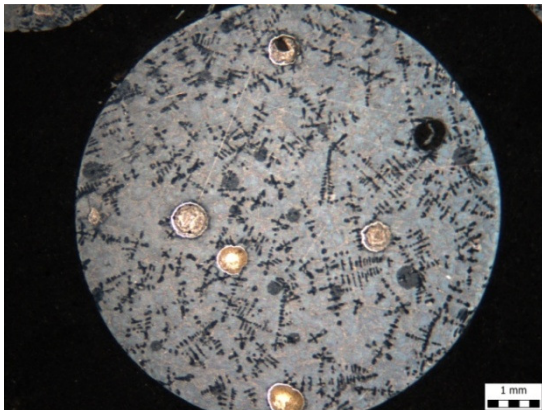
MAKROSTRUKTURA, 15 X



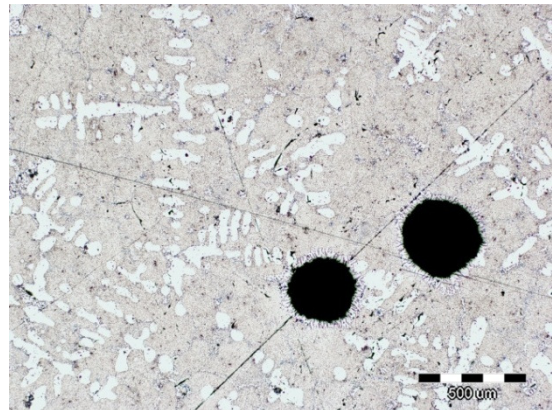
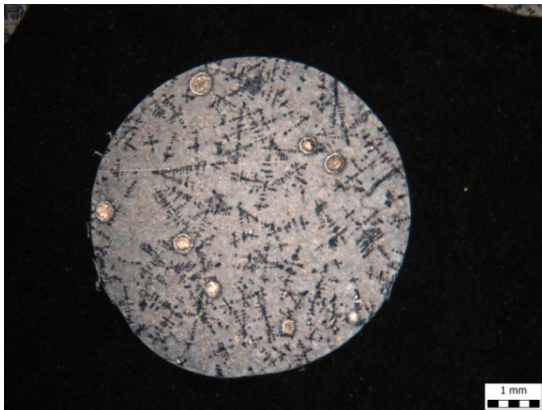
MIKROSTRUKTURA, 50 X



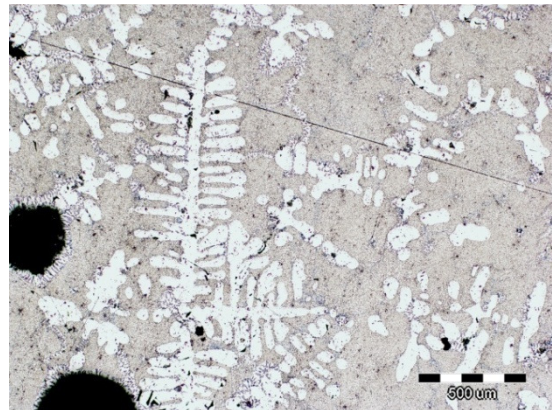
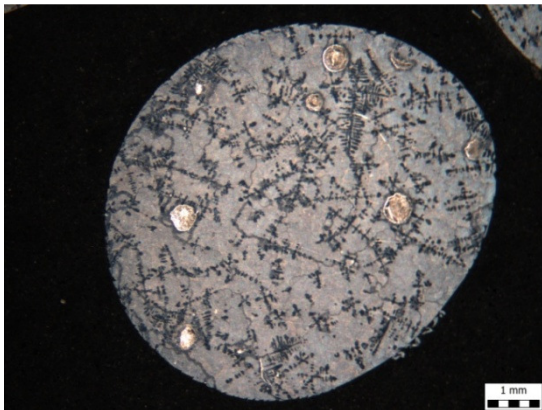
S21



S22



S23

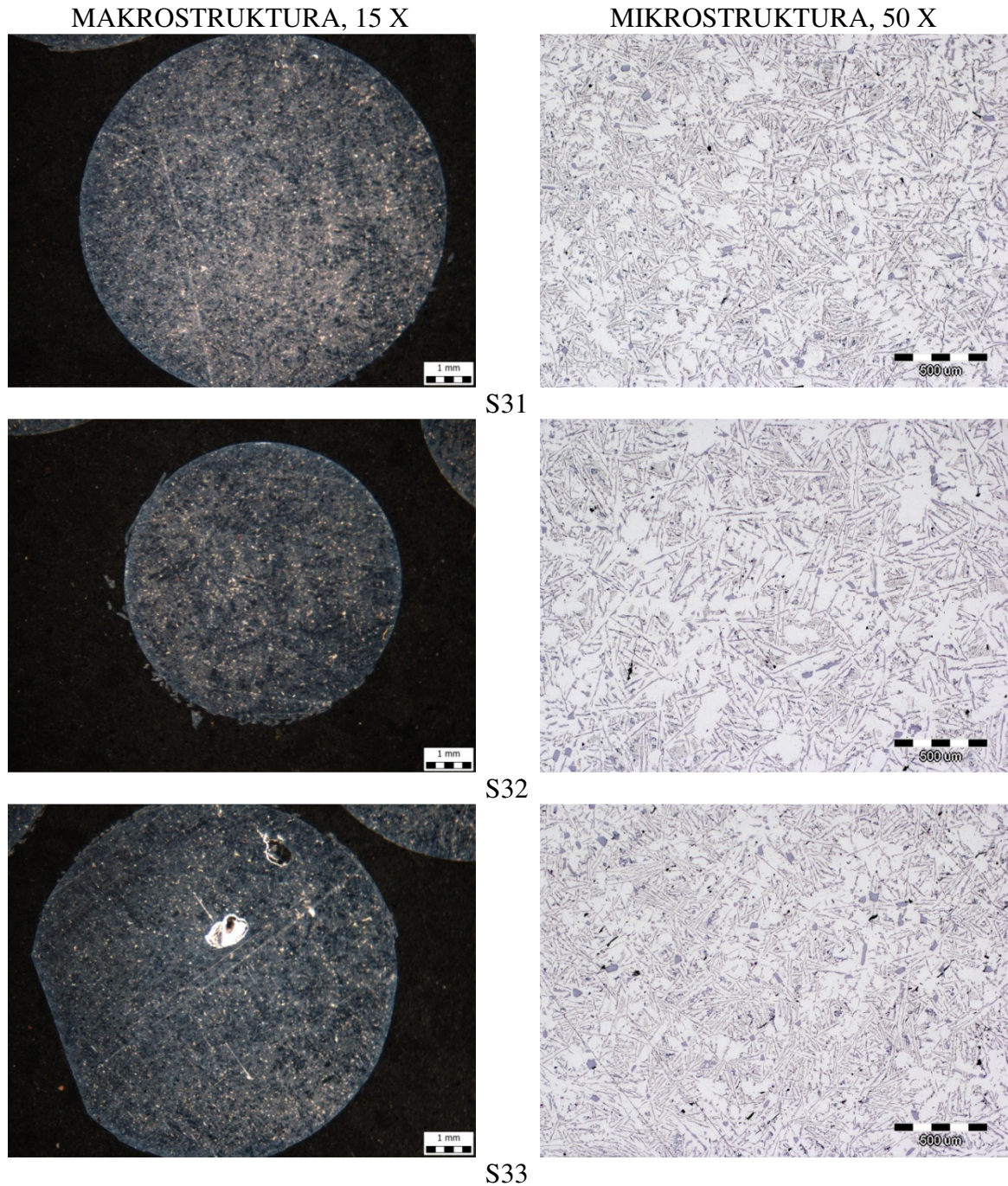


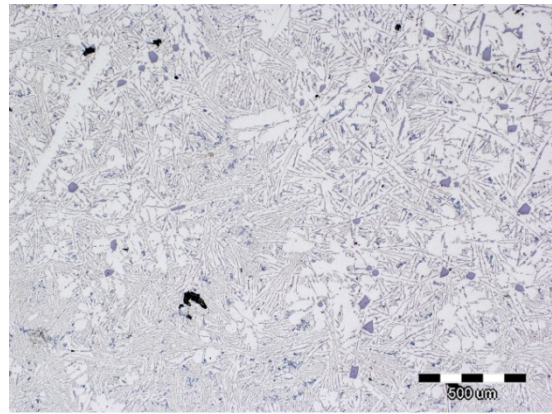
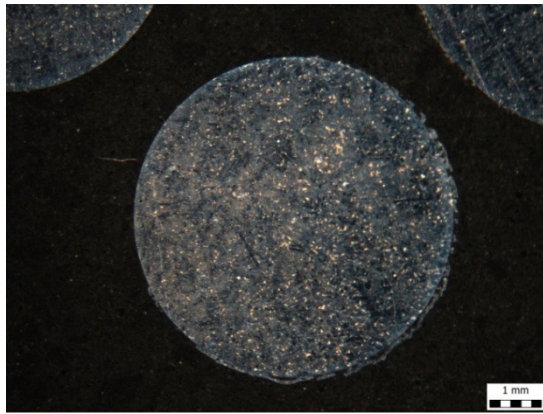
S24

Slika 63. Makrostruktura i mikrostruktura stepenaste probe lonca 2

U makrostrukturni uzoraka S21, S22, S23 i S24 uočavaju se plinske poroznosti. Mikrostruktura uzoraka S21, S22, S23 i S24 za lonac 2 sastoji se od dendritne mreže α -Al te eutektika (α - Al + β - Si) potpuno modificirane morfologije. U blizini plinske poroznosti uzoraka S21, S22, S23 i 24 uočava se razrijeđena struktura eutektika koja se povezuje s nastankom poroznosti uslijed stezanja pri skrućivanju.

Makrostruktura i mikrostruktura uzoraka stepenaste probe lonca 3 prikazane su na slici 64.





S34

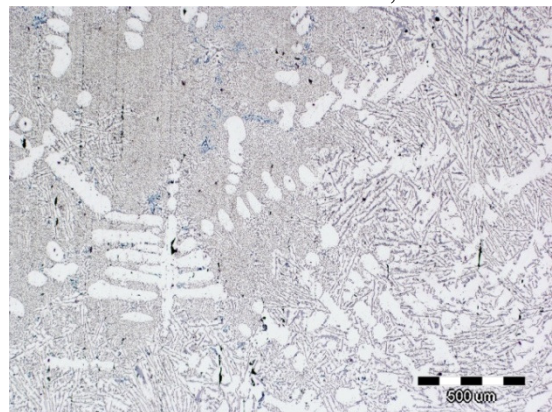
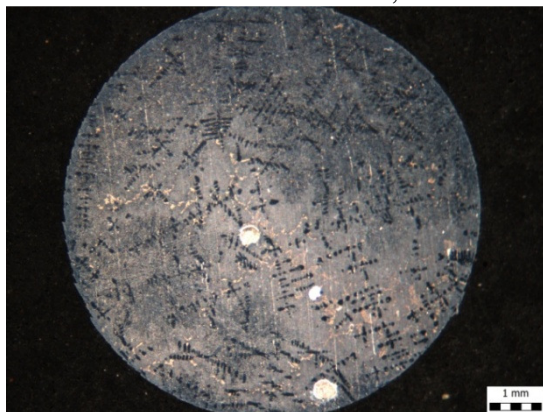
Slika 64. Makrostruktura i mikrostruktura stepenaste probe lonca 3

U makrostrukturi uzoraka S31, S32 i S34 ne uočavaju se plinske poroznosti, dok se u makrostrukturi uzorka S33 uočavaju. Mikrostruktura uzoraka S31, S32, S33 i S34 sastoji se od dendritne mreže α -Al, nemodificiranog eutektika (α -Al + β -Si) te primarnog β -Si pločaste morfologije. Razlog je nedovoljan dodatak Sr za učinkovitu modifikaciju eutektika (α -Al + β -Si).

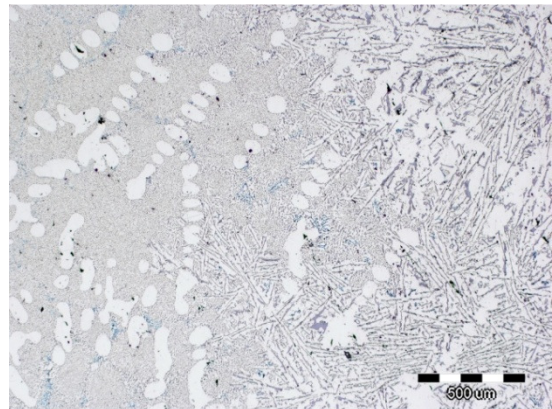
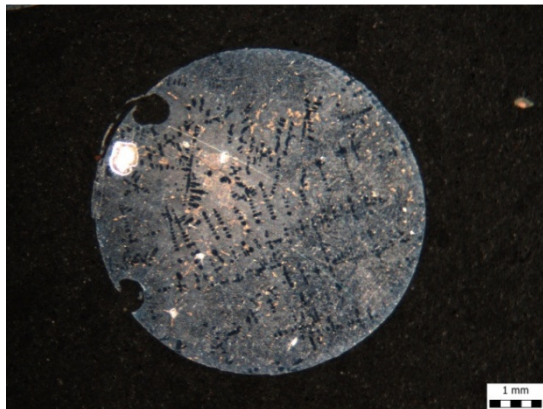
Makrostruktura i mikrostruktura uzoraka stepenaste probe lonca 4 prikazane su na slici 65.

MAKROSTRUKTURA, 15 X

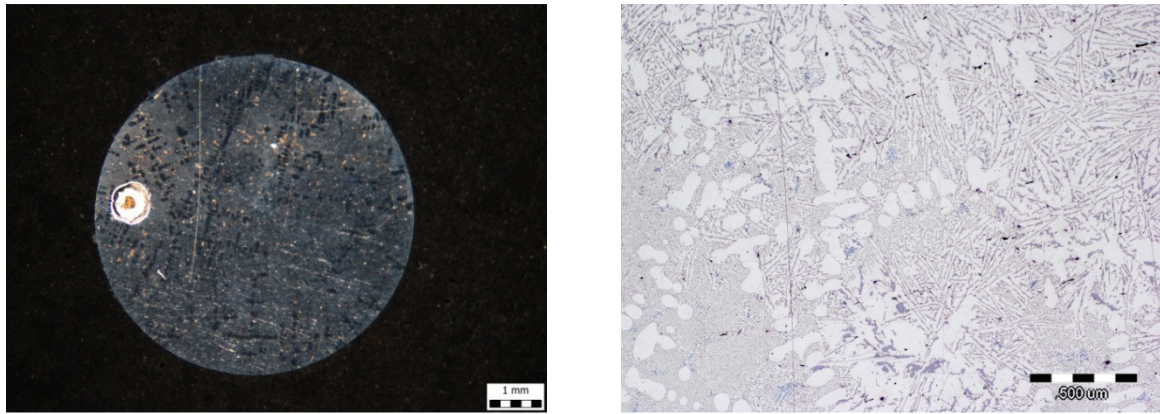
MIKROSTRUKTURA, 50 X



S 42



S 43

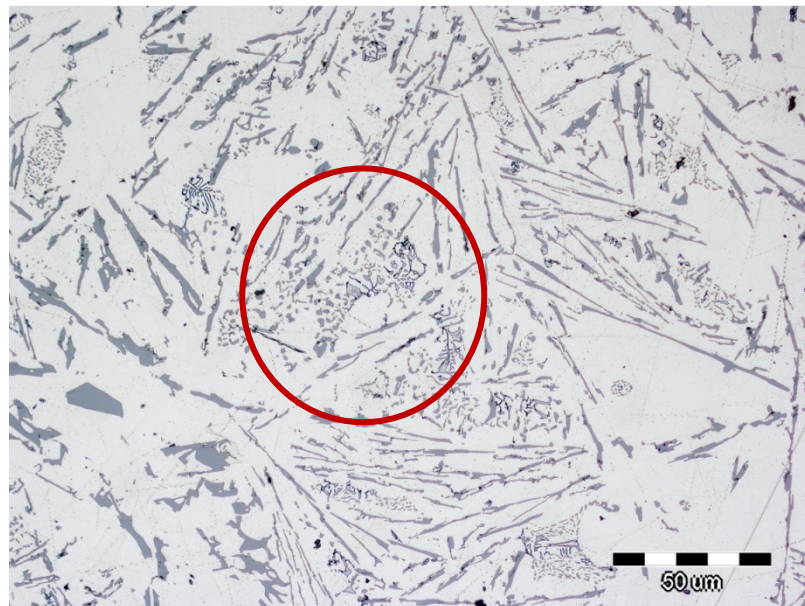


S 44

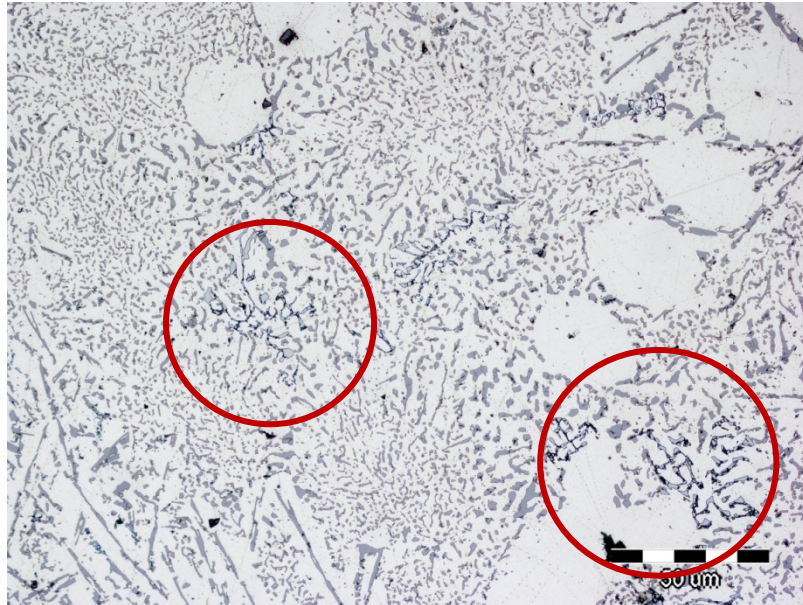
Slika 65. Makrostruktura i mikrostruktura stepenaste probe lonca 4

U makrostrukturni uzoraka S42, S43 i S44 uočavaju se plinske poroznosti. Mikrostruktura uzoraka S42, S43 i S44 sastoji se od dendritne mreže α -Al, djelomično modificiranog eutektika (α -Al + β -Si) te primarnog β -Si pločaste morfologije. Razlog tome je također nedovoljan dodatak Sr za učinkovitu modifikaciju eutektika (α -Al + β -Si).

U mikrostrukturni stepenastih proba lonaca 3 i 4 uočene su intermetalne faze kako je prikazano slikom 66.



a)

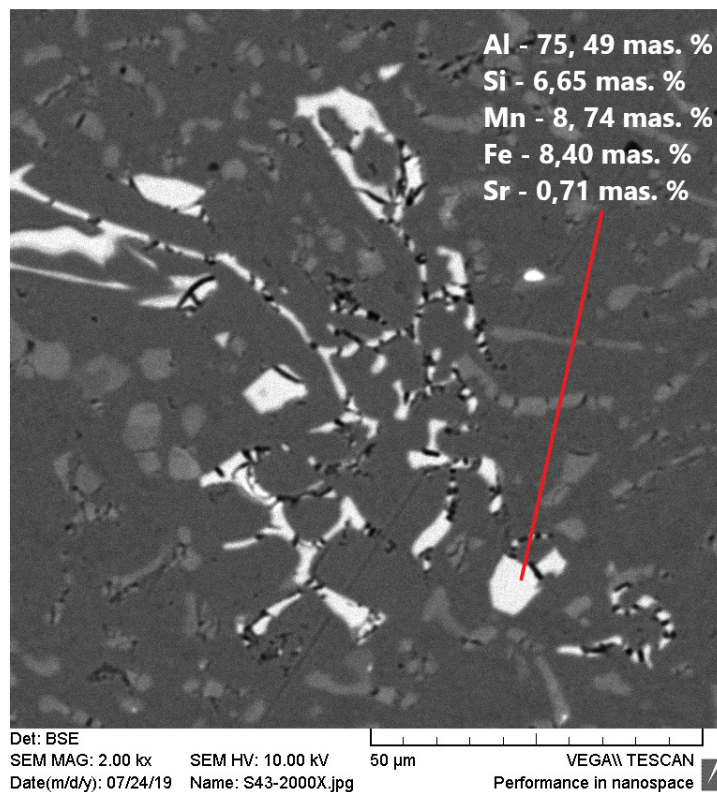


b)

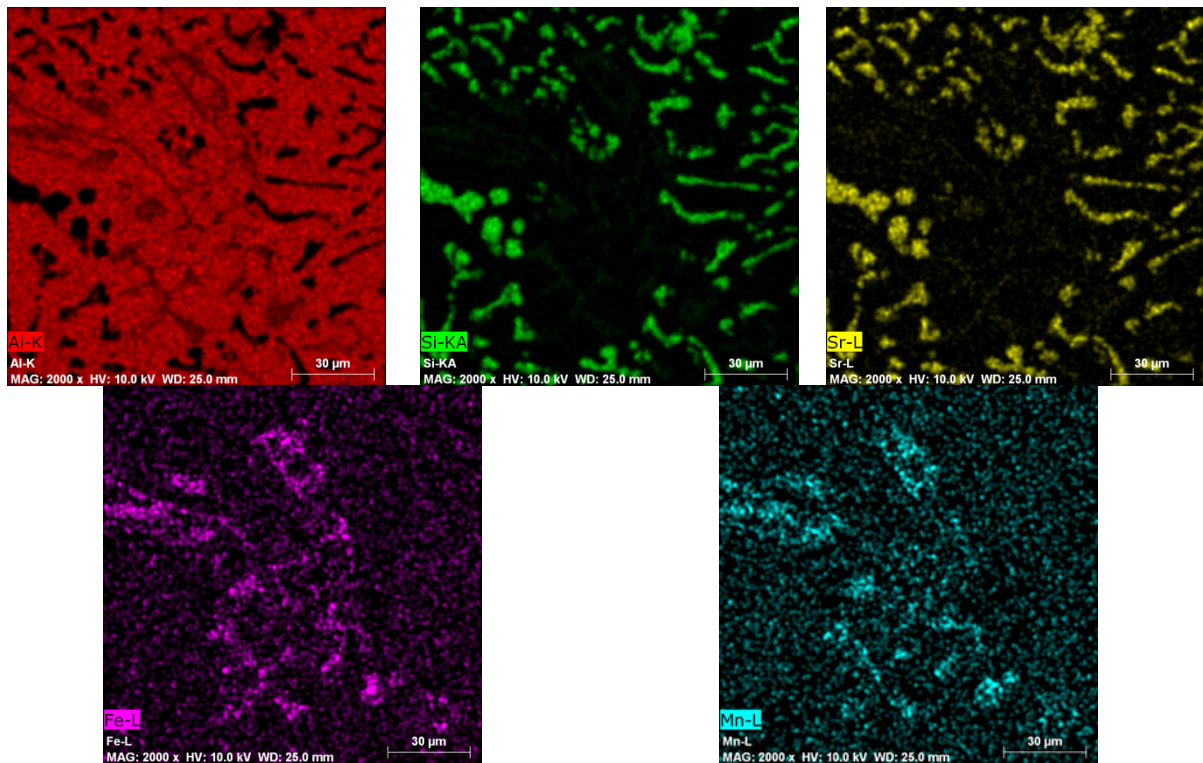
Slika 66. Mikrostruktura uzoraka stepenastih proba pri povećanju od 500 X: a) S34, b) S43

Intermetalni spojevi uočeni su u blizini modificiranog eutektika (α -Al + β -Si). Na temelju morfologije pretpostavlja se kako se radi o intermetalnim spojevima na bazi Fe oblika Kineskog pisma $Al_{15}(Fe,Mn)_3Si_2$

Na pronađenim intermetalnim spojevima provedena je SEM i EDS analiza. Rezultati SEM i EDS analize prikazani su na slici 67.



a)



b)

Slika 67. Rezultati SEM i EDS analize:

a) u točki,

b) mapiranjem

Analizom u točki (slika 67 a) te mapiranjem (slika 67 b) utvrđeno je kako se radi o intermetalnim fazama na bazi Fe i Mn. Intermetalna faza sadrži 75,49 mas. % Al, 6,65 mas. % Si, 8,74 mas. % Mn, 8,40 mas. % Fe te 0,71 mas. % Sr.

U tablici 14 prikazana su mjerenja udaljenosti između sekundarnih dendritnih grana SDAS za odljevke zatezne stezaljke. Iz tablice 14 vidi se da su vrijednosti SDAS približno jednake za sva 4 lonca.

Najveći SDAS izmjeren je za uzorak iz lonca 2 (36,8 µm), a najmanji za uzorak iz lonca 4 (33,73 µm). Razlike u SDAS vrijednostima rezultat su učinkovitosti cjepiva.

Tablica 14. Rezultati mjerenja SDAS za odljevke zatezne stezaljke

Lonac br.	Uzorak	SDAS, µm
1	O11	34,7
2	O21	36,8
3	O31	34,82
4	O41	33,73

Tablicom 15 prikazana su mjerenja udaljenosti između sekundarnih dendritnih grana SDAS za ASTM probe. Primjećuje se razlika u veličini SDAS za uzorke ASTM MFE i MFP lonaca 2 i 4. Razlog tome je brzina skrućivanja epruvete u odnosu na priljevnu probu, to jest debljina stijenke. Uočavaju se lične vrijednosti SDAS za uzorke MFE3 (29,82) i MFP3 (29,59) što se može povezati s djelovanjem cjepiva TiB (Tiboral) i modifikatora AlSr10.

Tablica 15. Rezultati mjerenja SDAS za odljevke ASTM probe

Lonac br.	Uzorak	SDAS, μm
2	MFE2	19,02
	MFP2	35,55
3	MFE3	29,82
	MFP3	29,59
4	MFE4	18,13
	MFP4	30,95

Tablicom 16 prikazana su mjerenja udaljenosti između sekundarnih dendritnih grana SDAS za stepenaste probe.

Tablica 16. Rezultati mjerenja SDAS za odljevke stepenaste probe

Lonac br.	Uzorak	SDAS, μm
1	S12	92,78
	S13	95,69
	S14	72,38
2	S21	86,05
	S22	103,9
	S23	60,25
	S24	76,23
3	S31	80,97
	S32	97,43
	S33	89,45
	S34	49,16
4	S42	91,48
	S43	114,55
	S44	100,67

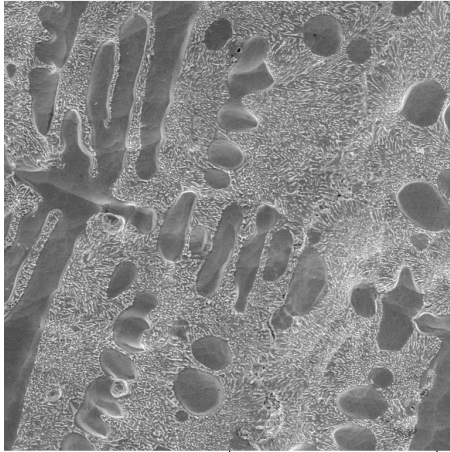
SDAS za sva 4 lonca ima najvišu vrijednost u stepenicama 2 i 3. Više vrijednosti SDAS povezuju se s nižom brzinom hlađenja, što se očekuje u zoni odljevka s najdebljom stjenkom kod koje bi interval skrućivanja trebao biti najduži.

Najniže vrijednosti SDAS izmjerene su u uzorcima ASTM proba, dok su najviše izmjerene u uzorcima stepenastih proba, što je i očekivano s obzirom na debljinu stjenke i konfiguraciju odljevaka.

Na slici 68 prikazan je SEI (*eng. Scanning electron imaging*) morfologije eutektičkog β -Si nakon kaustičnog kemijskog nagrizanja pri povećanjima od 1000 X i 2000 X.

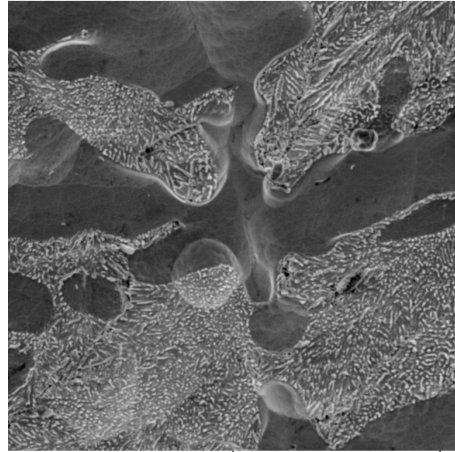
U mikrostrukturi uzorka lonca 1 i 2 uočava se potpuno modificiran eutektički β -Si vlaknaste morfologije. Vlaknasta morfologija eutektičkog β -Si finija je u loncu 1. U loncu 3 eutektički β -Si je nemodificirane igličaste morfologije. U mikrostrukturi uzorka lonca 4 eutektički β -Si je djelomično modificirane igličaste i vlaknaste morfologije. Primarni β -Si prisutan je u mikrostrukturi uzorka lonca 3 i 4.

1000 X



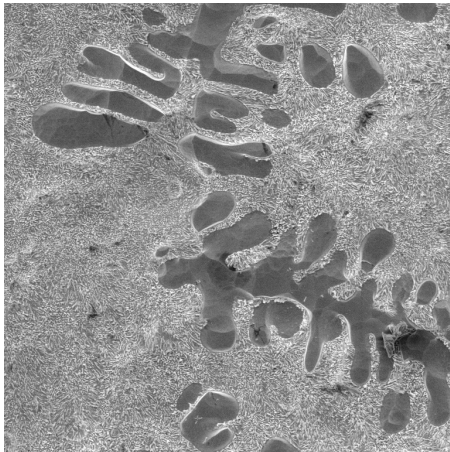
Det: SE
SEM MAG: 1.00 kx SEM HV: 5.00 kV
Date(m/d/y): 07/15/19 Name: 1-1000X.jpg
100 µm VEGA\\ TESCAN
Performance in nanospace

2000 X

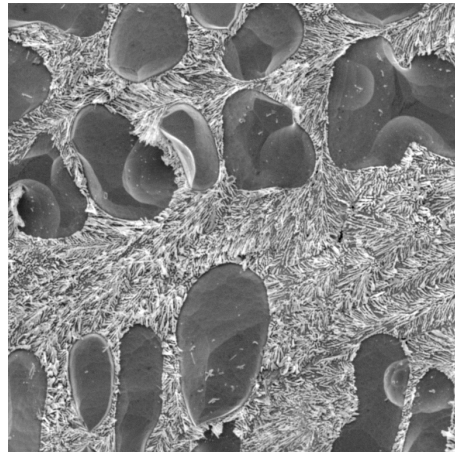


Det: SE
SEM MAG: 2.00 kx SEM HV: 5.00 kV
Date(m/d/y): 07/15/19 Name: 1-2000X.jpg
50 µm VEGA\\ TESCAN
Performance in nanospace

O1

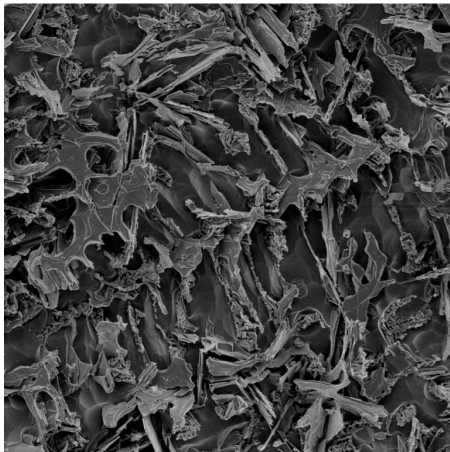


Det: SE
SEM MAG: 1.00 kx SEM HV: 5.00 kV
Date(m/d/y): 07/15/19 Name: 2-1000X-2.jpg
100 µm VEGA\\ TESCAN
Performance in nanospace

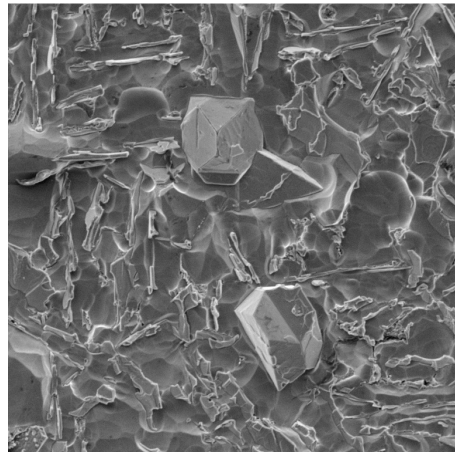


Det: SE
SEM MAG: 2.00 kx SEM HV: 5.00 kV
Date(m/d/y): 07/15/19 Name: 2-2000X.jpg
50 µm VEGA\\ TESCAN
Performance in nanospace

O2

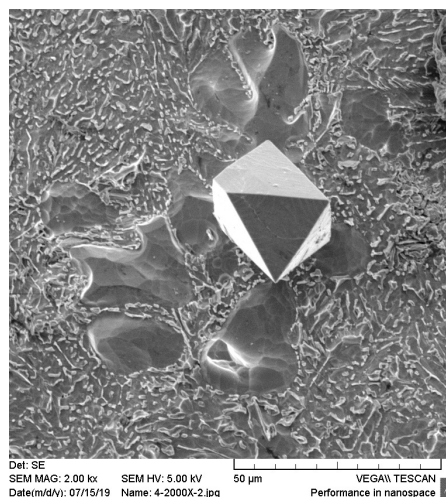
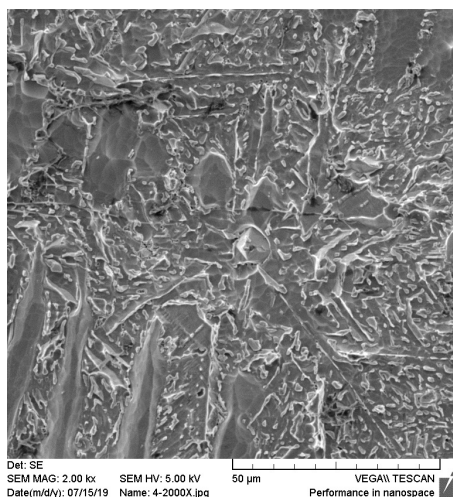


Det: SE
SEM MAG: 1.00 kx SEM HV: 5.00 kV
Date(m/d/y): 07/15/19 Name: 3-1000X-3.jpg
100 µm VEGA\\ TESCAN
Performance in nanospace



Det: SE
SEM MAG: 2.00 kx SEM HV: 5.00 kV
Date(m/d/y): 07/15/19 Name: 3-2000X-2.jpg
50 µm VEGA\\ TESCAN
Performance in nanospace

O3



O4

Slika 68. SEI morfologije eutektičkog β -Si nakon kaustičnog kemijskog nagrizanja za uzorke odljevaka zatezne stezaljke za sva 4 lonca

4.7. Rezultati mehaničkih ispitivanja

Mehanička svojstva odljevaka zatezne stezaljke ispitana su u Dalekovod d.o.o. te su dobivene vrijednosti prikazane u tablici 17.

Tablica 17. Mehanička svojstva odljevaka zatezne stezaljke

Lonac br.	Uzorak	R_m , MPa
1	O11	154,33
2	O21	145,57
3	O31	79,60
4	O41	133,07

Iz tablice 17 vidi se da najvišu čvrstoću ima odljevak zatezne stezaljke dobiven u loncu 1 (154,33 MPa). Odljevak iz lonca 3 ima najnižu čvrstoću (79,60 MPa) gotovo dvostruko niže vrijednosti. Pad vrijednosti mehaničkih svojstava može se povezati sa slabijim učinkom modifikatora te izlučivanjem nedomificiranog, odnosno djelomično modificiranog eutektičkog silicija (α -Al + β -Si) te primarnog β -Si.

Mehanička svojstva ASTM probe dobivena ispitivanjem statičkim vlačnim pokusom prikazana su u tablici 18.

Tablica 18. Mehanička svojstva odljevaka ASTM probe

Lonac br.	Uzorak	F_m , N	R_m , MPa	A, %	Z, %
2	MFE2	6062,58	220,25	3,14	13,06
	MFP2	4846,14	177,26	2,00	2,36
3	MFE3	3845,52	140,66	1,01	1,35
	MFP3	2943,00	109,49	1,71	4,06
4	MFE4	2982,24	108,71	0,66	1,69
	MFP4	1962,00	71,28	1,85	1,68

Zbog nemogućnosti strojne obrade za pripremu ispitnih epruveta, nisu izmjerene vrijednosti mehaničkih svojstava ASTM probe za lonac 1. Vidljivo je da su vrijednosti (R_m) ASTM probe iz lonca 2 najviše (220,25 MPa i 177,26 MPa). ASTM probe dobivene lijevanjem iz

lonca 4 postigle su najniže vrijednosti vlačne čvrstoće (108,71 MPa i 71,28 MPa). Vrijednosti istezanja (A) vrlo su niske za sve uzorke, a najniža vrijednost istezanja iznosi 0,66 % za ASTM probu iz lonca 4. Vrijednosti kontrakcije (Z) više su u odnosu na istezanje te najviša vrijednost kontrakcije iznosi 13,06 % za ASTM probu iz lonca 1, a najniža 1,35 % za ASTM probu iz lonca 3. Značajan pad mehaničkih svojstava u loncima 3 i 4, gdje je modifikacija provedena sredstvom na bazi Sr može se povezati s nedovoljnom modifikacijom eutektika (α -Al + β -Si) te izlučivanjem pločastog β -Si. Vrijednosti vlačne čvrstoće uzoraka MFE više su od vrijednosti za MFP u svim loncima što se povezuje s produljenjem intervala skrućivanja.

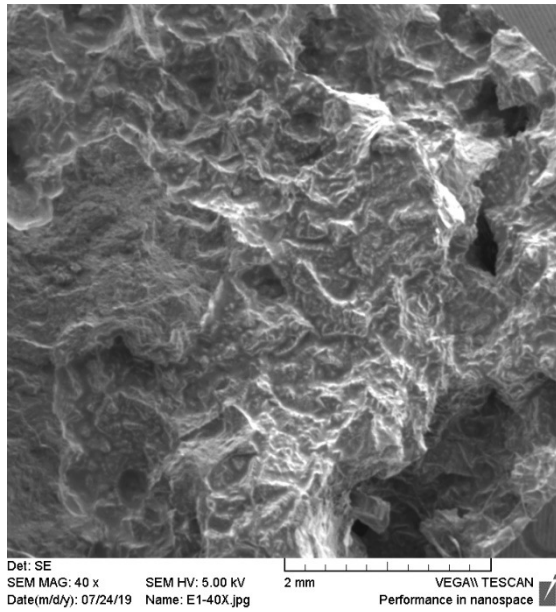
Tablicom 19 prikazana su mehanička svojstva odljevaka stepenaste probe.

Tablica 19. Mehanička svojstva stepenaste probe

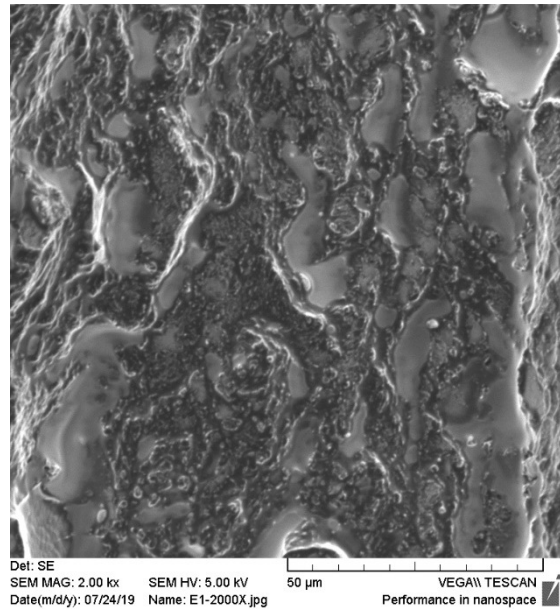
Lonac br.	Uzorak	R _m , MPa	A, %	Z, %
1	S12	154,29	6,44	7,97
	S13	151,42	5,37	6,99
	S14	148,91	4,40	2,72
2	S21	149,59	10,09	12,68
	S22	140,19	6,05	8,24
	S23	142,81	2,82	4,69
	S24	142,56	7,40	8,91
3	S31	126,30	2,48	5,99
	S32	123,31	3,34	5,99
	S33	110,11	2,22	3,34
	S34	110,52	1,25	3,03
4	S42	114,82	1,89	5,68
	S43	113,39	1,07	2,02
	S44	112,62	1,64	2,69

Najviša vlačna čvrstoća za odljevke stepenaste probe iznosi 154,29 MPa u loncu 1, a najniža vrijednost iznosi 110,11 MPa za odljevak iz lonca 3. Odljevci iz lonca 2 imaju najviše vrijednosti istezanja (10,9 %) i kontrakcije (12,68 %). Odljevci iz lonca 4 imaju najniže vrijednosti istezanja (1,07 %) i kontrakcije (2,02 %). Može se uočiti da vrijednosti mehaničkih svojstava u loncima 1, 3 i 4 padaju s povećanjem debljine stjenke, dok je u loncu 2 najviša vrijednost vlačne čvrstoće (149,59 MPa), kao i istezanja (10,09 %) te kontrakcije (12,68 %) izmjerena u prvoj stepenici. Zatim slijedi pad vrijednosti vlačne čvrstoće (140,19 MPa) u drugoj stepenici te ponovni porast u trećoj (142,81 MPa) i četvrtoj stepenici (142,56 MPa).

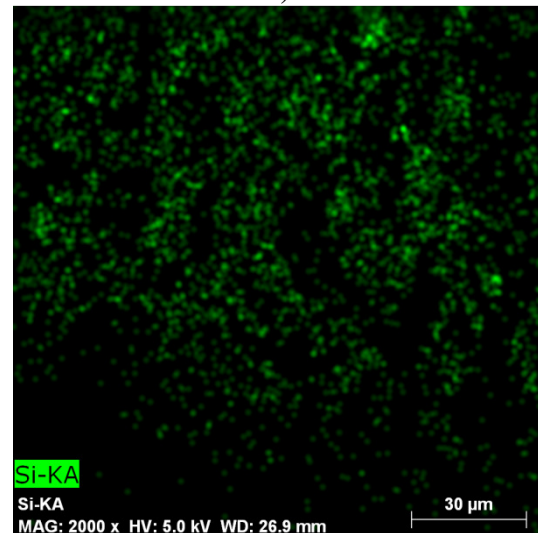
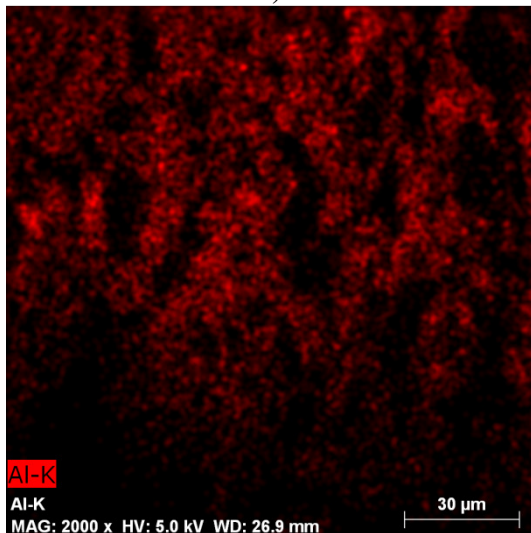
Rezultati fraktografske analize provedene na uzorku MFE1 nakon tokarenja, prikazani su na slici 69. Na 69 a prikazana je prijelomna površina pri povećanju od 40 X, dok je na slici 69 b prikazan detalj za analizu mapiranjem te rezultati analize mapiranjem (slika 69 c).



a)



b)



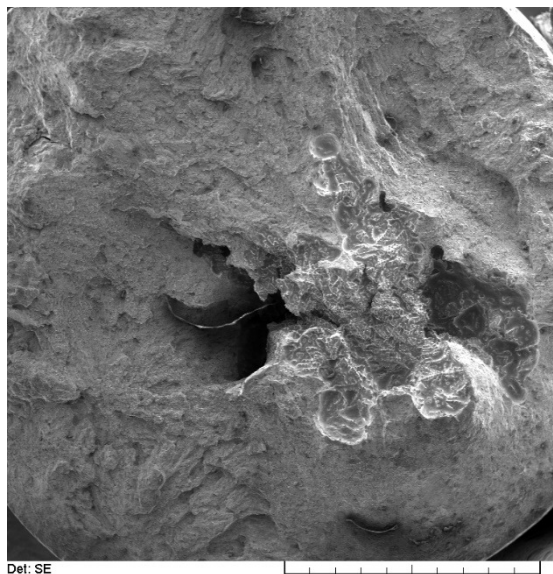
c)

Slika 69. Rezultati fraktografske analize uzorka MFE1:

- a) prijelomna površina pri povećanju od 40 X,
- b) detalj za analizu mapiranjem, 2000 X,
- c) rezultati analize mapiranjem za Al i Si

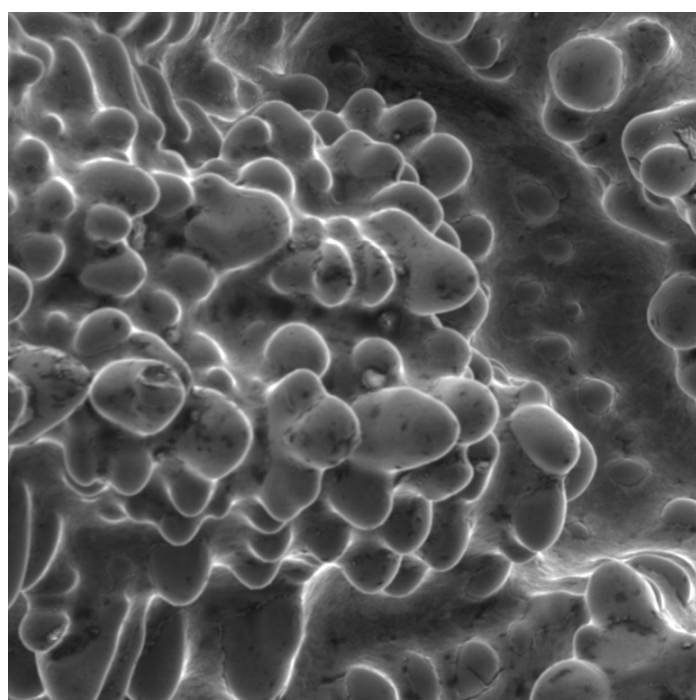
Na temelju snimke prijelomne površine može se zaključiti kako se radi o krtom lomu (slika 69 a). Na površini loma uočavaju se poroznosti uslijed stezanja pri skrućivanju te eutektik (α -Al + β -Si). Slika 69 b upućuje na premodificiranu morfologiju eutektika.

Fraktograska snimka prijelomne površine uzorka MFE2, prikazana je na slici 70.

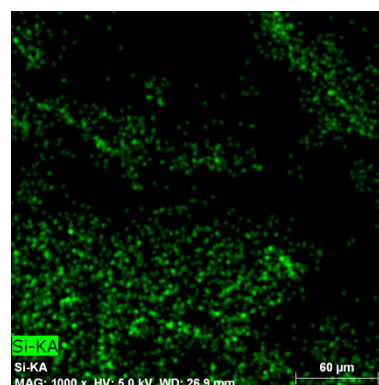
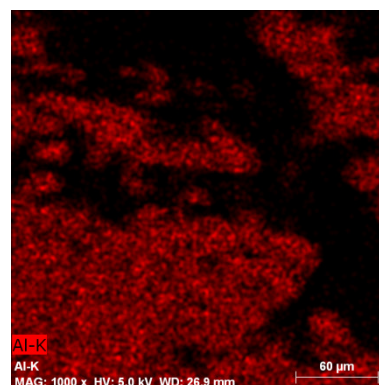


Slika 70. Prijelomna površina uzorka MFE2 pri povećanju od 50 X

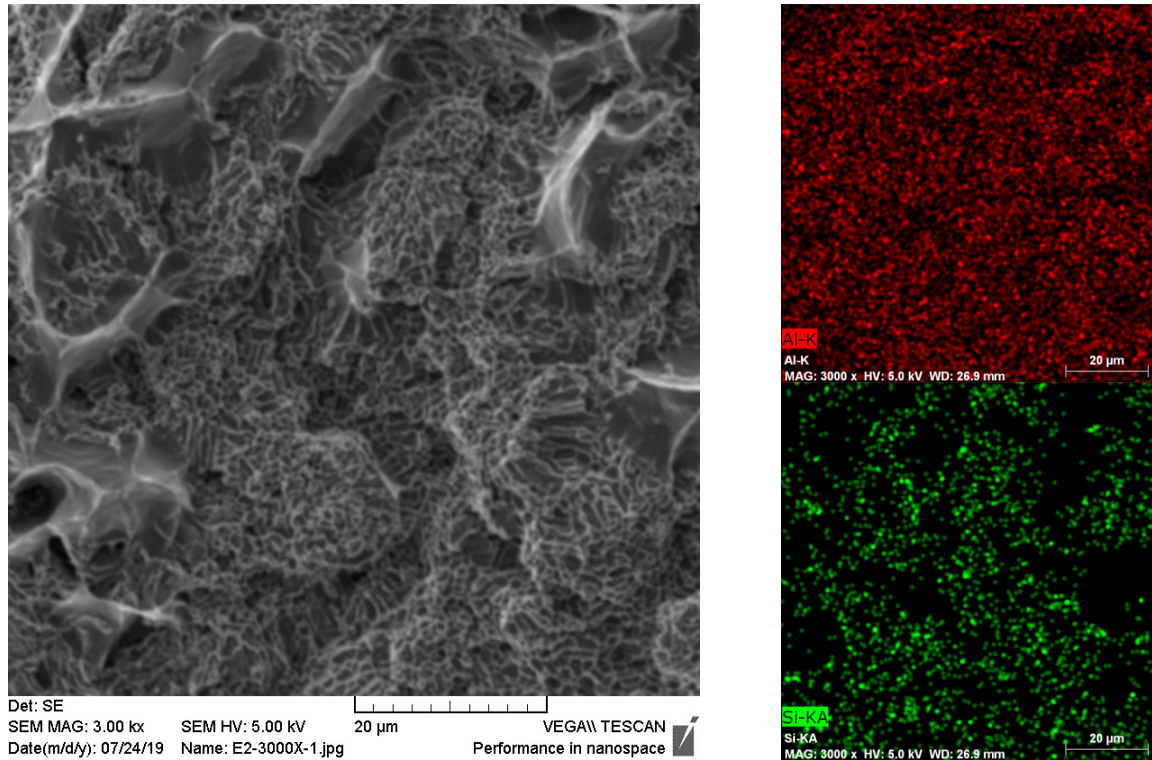
Na prijelomnoj površini uzorka MFE 2 uočavaju se područja plinske poroznosti, poroznosti uslijed stezanja pri skrućivanju te eutektika (α -Al + β -Si). Fraktografska analiza provedena na područjima poroznosti prikazana je na slici 71 a, dok su rezultati analize eutektika prikazani na slici 71 b.



Det: SE
SEM MAG: 1.00 kx SEM HV: 5.00 kV 100 μ m VEGA\\ TESCAN
Date(m/d/y): 07/24/19 Name: E2-1000X.jpg Performance in nanospace



a)

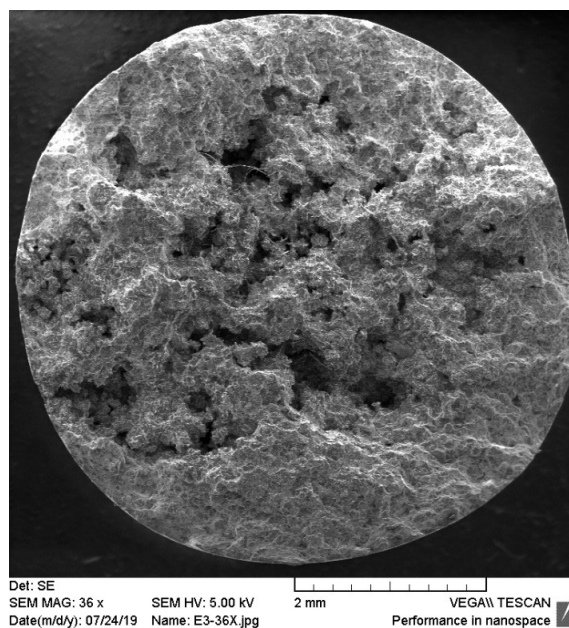


b)

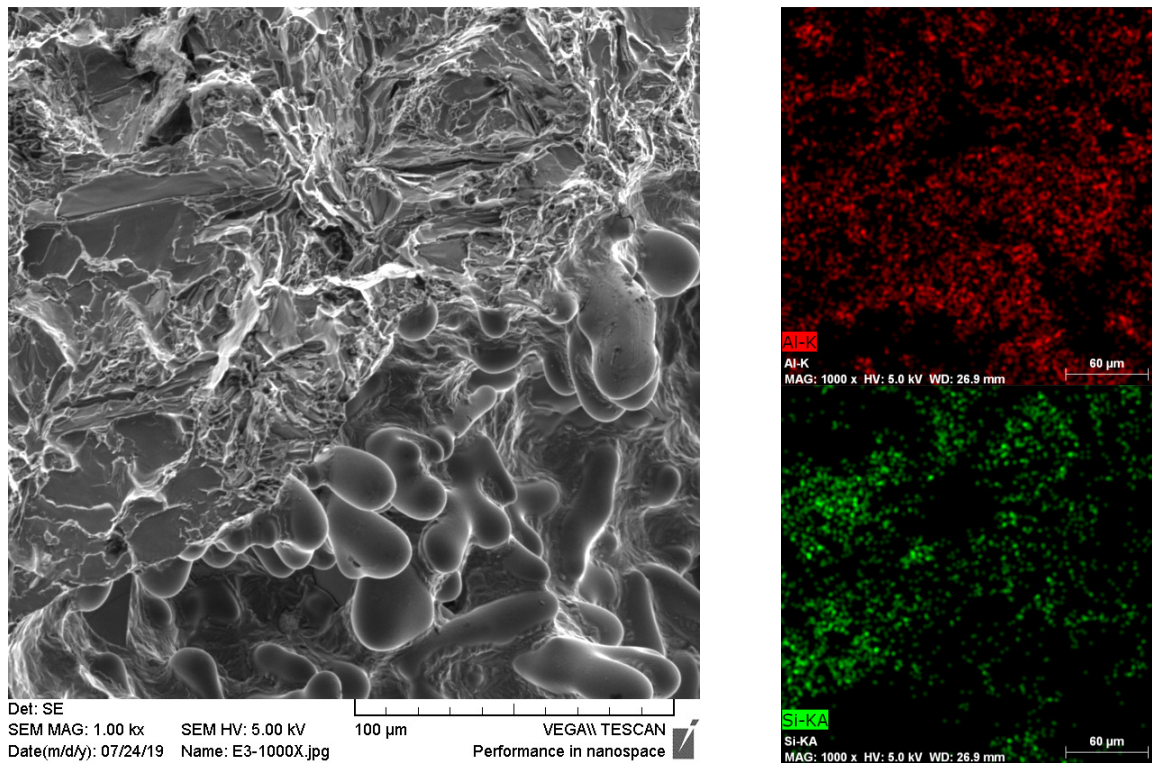
Slika 71. Fraktografska analiza uzorka MFE2 u području:
 a) poroznosti uslijed stezanja pri skrućivanju,
 b) eutektika (α -Al + β -Si)

U području poroznosti uslijed stezanja pri skrućivanju uočava se dendritna mreža α -Al (slika 71 a). Na slici 71 b uočava se eutektik (α -Al + β -Si) potpuno modificirane morfologije.

Rezultati fraktografske analize provedene na uzorku MFE3, prikazani su na slici 72. Na 72 a prikazana je prijelomna površina pri povećanju od 36 X, dok je na slici 72 b prikazan detalj za analizu mapiranjem te rezultati analize mapiranjem.



a)



b)

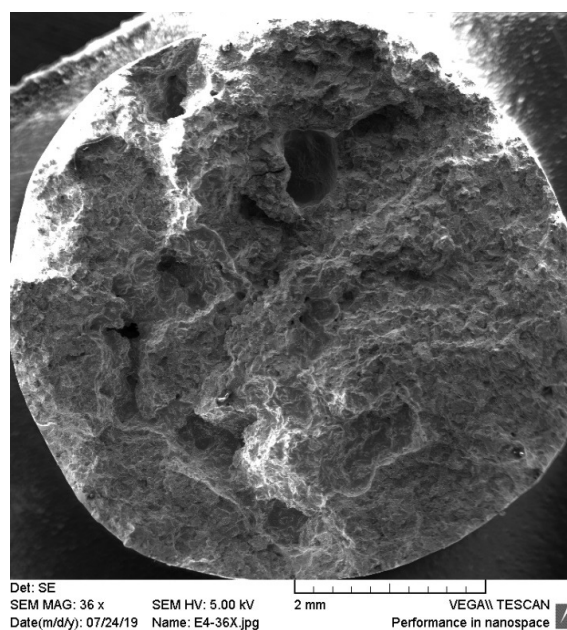
Slika 72. Rezultati fraktografske analize uzorka iz MFE 3:

a) prijelomna površina pri povećanju od 36 X,

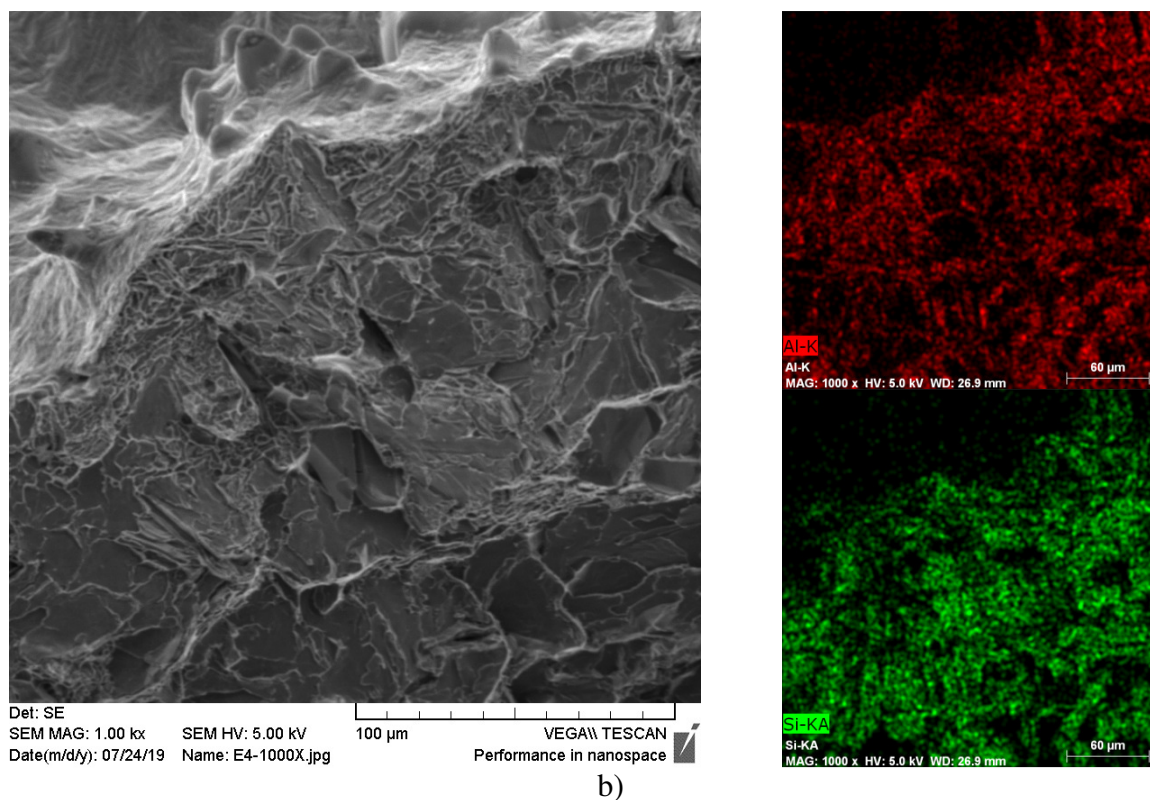
b) detalj za analizu mapiranjem, 1000 X te rezultati analize mapiranjem za Al i Si

U području poroznosti uslijed stezanja pri skrućivanju uočava se dendritna mreža α -Al (slika 72 a). Na slici 72 b uočava se eutektik (α -Al + β -Si) nemodificirane morfologije.

Rezultati fraktografske analize provedene na uzorku MFE4, prikazani su na slici 73. Na 73 a prikazana je prijelomna površina pri povećanju od 36 X, dok je na slici 73 b prikazan detalj za analizu mapiranjem pri povećanju od 1000 X te rezultati analize mapiranjem.



a)



b)

Slika 73. Rezultati fraktografske analize uzorka MFE 4:

- a) prijelomna površina pri povećanju od 36 X,
 b) detalj za analizu mapiranjem, 1000 X te rezultati analize mapiranjem za Al i Si

U području plinske poroznosti uočava se dendritna mreža α -Al (slika 73 a). Na slici 73 b uočava se eutektik (α -Al + β -Si) djelomično modificirane morfologije.

Mjerenjem mikrotvrdoće Vickersovom metodom dobivene su vrijednosti tvrdoće faza unutar uzoraka eutektičkog sastava. Rezultati mjerenja mikrotvrdoće dani su tablicom 17.

Tablica 20. Rezultati mjerenja mikrotvrdoće

Mikrotvrdoća, HV		
Lonac br.	α -Al	α -Al + β -Si
1	80,60	95,60
2	73,60	100,24
3	76,10	99,50
4	91,10	96,98

Iz tablice 20 vidljivo je da α -Al ima nižu tvrdoću od eutektika (α -Al + β -Si). Razlog višoj tvrdoći eutektika je prisutnost Si više čvrstoće u odnosu na α - Al koji pridonosi višoj tvrdoći. Najniža vrijednost tvrdoće α - Al iznosi 73,60 HV u loncu 2, a najviša 91,10 HV u loncu 4 što se može povezati s vrijednostima SDAS i sitnozrnatom strukturom. Tvrdoća eutektika (α -Al + β -Si) najniža je u loncu 1 te iznosi 95,60 HV, a najviša u loncu 2 (100,24 HV). Više vrijednosti tvrdoće eutektika (α -Al + β -Si) izmjerene u loncima 3 (99,50 HV) i 4 (96,98 HV) rezultat su djelomično modificirane i nedomificirane morfologije.

5. ZAKLJUČAK

Kemijski sastav korištene legure AlSi12 odgovara sastavu propisanom normom EN AB 44100.

Indeks naplinjenosti taline povezan je s udjelom vodika koji u talini uzrokuje plinsku poroznost. Vrijednosti indeksa naplinjenosti taline za sva 4 lonca prelaze 3 %, stoga se mogu očekivati plinske poroznosti u odljevcima za sva 4 lonca.

Za talinu s indeksom naplinjenosti 6,84 % (lonac 3) postignuta je najviša livljivost (700 mm). Najniža livljivost (450 mm) izmjerena je u loncu 4 s indeksom naplinjenosti od 9,63 %. Primjećuje se približno jednaka vrijednost livljivosti za lonce 1 (Tiboral, Nucleant 100SP, Navac®) i 3 (Tiboral, Nucleant 100SP, AlSr10), što se povezuje s tehnološkom obradom dodatkom cjepiva Tiboral i Nucleant 100SP.

Na temelju rezultata jednostavne toplinske analize uočen je uži temperaturni interval skrućivanja eutektika (α -Al + β -Si) te manje pothlađenje za taline modificirane natrijem (lonac 1 i 2) u odnosu na taline modificirane stroncijem (lonac 3 i 4). Uži temperaturni interval skrućivanja eutektika (α -Al + β -Si) i manje pothlađenje rezultat su učinkovitosti sredstva za modifikaciju. Metalografskom analizom makrostrukture i mikrostrukture uočene su plinske poroznosti te poroznosti uslijed stezanja pri skrućivanju za sva 4 lonca kao rezultat visokog indeksa naplinjenosti taline.

Mikrostruktura uzoraka modificiranih dodatkom Na (lonci 1 i 2) sastoji se od dendritne mreže α -Al te potpuno modificiranog eutektika (α -Al + β -Si). Mikrostruktura uzoraka talina modificiranih Sr (lonci 3 i 4) sastoji se od dendritne mreže α -Al, djelomično modificiranog i nemodificiranog eutektika (α -Al + β -Si) te primarnog β -Si pločaste morfologije.

Približno jednake vrijednosti SDAS za sva 4 slučaja tehnološke obrade taline ukazuju na podjednaku učinkovitost cijepjenja kombiniranim dodatkom Nucleant 100SP i Tiboral, odnosno predlegurom AlTi5B1.

Više vrijednosti vlačne čvrstoće izmjerene su za uzorke talina modificiranih natrijem. Niže vrijednosti vlačne čvrstoće uzoraka talina modificiranih stroncijem rezultat su nepotpune modifikacije eutektika (α -Al + β -Si).

Viša tvrdoća eutektika u odnosu na α -Al rezultat je prisutnosti Si. Najniža vrijednost tvrdoće α -Al iznosi 73,60 HV u loncu 2 (AlTi5B1, Navac®), a najviša 91,10 HV u loncu 4 (AlTi5B1, AlSr10) što se može povezati s vrijednostima SDAS i sitnozrnatom strukturom. Više vrijednosti tvrdoće eutektika (α -Al + β -Si) izmjerene u loncima 3 (99,50 HV) i 4 (96,98 HV) rezultat su djelomično modificirane i nemodificirane morfologije.

Modifikacija dodatkom predlegure AlSr10 nije pridonijela kontroliranoj, učinkovitijoj i stabilnijoj modifikaciji oblika izlučenog eutektika (α -Al + β -Si) zbog nedovoljnog dodatka.

Najbolji rezultati mehaničkih i metalografskih ispitivanja zabilježeni su za lonce 1 (Tiboral, Nucleant 100SP, Navac®) i 2 (AlTi5B1, Navac®). Međutim, zbog prisutnosti nemetalnih uključaka, plinske poroznosti te poroznosti uslijed stezanja pri skrućivanju, nije provedena potpuna analiza mehaničkih i metalografskih svojstava uzoraka ASTM proba (MEF1, MFP1)

te stepenaste probe (S11) za lonac 1. Stoga se najuspješnijom obradom smatra cijepljenje predlegurom AlTi5B1 i modifikacija dodatkom natrija.

6. POPIS LITERATURE

- [1] L. Hurtalova, E. Tillova, M. Chalupova, E. Durinikova, Effect of chemical composition of secondary Al-Si cast alloy on intermetallic phases, University of Žilina, Faculty of Mechanical Engineering, Žilina, Slovak Republic, 2017.
- [2] Z. Lenhard, Metalurgija obojenih metala 2, Sveučilište u Zagrebu, Metalurški fakultet, Sisak, 2008.
- [3] R. S. Rana, R. Purohit, Reviews on the influences of alloying elements on the microstructure and mechanical properties of aluminum alloys and aluminum alloy composites, International Journal of Scientific and Research Publications, (2012), pp. 1-7.
- [4] A. R. Anilchandra, L. Arnberg, F. Bonollo, E. Fiorese, G. Timelli, Evaluating the tensile properties of aluminum foundry alloys through reference casting- a review, Materials, 2017, 10, 1011.
- [5] G. Lesoult, Basic Concepts in Crystal Growth and Solidification, ASM Handbook, (15), Casting, ASM International, 2002.
- [6] G. Kaufman, Aluminum Alloy Castings, Properties and Applications, Ohio, ASM International, Materials Park, 2005.
- [7] I. Duplančić, Obrada deformiranjem, Sveučilište u Splitu, Fakultet elektrotehnike, strojarstva i brodogradnje, Split, 2007.
- [8] EN 573-3 Aluminium and aluminium alloys- Chemical composition and form of wrought products- Part 3- Chemical composition and form of products.
- [9] EN 1706 Aluminium and aluminium alloys - Castings - Chemical composition and mechanical properties.
- [10] L. Bolzoni, N. K. Babu, Engineering the heterogeneous nuclei in Al-Si alloys for solidification control, Applied Materials Today, **5**, (2016), pp. 255-259.
- [11] M. Di Sabatino, L. Arnberg, A review on the fluidity of Al based alloys, Metallurgical Science and Technology, **1**, (2013), pp. 9-15.
- [12] L. Baeckerud, G. Chai, J. Tammen, Solidification Characteristics of Aluminum alloys, Vol 2, Foundry alloys, ASF/ SKANALUMINUM, University of Stockholm, Department of Structural Chemistry, 1990.
- [13] W. Kurz, D. J. Fischer, Fundamentals of Solidification, Trans. Tech. Publications, 1984.
- [14] P. Maganin, W. Kurz, Solidification of Eutectics, ASM Handbook, **15**, Casting, ASM International, 2002.
- [15] M. Easton, D. St. John, Grain refinement of Aluminum Alloys, Pt. 1, The nucleant and solute paradigms- a review of the literature, Metallurgical and Materials Transactions, **30A**, (1999) pp. 1613-1623.
- [16] J. A. Taylor, Iron-containing intermetallic phases in Al-Si based casting alloys, Procedia Materials Science, (1), (2012), pp. 19-33.
- [17] http://www.engineeringnotes.com/wp-content/uploads/2018/04/clip_image002-18.jpg (24.4.2019.).
- [18] G. T. Abdel- Jaber, A. M. Omran, K. A. Khalil, M. Fujii, M. Seki, A. Yoshida, Solidification and Mechanical Properties behavior of Al-Si casting alloys, International Journal of Mechanical and Mechatronics Engineering, **10**, (2010), pp 30-36.
- [19] J. R. Davis, Corrosion of aluminum and aluminum alloys, ASM International, Ohio, 1999.
- [20] L. Zhengang, Z. Guoyin, L. Hongjie, L. Yihan, Y. J. Guangchun, Influence of Mg addition on graphite particle distribution in aluminum alloy matrix composites, Materials Science Technology, **3** (2010), pp. 244-250.

- [21] S. G. Shabesteri, H. Moemeni, Effect of copper and solidification conditions on the microstructure and mechanical properties of Al-Si-Mg alloys, *Journal of Materials Processing technology*, (2004), pp. 153-154.
- [22] A. Mandal, M.M. Makhlof, Chemical modification of morphology of Mg_2Si phase in hypereutectic aluminum-silicon-magnesium alloy, *International Journal of Cast metals Research*, **23**, (2010), pp. 303-309
- [23] <https://www.phase-trans.msm.cam.ac.uk/images/rcm2405.GIF> (1.5.2019.).
- [24] J. E. Hanafee, Effect of Nickel on hot hardness of Aluminum- Silicon Alloys, *Materials Science Forum, Miscellaneous Papers*, **71**, (2012), pp. 514-520.
- [25] F. Hernandez- Mandez, A. Altamirano- Torres, J. Miranda- Hernandez, E. Terres- Rojas, R. Rocha- Rangel, Effect of Nickel addition on Microstructure and Mechanical properties of Aluminum- based Alloys, *Materials Science Forum*, **691**, (2011), pp. 10-14.
- [26] N. Saheb, T. Laoui, A. R. Daud, M. Haran, S. Radiman, R. Yahaya, Influence of Ti addition on wear properties of Al-Si eutectic alloys, *Wear*, **249**, (2001), pp. 650-662.
- [27] R. Orban, I. Cora, I. Dodony, Preparation and characterization of an aluminum/aluminum diboride composite, 15th European Conference on Composite Materials, Venice, Italy, June, 2012.
- [28] W. S. Ebhota, T. C. Jen, Effects of Modification Techniques on Mechanical Properties of Al-Si Cast Alloys, *Aluminium Alloys - Recent Trends in Processing, Characterization, Mechanical Behavior and Applications*, 2017.
- [29] A. Razaghia, M. Emamy, Sr effect on the microstructure and tensile properties of A357 aluminum alloy and Al_2O_3/SiC cast composites, *Materials Characterization*, **60**, (2009), pp. 1561-1569.
- [30] M. Timpel, N. Wanderka, R. Schlesiger, T. Yamamoto, N. Lazarev, D. Isheim, G. Schmitz, S. Matsumura, J. Banhart, The role of strontium in modifying aluminium-silicon alloys, Helmholtz-Zentrum Berlin für Materialien und Energie, Berlin, Germany, 2012.
- [31] Y. Wang, Y. Xiong, Effects of Beryllium in Al-Si-Mg-Ti cast alloy, *Materials, Science and Engineering*, **A280**, (2000), pp. 124-127.
- [32] S. Murali, A. Trivedi, Shamanna, Effect of Iron and combined iron and beryllium additions on the fracture toughness and microstructures of squeeze-cast Al-7Si-0.3Mg alloy, *Journal of Materials, Engineering and performance*, **5**, (2004), pp. 462-468.
- [33] S. W. Nan, D. H. Lee, The effect of Mn on the mechanical behavior of Al alloys, *Metals and Materials*, **6**, (2000), pp. 13-16.
- [34] J. A. Taylor, The effect of Iron in Al-Si cast alloys, Cooperative research Centre for Cast Metals Manufacturing (CAST), University of Queensland, Brisbane, Australia, 2004.
- [35] J. A. Taylor, Iron containing intermetallic phases in Al-Si based casting alloys, *Procedia Materials Science* **1**, (2012) pp. 19 - 33.
- [36] M. C. Carroll, P. I. Gouma, Effects of Zn additions on the grain boundary precipitation and corrosion of Al5083, *Scripta Materialia*, **42**, (2000), pp. 335-340.
- [37] J. H. Perepezko, Nucleation Kinetics, *ASM Handbook*, **15**, Casting, ASM International, 2002.
- [38] D. M. Stefanescu, Science and engineering of casting solidification, Springer Science, New York, 2002.
- [39] https://www.pfri.uniri.hr/~tomic/TMO/TMO%209%20%204_4.07.PDF/ (3.5.2019.).
- [40] D. A. Porter, K. E. Easterling, M. Sherif, Phase transformation in metals and alloys, 3rd edition, CRC Press, New York, 2009.
- [41] R. Abbaschian, L. Abbaschian, R. E. Reed-Hill, Physical metallurgy principles, 4th edition, Stamford, Cengage Learning SAD, 2009.
- [42] https://www.doitpoms.ac.uk/tlplib/solidification_alloys/dendritic.php https://www.doitpoms.ac.uk/tlplib/solidification_alloys/dendritic.php (22.6.2019.).

- [43] <https://pocketdentistry.com/6-metals-and-alloys/> (3.5.2019.).
- [44] K. S. Reddy, Metallurgy and material science, Hyberbad, India, 2017.
- [45] ASM Handbook, Properties and selection, Nonferrus alloys and special- purpose Materials, **2**, ASM International Handbook, 1990.
- [46] S. C. Flood, J. D. Hunt, Columnar to Equiaxed Transition, Principles of Solidification, ASM Handbook, ASM International, Materials Park, Ohio, 1988.
- [47] E. L. Rooy, Aluminium and Aluminium alloys, ASM Handbook, **15**, Casting, ASM International, 2002.
- [48] D. V. Neff, Nonferrus Molten Metal processes, ASM Handbook, **15**, Casting, ASM International, 2002.
- [49] <https://ars.els-cdn.com/content/image/1-s2.0-S0301479718307205-gr4.jpg> (5.5.2019.).
- [50] <https://www.coursehero.com/file/p27rvt2/Dendritic-Growth-Solidification-of-Pure-Metals-FIGURE-102-Schematic/> (22.6.2019.).
- [51] A. Kamble, Grain refiners and Modifiers for Aluminium Foundry, Technology, (2014), pp. 36-40.
- [52] R. P. G. Nigel, AFS International castmaterials, 5, **2**, 1980.
- [53] Y. Kaygisiz, N. Marasli, Directional solidification of Al–Cu–Si–Mg quaternary eutectic alloy, Journal of alloys and compounds, oct., **721**, 2017, pp 764-771.
- [54] T. A. Jasim, Review on the mechanisms of modification Al-Si alloys, Journal of University of Babylon for Engineering Sciences, **27**, (2019).
- [55] <http://www.hillandgriffith.com/die-casting-news/die-casting-defects-gas-porosity-surface-defects> (15.8.2019.).
- [56] https://www.heraeus.com/en/hpm/hmp_products_solutions/master_alloys/technical_advice/technical_advice_master_alloys.html (23.6.2019.).
- [57] https://www.researchgate.net/figure/Crystallization-crack-in-AD37-h100-alloy-ingot_fig1_286077953 (23.6.2019.).
- [58] <https://www.intouch-quality.com/blog/21-casting-defects-and-how-to-prevent-them-in-your-products> (15.8.2019.).
- [59] <http://www.aluminiummartignyfrance.com/en/> (15.8.2019.).
- [60] <https://www.slideshare.net/AJohnHart/casting-mit-2008x-lecture-slides> (15.8.2019.).

ŽIVOTOPIS

OSOBNI PODACI

Ime i prezime: Barbara Tubić

Datum rođenja: 7.10.1994.

Adresa: Tišina Kaptolska 36, 44000 Sisak

GSM: 0915162875

E-mail: barbara.tubic@gmail.com

OBRAZOVANJE

- 2014. - 2019. Sveučilište u Zagrebu, Metalurški fakultet
- 2009. - 2013. Prirodoslovna škola Vladimira Preloga, prirodoslovna gimnazija, Zagreb

RADNO ISKUSTVO

- 2010. - 2012. Volonterski rad u udruzi za terapijsko i rekreacijsko jahanje „KAS-Sisak“, „Krila- Zagreb“ - vodič konja i pratnja djeci
- 2012. - 2019. Muzej za umjetnost i obrt, Zagreb - čuvar izložbe

VJEŠTINE

- Rad na računalu- aktivno korištenje Microsoft office, osnovna znanja programiranja u programu „C++“
- Strani jezici:
 - Engleski jezik- aktivno korištenje govora i pisma
 - Njemački jezik- osnove govora i pisma

AKTIVNOSTI ZA VRIJEME STUDIJA

- Sudjelovanje na XX. međunarodnoj Tehnologijadi
- Sudjelovanje na 15., 16. i 17. International foundrymen conference, Opatija 2016., 2017. i 2018. godine
- Sudjelovanje na 4. International student conference of technical sciences, Bor 2017. godine

ZNANSTVENI RADOVI

N. Dolić, M. Sekulić, B. Tubić, Red sludge recovery, *17th International foundrymen conference*, 16-18 May, 2018, Opatija, Croatia (predavanje)

N. Dolić, A. Begić Hadžipašić, B. Tubić, Influence of media and temperature on the corrosion behavior and microstructure of copper and brass, *Book of abstracts 4th International student conference of technical sciences*, 20-21 October, 2017, Bor Lake, Serbia (predavanje, međunarodna recenzija, sažetak, znanstveni)

N. Dolić, A. Begić Hadžipašić, B. Tubić, Influence of medium on corrosion properties and microstructure of copper and brass, *Book of abstracts, 16th International foundrymen conference*, 15-17 May, 2017. Opatija, Croatia (predavanje, međunarodna recenzija, sažetak, znanstveni)

N. Dolić, A. Begić Hadžipašić, B. Tubić, Electrochemical examinations of copper and brass tube in drinking water, Students poster section, *15th International foundrymen conference*, 11-13 May, 2016. Opatija, Croatia (predavanje, sažetak, poster)