Korozijska svojstva aluminijske legure dobivene postupkom aditivne proizvodnje električnim lukom i žicom (WAAM)

Radiković, Niki

Master's thesis / Diplomski rad

2019

Degree Grantor / Ustanova koja je dodijelila akademski / stručni stupanj: **University of Zagreb, Faculty of Mechanical Engineering and Naval Architecture / Sveučilište u Zagrebu, Fakultet strojarstva i brodogradnje**

Permanent link / Trajna poveznica: https://urn.nsk.hr/urn:nbn:hr:235:803828

Rights / Prava: Attribution-NonCommercial-NoDerivatives 4.0 International/Imenovanje-Nekomercijalno-Bez prerada 4.0 međunarodna

Download date / Datum preuzimanja: **2024-03-28**

Repository / Repozitorij:

Repository of Faculty of Mechanical Engineering and Naval Architecture University of Zagreb

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET STROJARSTVA I BRODOGRADNJE

DIPLOMSKI RAD

Niki Radiković

Zagreb, 2019. godina

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET STROJARSTVA I BRODOGRADNJE

DIPLOMSKI RAD

Mentori: Student:

Doc. dr. sc. Ivan Stojanović, dipl. ing. Niki Radiković

Zagreb, 2019. godina

Izjavljujem da sam ovaj rad izradio samostalno koristeći znanja stečena tijekom studija i navedenu literaturu.

Zahvaljujem se mentoru, doc.dr.sc. Ivanu Stojanoviću na strpljenju i stručnoj pomoći koju mi je pružio tijekom izrade ovog rada. Također zahvaljujem se tehničkom suradniku Ivanu Vovku te djelatnicima Laboratorija za alatne strojeve i Laboratorija za zaštitu materijala na pomoći pri izradi praktičnog dijela rada.

Također zahvaljujem se sestri, prijateljima i rodbini na vjeri, potpori i motivaciji prilikom studiranja.

Neizmjerno hvala mojim roditeljima bez čije podrške moj studij ne bi bio moguć.

Niki Radiković

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET STROJARSTVA I BRODOGRADNJE
Središnje povjerenstvo za završne i diplomske ispite
Povjerenstvo za diplomske radove studija strojarstva za smjerove:
proizvodno inženjerstvo, računalno inženjerstvo, industrijsko inženjerstvo i menadžment, inženjerstvo materijala te mehatronika i robotika

Sveučilište u Zagrebu Fakultet strojarstva i brodogradnje	
Datum:	Prilog:
Klasa:	
Ur. broj:	

DIPLOMSKI ZADATAK

Student: **NIKI RADIKOVIĆ** Mat. br.: 0035197469

Naslov rada na hrvatskom jeziku: **Korozijska svojstva aluminijske legure dobivene postupkom aditivne proizvodnje električnim lukom i žicom (WAAM)**

Naslov rada na engleskom jeziku: **Corrosion properties of aluminium alloy produced by wire and arc additive manufacturing (WAAM)**

Opis zadatka:

Aluminijske legure zbog svoje korozijske postojanosti i niske gustoće imaju široku primjenu za izradu različitih elemenata i konstrukcija. Korozijska postojanost aluminijskih legura usko je povezana s fenomenom pasivnosti tj. spontanog stvaranja zaštitnog sloja aluminijeva oksida (Al2O3), koji s druge strane negativno utječe na zavarljivost.
Aluminij je pogodan materijal za postupak aditivne proizvodnje električnim lukom i žicom (WAAM), uz nužno dobro poznavanje zavarljivosti. WAAM je tehnologija izrade proizvoda taloženjem materijala sloj na sloj, a temeljne prednosti ovakvog načina izrade proizvoda su relativno brza izrada uz značajnu uštedu materijala u odnosu na klasične postupke izrade.
U teorijskom dijelu rada potrebno je opisati podjelu i svojstva aluminijskih legura. Detaljno izučiti njihovu korozijsku postojanost i korozijske pojave. Posebno se osvrnuti na aluminijske legure serije 5xxx i njihove posebnosti kada je u pitanju otpornost na koroziju i utjecaj tehnologije zavarivanja. Opisati postupak aditivne proizvodnje električnim lukom i žicom te mogućnosti primjene.
U eksperimentalnom dijelu rada potrebno je osmisliti i provesti laboratorijska korozijska ispitivanja aluminijske legure dobivene WAAM postupkom, analizirati rezultate te izvesti zaključke.
U radu je potrebno navesti korištenu literaturu i eventualno dobivenu pomoć.

Zadatak zadan:
26. rujna 2019.

Rok predaje rada:
28. studenog 2019.

Predviđeni datum obrane:
04. prosinca 2019.
05. prosinca 2019.
06. prosinca 2019.

Zadatak zadao:
Stojanović
doc. dr. sc. Ivan Stojanović

Predsjednica Povjerenstva:
prof. dr. sc. Biserka Runje

SADRŽAJ

1. UVOD 1
1.1. Povijest, dobivanje i primjena aluminija 1
1.2. Proizvodnja primarnog aluminija 2
1.3. Proizvodnja sekundarnog aluminija 3
1.4. Vrste aluminijskih legura 3
1.4.1. Lijevane legure 3
1.4.2. Gnječive legure 5
1.5. Klasifikacija aluminijskih legura 7
1.6. Utjecaj legirnih elemenata 11
1.7. Mehanička svojstva aluminija 12
1.8. Korozijska postojanost aluminijskih legura 14
1.8.1. Korozijska postojanost serije 1xxx 16
1.8.2. Korozijska postojanost serije 2xxx 16
1.8.3. Korozijska postojanost serije 3xxx 17
1.8.4. Korozijska postojanost serije 4xxx 17
1.8.5. Korozijska postojanost serije 5xxx 17
1.8.6. Korozijska postojanost serije 6xxx 18
1.8.7. Korozijska postojanost serije 7xxxx 18

2. TEHNOLOGIJA ZAVARIVANJA ALUMINIJA 19
2.1. Postupci zavarivanja 19
2.2. Zavarljivost aluminijskih legura 26
2.2.1. Osjetljivost na pukotine 28
2.2.2. Poroznost 30
2.2.3. Naknadna toplinska obrada 31

3. ADITIVNA PROIZVODNJA ELEKTRIČNIM LUKOM I ŽICOM 33
3.1. Aditivna proizvodnja 33
3.2. Osnovne značajke WAAM postupka 35
3.3. WAAM postupak aluminija i aluminijskih legura 42
3.4. Primjeri izradaka 44

4. KOROZIJSKA POSTOJANOST ZAVARENIH SPOJEVA ALUMINIJSKIH LEGURA 45
4.1.1. Rupičasta korozija 47
4.1.2. Interkristalna korozija 48
4.1.3. Napetosna korozija 49

5. EKSPERIMENTALNI DIO 50
5.1. Izrada uzoraka 50
5.2. Dodatni materijal 53
5.3. Priprema uzorka za provedbu ispitivanja 55
5.4. Analiza kemijskog sastava 56

5.5. Analiza makrostrukture 58
5.6. Analiza mikrostrukture 61
5.7. Elektrokemijska ispitivanja 65
5.7.1. Potencijal otvorenog strujnog kruga E_{ok} 68
5.7.2. Određivanje polarizacijskog otpora R_p 69
5.7.3. Metoda Tafelove ekstrapolacije 71
5.7.4. Ciklička polarizacija 73
5.8. Ispitivanje u slanoj komori 78

6. ZAKLJUČAK 83

7. LITERATURA 84

POPIS SLIKA

Slika 1 Aluminijev oksid (glinica) za elektrolitičko dobivanje aluminija [3] 2
Slika 2 Pourbaix-ov dijagram za aluminij [13]..... 14
Slika 3 Prikaz opreme za MIG zavarivanje [18] 20
Slika 4 Vrste prijenosa metala kod MIG postupka zavarivanja [19]..... 20
Slika 5 Grafički prikaz impulsnog zavarivanja [18]..... 22
Slika 6 Prikaz opreme za TIG zavarivanje [22]..... 24
Slika 7 Utjecaj polariteta na dubinu protaljivanja [23]..... 25
Slika 8 Utjecaj legirnih elemenata na pojavu solidifikacijskih pukotina [25]..... 29
Slika 9 Utjecaj topivosti vodika u aluminiju o temperaturi [25] 30
Slika 10 Izvori vodika kod MIG postupka zavarivanja [25] 31
Slika 11 Promjene tvrdoće u ZUT-u nakon zavarivanja i provedenog dozrijevanja [25] .. 32
Slika 12 Područja primjene aditivne proizvodnje [30] 34
Slika 13 Primjer proizvoda dobivenog WAAM tehnologijom [34] 36
Slika 14 Oprema za WAAM [37] 37
Slika 15 Efektivna i ukupna širina zida [37] 38
Slika 16 Proces online valjanja [35] 39
Slika 17 Rezanje modela na slojeve [38]..... 40
Slika 18 Koraci kod WAAM procesa od modela do izratka [33]..... 41
Slika 19 Usporedba mikrostrukture: a) CMT-PADV i b) CMT-pulsno varijantom kod WAAM procesa [40] 42
Slika 20 Primjer poroznosti kod aluminijske legure 2319 taložene različitim varijantama MIG postupka [40] 43
Slika 21 Primjer aluminijskog zida izrađenog WAAM tehnologijom [32]..... 44
Slika 22 Stožac promjera 0,8 m izrađen WAAM tehnologijom [32] 44
Slika 23 Korozijski potencijal i tvrdoća legure 2219 u ovisnosti od udaljenosti od sredine zavara [25] 46
Slika 24 Korozijski potencijal i tvrdoća legure 7039 u ovisnosti od udaljenosti od sredine zavara [25] 46
Slika 25 Pojava rupičaste korozije u zavisnosti od materijala žice kod MIG zavarivanja [15] 47
Slika 26 Prikaz nastanka interkristalne korozije u aluminijskoj leguri 2024 [43]..... 48
Slika 27 Prikaz nastajanja WAAM zida i izrezanog dijela zida..... 50
Slika 28 Robotska stanica Almega OTC AX V6, Laboratorij za zavarivanje, FSB 51
Slika 29 Uzorci zida pripremljeni za ispitivanja..... 55
Slika 30 Prikaz XRF analizatora za ispitivanje kemijskog sastava 56
Slika 31 Presjek zida uzorka 2 (ER 5356)..... 58
Slika 32 Presjek zida uzorka 4 (ER 5183)..... 59
Slika 33 Presjek zida uzorka 5 (ER 5183)..... 59
Slika 34 Presjek zida uzorka 6 (ER 5356)..... 60
Slika 35 Presjek zida uzorka 1 (legura 5083) 60
Slika 36 Uređaj za poliranje i brušenje..... 61
Slika 37 Svjetlosni mikroskop Olympus GX51, Laboratorij za materijalografiju, FSB 62
Slika 38 Uzorak prije i poslije obrade 62
Slika 39 Mikrostruktura uzorka 1 63
Slika 40 Mikrostruktura uzorka 2 63
Slika 41 Mikrostruktura uzorka 4 64

Slika 42 Mikrostruktura uzorka 5 ... 64
Slika 43 Mikrostruktura uzorka 6 ... 64
Slika 44 Potenciostat /Galvanostat model 273 A, Laboratorij za zaštitu materijala, FSB .. 65
Slika 45 Uzorci pripremljeni za provedbu elektrokemijskih ispitivanja ... 66
Slika 46 Prikaz elektrokemijske ćelije ... 67
Slika 47 Ispitna površina od 1 cm^2 ... 67
Slika 48 Potencijal otvorenog strujnog kruga E_{ok} uzorka 1 ... 68
Slika 49 Rezultati linearne polarizacije uzorka 5 (legura ER5183) ... 70
Slika 50 Grafovi Tafelove ekstrapolacije za uzorke 2, 4, 5, i 6 ... 72
Slika 51 Dijagram cikličke polarizacije uzorka 1 (5083) ... 74
Slika 52 Dijagram cikličke polarizacije uzoraka 2 i 6 (ER 5356) ... 74
Slika 53 Dijagram cikličke polarizacije uzoraka 4 i 5 (ER 5183) ... 75
Slika 54 Prikaz površine uzorka 1: a) prije ispitivanja,
b) nakon Tafelove ekstrapolacije, c) nakon cikličke polarizacije ... 76
Slika 55 Prikaz površine uzorka 2: a) prije ispitivanja,
b) nakon Tafelove ekstrapolacije, c) nakon cikličke polarizacije ... 76
Slika 56 Prikaz površine uzorka 4: a) prije ispitivanja,
b) nakon Tafelove ekstrapolacije, c) nakon cikličke polarizacije ... 76
Slika 57 Prikaz površine uzorka 5: a) prije ispitivanja,
b) nakon Tafelove ekstrapolacije, c) nakon cikličke polarizacije ... 77
Slika 58 Prikaz površine uzorka 6: a) prije ispitivanja,
b) nakon Tafelove ekstrapolacije, c) nakon cikličke polarizacije ... 77
Slika 59 Ispitivanje u slanoj komori tipa Ascott S450 ... 78
Slika 60 Uzorci postavljeni u slanu komoru ... 79
Slika 61 Uzorci nakon 400 h izlaganja u slanoj komori ... 80
Slika 62 Rupičasta korozija na uzorku 1 ... 80
Slika 63 Izgled površine uzorka 2 nakon 400 h ... 81
Slika 64 Izgled površine uzorka 4 nakon 400 h ... 81
Slika 65 Izgled površine uzorka 5 nakon 400 h ... 82
Slika 66 Izgled površine uzorka 6 nakon 400 h ... 82

POPIS TABLICA

Tablica 1 Podjela gnječenih aluminijskih legura s obzirom na način očvršćivanja [5] 6
Tablica 2 Prikaz vlačne čvrstoće i granice razvlačenja nekih legura [10] 13
Tablica 3 Prednosti i nedostaci aditivne proizvodnje [30] 35
Tablica 4 Greške kod WAAM procesa [34] 40
Tablica 5 Karakteristike izvora struje OTC Daihen DP 400 52
Tablica 6 Karakteristike izvora struje Fronius TPS 400i CMT 52
Tablica 7 Parametri zavarivanja zidova [44] 53
Tablica 8 Kemijski sastav legure ER 5356 [45] 54
Tablica 9 Mehanička svojstva legure ER 5356 [45] 54
Tablica 10 Kemijski sastav legure ER 5183 [45] 54
Tablica 11 Mehanička svojstva legure ER 5183 [45] 55
Tablica 12 Usporedba udjela kemijskih elemenata u uzorcima 2 i 6 57
Tablica 13 Usporedba udjela kemijskih elemenata u uzorcima 4 i 5 57
Tablica 14 Rezultati određivanja E_{ok} 69
Tablica 15 Rezultati određivanja R_p 71
Tablica 16 Rezultati Tafelove ekstrapolacije 73

POPIS KRATICA

Kratica	**Izvorni naziv**
AC	Izmjenična struja
AM	Aditivna proizvodnja
ASTM	American Society for Testing and Materials
CAD	Computer Aided Design
CMT	Cold Metal Transfer
CNC	Računalno numeričko upravljanje
DC	Istosmjerna struja
MIG	Metal Inert Gas
PADV	Pulse advanced
STL	Standard Tessellation Language
TIG	Tungsten Inert Gas
WAAM	Wire and Arc Additive Manufacturing
ZUT	Zona utjecaja topline

POPIS OZNAKA

Oznaka	Jedinica	Opis
Ag/AgCl		Elektroda srebro/srebrov klorid
Al		Aluminij
Al_2O_3		Aluminijev oksid
$AlOH_3$		Aluminijev hidroksid
Cr		Krom
Cu		Bakar
E_{ok}	V	Potencijal otvorenog strujnog kruga
Fe		Željezo
Fe_2O_3		Željezov oksid
H_2S		Sumporovodik
HV		Tvrdoća po Vickersu
I	A	Struja
Mg		Magnezij
Mg_2Si		Magnezijev silicid
Mn		Mangan
Na_3AlF_6		Natrijev heksafluoroaluminat
$NaAlO_2$		Natrijev aluminat
NaCl		Natrijev klorid
NaOH		Natrijev hidroksid
Ni		Nikal
Pb		Olovo
Rm	N/mm^2	Vlačna čvrstoća
R_p	Ω	Polarizacijski otpor
$Rp_{0,2}$	N/mm^2	Konvencionalna granica razvlačenja
Si		Silicij
SiO_2		Silicijev oksid
Ti		Titan
TiO_2		Titanov oksid
U	V	Napon
v_{kor}	mm/god	Brzina korozije
W		Volfram
Zr		Cirkonij

SAŽETAK

Tema ovog diplomskog rada je korozijska postojanost aluminijske legure dobivene postupkom aditivne proizvodnje električnim lukom i žicom (WAAM). Rad je podijeljen u dva dijela, prvi teoretski i drugi eksperimentalni.

U teorijskom dijelu opisan je postupak proizvodnje aluminijskih legura, njihova podjela prema različitim kriterijima, kao i mehanička svojstva, korozijska postojanost s posebnim naglaskom na seriju 5xxx koja je kasnije ispitivana u eksperimentalnom dijelu. Navedeni su i opisani najčešći postupci zavarivanja aluminija, njihove karakteristike, ograničenja te zavarljivost aluminija. Prikazane su značajke aditivne proizvodnje, njihove prednosti, razvoj te je detaljnije opisana WAAM tehnologija s aluminijskim legurama. Nadalje, opisana je zasebno korozijska postojanost zavarenih spojeva aluminijskih legura, s najčešćim pojavnim oblicima korozije.

U eksperimentalnom dijelu, opisana je izrada uzoraka, njihova naknadna obrada, prikazani su parametri pri izradi i dodatni materijal. Izrađena su četiri uzorka, od dvije legure s pomoću dva postupka zavarivanja. Ispitan je kemijski sastav izrađenih uzoraka te provedena makro i mikro analiza površina. Provedena su elektrokemijska ispitivanja, ispitivanje korozijske postojanosti uzoraka u slanoj komori te su analizirani i uspoređeni rezultati.

Ključne riječi: aluminij, WAAM, korozija, zavarivanje

SUMMARY

The theme of this thesis is the corrosion resistance of aluminum alloy obtained by the process of wire and arc additive manufacturing (WAAM). This study is divided into two parts, the first is theoretical and the second is experimental.

The theoretical part describes the process of making aluminum alloys, classification of alloys according to different criteria, their mechanical stability, corrosion resistance with special emphasis on the 5xxx series, which was later tested in the experimental part. The methods of aluminum welding, their characteristics, limitations and weldability are also described. The features of additive production, their advantages, the development, and described WAAM technology with aluminum alloys in details is presented. A corrosion resistance of aluminum alloys welded compounds and the most common forms of corrosion are described separately in addition.

Experimental part is describing pattern making with their post-processing. The parameters of the fabrication and additional material as well are presented. Four samples were made of two alloys using two welding processes. The chemical composition of the fabricated samples was examined and macro and micro surface analyses was performed. Electrochemical corrosion tests and salt spray chamber test were carried out and the results were analysed and compared.

Keywords: aluminum, WAAM, corrosion, welding

1. UVOD

1.1. Povijest, dobivanje i primjena aluminija

Humphry Davy pokušavao je oko 1807. godine, ali bez uspjeha, iz "zemlje" koju su nazivali alumina (prema lat. alumen alaun) izdvojiti metalni element čije je prisustvo u njoj pretpostavljao i koji je prema njoj nazvao aluminium. Tek 1825. god. Hans Ch. Ørsted uspio je izdvojiti malo tog nepoznatog metala iz njegovih klorida pomoću kalij-amalgama. Friedrich Wöhler nastavio je 1827. god. Ørstedove eksperimente, ali tek je 1845. god. uspio izdvojiti male kuglice duktilnog metala. Henri Sainte-Claire Deville izdvojio je električnom strujom 1854. god. iz dvojnog klorida aluminija i natrija, aluminij u većim količinama, a slične uspjehe imao je istovremeno i Robert Bunsen. Na svjetskoj izložbi 1855. god. "srebro iz gline" predstavljeno je široj publici.

Godina 1866. smatra se kao početak aluminijske industrije. Tada su Poul T. Heroult i Charles M. Hall, nezavisno jedan od drugoga, objavili postupak dobivanja aluminija elektrolitičkim putem iz rastopljene otopine aluminij oksida u kriolitu (Na_3AlF_6).

U narednim godinama proizvodnja aluminija ubrzano je rasla. Aluminijski lim za krovove, posuđe za kuhanje, lijevani predmeti, dijelovi prvih aviona, dijelovi automobila i drugi elementi upotrebljavani su već početkom prošlog stoljeća. Mala čvrstoća aluminija ograničavala je uporabu, ali uskoro je otkriven način kako povećati čvrstoću upotrebom legirnih elemenata.

Godine 1906. Alfred Wilm pronašao je leguru "duraluminij" koja može dostići čvrstoću čelika. Duraluminij i slične legure omogućile su brzi razvoj avioindustrije. 1918. godine pronađene su legure Al-Cu-Mn, koje su čvrste u toplom stanju i legure Al-Mg-Si. Godine 1921. otkrivena je eutektička legura za lijevanje, "silumin". "Aldrey", čvrsta legura za električne vodove, upotrijebljena je prvi puta 1924. godine [1].

U početku razvoja procesa za proizvodnju aluminija iz glinice, elektrolitičke ćelije bile su snage 4000 A, a za proizvodnju je bilo potrebno utrošiti 42000 kWh po kilogramu aluminija. Danas razvojem tehnologije za isti proces koriste se elektrolitičke ćelije snage od 150000 do 240000 A, pri čemu se utroši približno oko 14 kWh/kg [2]. Aluminij kao materijal pogodan je za novije tehnike spajanja, kao što je WAAM (Wire and Arc Additive Manufacturing), koja omogućuje mali utrošak materijala te kraće vrijeme izrade obradaka. Takvim postupkom moguće je izrađivati predmete komplicirane geometrije, razne prototipove kao i kombiniranje materijala, što omogućuje čestu primjenu u avioindustriji.

1.2. Proizvodnja primarnog aluminija

Proizvodnja primarnog aluminija sastoji se od dva dijela. Prvi dio je proizvodnja aluminijske glinice (Al_2O_3) iz rude, najčešće boksita koji sadrži oko 50 % Al_2O_3. Preko 90 % proizvodnje glinice u svijetu zasniva se na Bayerovom postupku, koji osigurava najekonomičniji i najjednostavniji proces proizvodnje. Ovaj proces je otkrio austrijski kemičar Carl Josef Bayer 1887. godine te po njemu proces dobiva ime. Proces se zasniva na ekstrakciji, odnosno izlučivanju glinice iz rude. Postupak proizvodnje glinice sastoji se od 5 osnovnih faza. Prva faza je usitnjavanje rude boksita u sitan prah te njegovo sušenje pri visokim temperaturama kako bi se uklonile sve organske tvari iz praha. Nakon usitnjavanja i sušenja, u prah se dodaje lužnata otopina natrijevog hidroksida (NaOH) pri čemu većina aluminija sadržana u rudi boksita, prelazi u otopinu natrijevog aluminata ($NaAlO_2$), dok ostatak čini tzv. crveni mulj koji se istaloži na dnu. Ova faza se provodi u autoklavima pri temperaturama od 150 do 250 °C, pri čemu je tlak približno od 6 do 8 bara. Treća faza je odvajanje zasićenog natrijevog aluminata koji se vezao za crveni mulj te njegovo vraćanje natrag u proces, nakon čega se crveni mulj neutralizira i ispire od lužine. Crveni mulj sastoji se većinom od željezovog oksida (Fe_2O_3) koji mu daje karakterističnu crvenu boju, a ostatak čine silicijev oksid (SiO_2) i titanov oksid (TiO_2) te ostale primjese. Crveni mulj predstavlja nepoželjni i vrlo opasan otpad za okoliš koji nastaje tijekom procesa te se mora vrlo pažljivo zbrinuti na za to predviđena odlagališta. Četvrta faza procesa je taloženje aluminijevog hidroksida ($AlOH_3$) iz otopine aluminijevog aluminata koje se provodi pri temperaturama oko 40 °C. Posljednja faza Bayerovog postupka je proces kalcinacije, odnosno hidratizacije aluminijevog hidroksida koji se provodi pri povišenim temperaturama u cilju dobivanja nehigroskopnog oksida aluminija (α-Al_2O_3), odnosno glinice (slika 1) pogodne za elektrolitičko dobivanje aluminija [2].

Slika 1 Aluminijev oksid (glinica) za elektrolitičko dobivanje aluminija [3]

Drugi dio proizvodnje primarnog aluminija čini elektrolitička redukcija aluminija pomoću Hall–Heroult-ova procesa. U Hall-Heroult-ovom procesu aluminij se proizvodi elektrolitičkom redukcijom glinice (Al_2O_3) otopljene u otopini temeljenoj na rastaljenom kriolitu (Na_3AlF_6) pri temperaturi od 950 °C [2].

1.3. Proizvodnja sekundarnog aluminija

Za razliku od primarnog aluminija, produkta redukcije glinice, sekundarnim aluminijem se smatra onaj dobiven iz otpadaka nastalih preradom i upotrebom aluminija. Ekonomska opravdanost se nameće činjenicom da potrebna energija za rastopnu elektrolizu glinice iznosi 15000 do 18000 kWh/t, a za dobivanje iz otpadaka u prosjeku oko 3000 do 5000 kWh/t. Relativna korozijska otpornost aluminijskih materijala omogućava da se otpadak prerađuje još uvijek kao visoko vrijedan materijal. Sekundarni aluminij se prvenstveno usmjerava za proizvodnju ljevačkih legura. Od 70 do 75 % primarnog aluminija, ugrađenog u potrošnu robu, nakon istrošenja ili upotrebe može se rekuperirati kao sekundarni aluminij. Iz ovog su izuzeti aluminijski proizvodi kao: prah, paste, granulat, nanosi (boje) i redukcijska sredstva [4].

1.4. Vrste aluminijskih legura

Svrha legiranja jest prvenstveno poboljšanje mehaničkih svojstava, ponajprije vlačne čvrstoće i tvrdoće, zatim krutosti, rezljivosti pa i žilavosti ili livljivosti. Nadalje, mehanička im je svojstva moguće poboljšati precipitacijskim očvrsnućem, iako se brojne legure koriste bez ikakve obrade. Za razliku od primarnog aluminija koji se upotrebljava samo u gnječenom stanju, aluminijske legure se upotrebljavaju i u gnječenom i u lijevanom stanju [5].

1.4.1. Lijevane legure

Lijevane legure mogu se svrstati u tri osnovne grupe: Al-Si, Al-Mg i Al-Cu čijom se kombinacijom mogu dobiti legure s poboljšanim karakteristikama.

Aluminijske legure mogu se lijevati jednako dobro na sva tri osnovna načina: u pijesak, u kokilu i tlačno. Neke od navedenih mogu se dodatno precipitacijski očvrsnuti, a neke se mogu i gnječiti. Legure koje nisu namijenjene toplinskom očvršćivanju koriste se za opće namjene gdje su krutost, dobra korozijska postojanost i viskoznost taline od veće važnosti nego li čvrstoća.

Osnovne značajke ljevačkih legure su sljedeće [5]:

- **Al-Si legure**: Silicij je osnovni element koji doprinosi dobroj livljivosti aluminijevih legura pa su to najrasprostranjenije legure u grupi lijevanih legura ("silumin"), posebno one s 10 % do 13 % Si i rijetko s malom količinom bakra. Te su legure približno eutektičkog sastava što ih čini osobito prikladnim za tlačni lijev, budući da je njihov interval skrućivanja uzak. Prilično grubu eutektičku mikrostrukturu koja nastaje kod pješčanog lijeva moguće je usitniti postupkom cijepljenja ili modifikacije. Cijepljenje se izvodi neposredno prije ulijevanja taline u kalupe dodatkom male količine natrija (manje od 0,1 % mase šarže) u obliku soli. Cilj je odgoditi nukleaciju silicija kad se dostigne normalna eutektička temperatura i pomak eutektičke točke sastava u desno na dijagramu stanja Al-Si. Radi toga i više od 14 % Si može biti prisutno u cijepljenoj leguri bez pojave primarnih kristala silicija u mikrostrukturi. Pretpostavlja se da se natrij skuplja u talini na međupovršini s novonastalim kristalima silicija, usporavajući i odgađajući njihov rast. Dolazi do pothlađenja što ubrzava nastajanje velikog broja klica silicija, a što rezultira razmjerno sitnozrnatom eutektičkom mikrostrukturom.

- **Al-Mg legure**: Glavna značajka ovih legura je dobra korozijska postojanost zbog čega se može postići visoki sjaj. Otporne su i na udarce pa se mogu upotrijebiti za umjereno opterećene dijelove u pomorstvu. Najbolju kombinaciju čvrstoće i žilavosti ima legura s 10 % Mg. To je jedna od najteže livljivih legura zbog pojave poroznosti, stvaranja troske i loše viskoznosti pa su zbog toga u uporabi najviše legure s 3 % do 5 % Mg.

- **Al-Si-Mg legure**: Eutektičke, precipitacijski očvrstljive legure uz dodatak od 0,2 do 0,5 % Mg. Odlikuju se dobrom livljivošću koja se pogoršava smanjenjem udjela silicija. Imaju uzak temperaturni interval skrućivanja (do 30 °C) i malo linearno skupljanje (1 %). Kod lijevanja u pijesak moraju se obvezno cijepiti. Pješčani odljevci mogu se zavarivati, kokilni odljevci samo ograničeno, a tlačni odljevci nikako zbog većeg sadržaja plinova. Radna temperatura uporabe odljevaka je 200 °C.

- **Al-Cu legure**: toplinski očvrstljive legure s osrednje visokom čvrstoćom, srednjom ili slabom udarnom otpornošću, dobro otporne na višim temperaturama i dobro rezljive. Nadalje, slabe su livljivosti, a korozijska postojanost im je najslabija među svim aluminijskim legurama. Pri skrućivanju sklone su pogrubljenju zrna zbog čega im se dodaju Mg (do 0,3 %) i/ili Ti (do 0,2 %). Podnose radne temperature do 300 °C.

- **Al-Si-Cu legure**: to su Al-Si legure kojima je dodan bakar radi poboljšanja čvrstoće i rezljivosti, uz cijenu gubitka livljivosti i otpornosti na koroziju smanjenjem udjela silicija i povećanjem udjela bakra. Čvrstoća i tvrdoća mogu se dalje poboljšati rastvornim žarenjem i precipitacijom. Precipitacijski očvrsnute legure postižu $Rp_{0,2}$ i do 200 N/mm^2. Dodatkom titana postiže se sitnozrnata mikrostruktura i zato ove legure imaju dobru žilavost, otporne su na udarce i dobro su obradive odvajanjem čestica.

1.4.2. Gnječive legure

Osnovna podjela gnječenih aluminijevih legura temelji se na kemijskom sastavu i načinu očvršćavanja. Jedna i druga podjela mogu se obuhvatiti odjednom. Od legura koje očvršćuju hladnim deformiranjem zahtjeva se dovoljna čvrstoća i krutost u hladnom stanju kao i dobra korozijska postojanost (tablica 1). Većina ovih legura ima mikrostrukturu koja se potpuno sastoji od čvrste otopine. To je dodatni faktor u prilog njihovoj velikoj duktilnosti i velikoj korozijskoj postojanosti. Željena mehanička svojstva postižu se stupnjem ugnječenja primijenjenim u zadnjoj fazi hladnog oblikovanja deformiranjem, pa se legure obično isporučuju u mekom stanju ili nakon određenog stupnja hladnog ugnječenja [5].

Tablica 1 Podjela gnječenih aluminijskih legura s obzirom na način očvršćivanja [5]

Vrsta legure	Način očvršćivanja	Vlačna čvrstoća R_m, N/mm^2
Al-Mn	deformiranjem u hladnom stanju	200-350
Al-Mg		
Al-Mg-Mn		
Al-Mg-Si	precipitacijom	~330
Al-Cu-Mg		~450
Al-Zn-Mg		~400
Al-Zn-Mg-Cu		~550
Al-Li-Cu-Mg		~500

- **Al-Mg-Si legure** ("antikorodal") imaju Rm < 330 N/mm^2, umjetnim dozrijevanjem postiže se $Rp_{0,2}$ oko 240 N/mm^2, a prirodnim dozrijevanjem oko 110 N/mm^2. Ove legure otporne su na koroziju, pogodne za zavarivanje, anodizaciju i poliranje. U hladno očvrsnutom stanju deformiranjem i precipitacijski očvrsnutom stanju imaju posebno visok omjer čvrstoće i električne vodljivosti pa se koriste za prijenos električne energije [5].
- **Al-Cu-Mg legure** ("dural") mogu postići vrijednosti $Rp_{0,2}$ do 290 N/mm^2 i Rm do 450 N/ mm^2, ovisno o načinu dozrijevanja nakon gašenja s temperature rastvornog žarenja. Dodatkom magnezija ubrzava se očvrsnuće stvaranjem intermetalnih spojeva. Zbog povećanog udjela bakra, ove legure imaju samo umjerenu otpornost na koroziju. Taj se nedostatak otklanja platiranjem valjanih limova ili prešanih profila čistim aluminijem ili legurama otpornim na koroziju. Ovaj način zaštite izvodi se tijekom proizvodnje limova i profila [5].

- **Al-Zn-Mg legure** ne dosežu potpuno čvrstoću Al-Cu-Mg legura, ali su zato otpornije na kemijske utjecaje. Povoljan je odnos čvrstoće i korozijske postojanosti i uz to im je zavarljivost zadovoljavajuća (AlZn4Mg1) [5].

- **Al-Zn-Mg-Cu legure** ("konstruktal") sa srednjom čvrstoćom u precipitacijski očvrsnutom stanju od oko 550 N/mm^2 imaju najveću čvrstoću. Posebno su osjetljive na napetosnu koroziju, a za njezino sprječavanje razvijen je danas niz termomehaničkih postupaka radi njihove pouzdane primjene u zrakoplovnoj industriji [5].

- **Al-Li-Cu-Mg legure** razvijene su krajem 70-ih godina dvadesetog stoljeća, a u devedesetim se intenzivno nastavlja razvoj aluminijskih legura s litijem. U odnosu na konvencionalne aluminijske legure, ove legure imaju sljedeće prednosti: 7 do 10 % manju gustoću, 10 % viši modul elastičnosti i mehaničko-proizvodna svojstva slična legurama iz grupe "durala" i "konstruktala" (Al-Cu-Mg, odnosno Al-Zn-Mg-Cu). Prvenstveno su namijenjene zrakoplovnoj industriji [5].

1.5. Klasifikacija aluminijskih legura

Svi proizvodi od aluminija danas pripadaju jednoj od osam osnovnih skupina aluminijevih legura koje se opisane ispod, a one se međusobno razlikuju po dodanim legirnim elementima te njihovom udjelu. U praksi je poznata klasifikacija koja je razvijena u Aluminium Association Inc., a usvojio ju je i ASTM i ostale relevantne norme. Prema toj klasifikaciji legure se označavaju brojevima prema osnovnom kemijskom sastavu na sljedeći način [5], [6]:

Serija 1xxx - legure ove serije mogu se podijeliti u dvije skupine: rafinirane i nerafinirane. Rafinirane legure (1199 i 1198) imaju postotak čistoće između 99,9 i 99,999%. Ovisno o čistoći koriste se za proizvodnju elektroničkih kondenzatora, rasvjetnih uređaja, primjenjuju se u dekorativne svrhe u građevinarstvu i u industriji ambalaže. Ove legure se obično prethodno anodiziraju. Legure serije 1000 imaju visoku električnu i toplinsku vodljivost, izvrsnu otpornost na koroziju,

veliku mogućnost obrade, ali i nešto lošija mehanička svojstva te se primjenjuju najviše u kemijskoj i električnoj industriji. Glavne nečistoće ove skupine legura su željezo i silicij. Legura 1050A čistoće 99,5% jedna je od najčešće korištenih legura ove serije. Primjenjuje se za proizvodnju ambalaže, metalnih ploča u građevinarstvu, cijevi za izmjenjivače topline, električnih vodiča i sl. Legure 1100 (99,0 do 99,3% Al) i 1145 (99,45 do 99,60% Al) koriste se za proizvodnju aluminijskih folija i ambalažnih spremnika [7].

Serija 2xxx - glavni legirni element legura ove serije je Cu (do 6%), a mogu sadržavati u manjoj mjeri i Si te Mg. Ove legure se toplinski obrađuju s ciljem postizanja optimalnih svojstava. Mehanička svojstva ovih legura su slična, a u nekim slučajevima i bolja od mehaničkih svojstava niskougljičnog čelika. Primjenjuju se u automobilskoj i zrakoplovnoj industriji, vojnoj industriji, za izradu različitih dijelova konstrukcija te dijelova koji zahtijevaju veliku čvrstoću pri temperaturama do 150 °C [7].

Glavni predstavnici ove serije legura su [7]:

- legura 2017A, poznatija kao duraluminij
- legura 2024 vrhunskih mehaničkih svojstava i velike primjene osobito u zrakoplovnoj industriji
- legura 2014 s visokim sadržajem silicija, koja se također koristi u zrakoplovnoj industriji
- legura 2618A koja se koristi za izradu konstrukcijskih dijelova nadzvučnih zrakoplova
- legura 2219 s najvećim sadržajem bakra, uz dodatak i drugih elemenata kao što su vanadij, mangan, cirkonij i titan, a koja zbog dobrih mehaničkih osobina pri visokim i niskim temperaturama nalazi primjenu i za izradu dijelova svemirskih letjelica.

Negativna osobina ovih legura je njihova slabija korozijska otpornost te loša zavarljivost.

Serija 3xxx - Glavni legirni element ove serije aluminijskih legura je mangan. Sadržaj mangana u industrijskim legurama ove serije je između 1 i 1,5%. Mangan značajno poboljšava mehanička svojstva ovih legura, povećava korozijsku otpornost te mogućnosti dobre oblikovnosti ovih legura. Legure ove serije nisu toplinski obradive, a imaju oko 20% veću čvrstoću u odnosu na legure serije 1000. Glavni predstavnik ove serije je legura 3003 koja ima

izvrsnu deformabilnost, otpornost na koroziju i dobru zavarljivost te se zbog svojih dobrih mehaničkih svojstava koristi u građevinarstvu, u proizvodnji ploča za oblaganje i krovnih ploča, cijevi za izmjenjivače topline, za proizvodnju opreme za prehrambenu i kemijsku industriju i sl. [7].

Serija 4xxx - glavni legirni element ove serije je silicij, koji može biti prisutan u legurama i do 12%. Dodatak silicija dovodi do značajnog smanjenja temperature taljenja pa se aluminij-silicij legure koriste za proizvodnju žica za zavarivanje te kao legure za lemljenje. Većina legura ove serije nisu toplinski obradive. Prisutnost silicijevog oksida daje pri eloksiranju sivkastu boju površine pa se ove legure primjenjuju u građevinarstvu u dekorativne svrhe. Legura 4032, koja ima nizak koeficijent temperaturnog širenja, primjenjuje se za proizvodnju ventila i klipova za motore [7].

Serija 5xxx - magnezij je glavni legirni element ove serije legura, dok su sporedni legirni elementi mangan, krom i titan. Čvrstoća legura raste s povećanjem sadržaja Mg, međutim ne preporuča se dodatak magnezija u količinama većim od 5%, jer se iznad ovog postotka stabilnost legura narušava i postaju podložne koroziji zbog naprezanja te osjetljive na povišenu temperaturu. Ove legure su vrlo pogodne za zavarivanje, osim legura koje sadrže od 1,8 do 2,2% Mg, imaju dobra mehanička svojstva pri nižim temperaturama te veliku korozijsku otpornost. Mogućnost oblikovanja ovih legura je dobra, a opada porastom sadržaja magnezija. Površinskom obradom, npr. anodizacijom mogu dobiti atraktivan izgled, osobito legure koje u svom sastavu imaju silicija i željeza (legura 5657) pa se koriste u građevinarstvu, za izradu dijelova konstrukcija brodova i automobila i sl. Najznačajnije legure serije 5000 su sljedeće [7]:

- Legura 5005 koja sadrži do 0,6% Mg zamijenila je legure 1050A i 1200 u svim primjenama u kojima se traže nešto bolja mehanička svojstva. Anodizirane ploče ove legure koriste se u građevinarstvu.
- Legura 5657 ima dekorativniji izgled pa se također primjenjuje u građevinarstvu te proizvodnji ukrasne aluminijske ambalaže.
- Legura 5052 s 2,5% Mg te dodatkom kroma, ima dobar odnos između mehaničkih svojstava, mogućnosti oblikovanja, otpornosti na zamor materijala i otpornosti na

koroziju. Ima veliku primjenu u prehrambenoj industriji, automobilskoj industriji, pri proizvodnji prometnih znakova i u ostalim granama industrije.

Serija 6xxx - legure ove serije kao glavne legirne elemente sadrže silicij i magnezij, u količini koja je potrebna za formiranje magnezij silicida (Mg_2Si), koji omogućava toplinsku obradu ovih legura. Čvrstoća legura serije 6000 je niža od legura 2000 i 7000, ali ove legure imaju dobru mogućnost oblikovanja, zavarljivosti, strojne obrade, visoku korozijsku postojanost te atraktivan izgled nakon površinske obrade. Zbog ovih osobina našle su brojnu primjenu u različitim granama industrije, kao što su automobilska i brodograđevna industrija, građevinarstvo, proizvodnja dijelova strojeva, izmjenjivača topline i sl. Legure serije 6000 uz legure serije 5000 najviše se koriste u proizvodnji transportnih sredstava. Ovdje treba istaknuti legure 6009, 6010, 6016, 6111 te 6181A od kojih se izrađuju automobilski limovi. Legure 6070 te 6351 se koriste za izradu cijevi u industriji prerade nafte. Legure 6201 i 6101 služe za proizvodnju električnih žica [7].

Serija 7xxx - cink je glavni legirni element ove serije legura, a njegov sadržaj može varirati od 1 do 8%. Ukoliko se uz cink kao drugi legirni element nalazi Mg, nastale legure su toplinski obradive srednje do vrlo visoke čvrstoće. Također se kao legirni elementi u ovim legurama mogu naći i Cu i Cr. Legure ove serije koje sadrže Cu imaju najveću čvrstoću pa nalaze primjenu u zrakoplovnoj industriji kao primarni konstrukcijski materijal, u automobilskoj industriji, naročito u proizvodnji sportskih automobila, elektronskoj industriji, proizvodnji sportske opreme te proizvodnji dijelova koji moraju podnositi visoka opterećenja [7].

Glavni predstavnici ove serije legura su [7]:

- legura 7075, koja se primjenjuje u avionskoj industriji za izradu dijelova koji moraju imati visoku čvrstoću, umjerenu žilavost i umjerenu korozijsku otpornost
- legura 7475, koja se primjenjuje za izradu limova za krila zrakoplova te za oblaganje trupova zrakoplova
- legure 7050 i 7150, koje su namijenjene za dijelove zrakoplova od kojih se zahtijeva visoka čvrstoća, visoka otpornost na koroziju pod opterećenjem te velika žilavost.

Serija 8xxx - legure ove serije imaju vrlo raznolik kemijski sastav, uslijed dodavanja različitih legirnih elemenata. Čvrstoća ovih legura kreće se od srednje do visoke, a mogu zamijeniti neke od legura serije 2000 i 7000 u određenim područjima primjene. Dvije najpoznatije legure ove serije su legura 8006 te 8011. Obje legure koriste se u proizvodnji izmjenjivača topline. Pojedine legure serije 8000 uslijed boljih mehaničkih svojstava u primjeni zamjenjuju neke legure serije 1000 [7].

1.6. Utjecaj legirnih elemenata

Svi legirni elementi su pri dovoljno visokim temperaturama potpuno topljivi u rastaljenom aluminiju. Topljivost elemenata je ograničena u kristalima mješancima. Neotopljeni elementi stvaraju vlastite faze ili intermetalne spojeve. Topljivost legirnih elemenata u aluminiju, kao i udio, veličina, oblik i raspodjela intermetalnih spojeva, određuje fizikalna, kemijska i proizvodna svojstva legura [8].

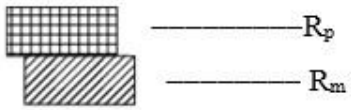
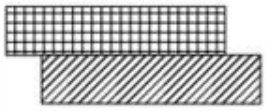
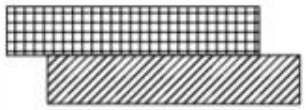
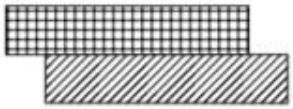
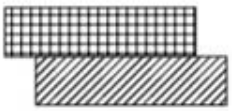
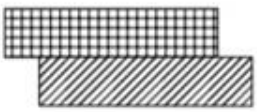
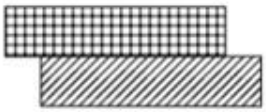
- Magnezij (Mg) povećava čvrstoću mehanizmom očvršćivanja pomoću čvrste topivosti i poboljšava očvršćivanje deformacijom.
- Mangan (Mn) povećava čvrstoću mehanizmom očvršćivanja pomoću čvrste topivosti i poboljšava očvršćivanje deformacijom.
- Bakar (Cu) značajno povećava čvrstoću, omogućuje precipitacijsko očvršćivanje, smanjuje otpornost na koroziju, duktilnost i zavarljivost.
- Silicij (Si) povećava čvrstoću i duktilnost, u kombinaciji s magnezijem omogućava precipitacijsko očvršćivanje.
- Cink (Zn) značajno povećava čvrstoću, dozvoljava precipitacijsko očvrsnuće, može izazvati napetosnu koroziju.
- Željezo (Fe) povećava čvrstoću čistog aluminija, uglavnom je zaostali element.
- Krom (Cr) povećava otpornost na napetosnu koroziju.
- Nikal (Ni) poboljšava čvrstoću na povišenim temperaturama.
- Titan (Ti) se koristi za smanjenje veličine zrna, naročito u dodatnom materijalu.
- Cirkonij (Zr) se koristi za smanjenje veličine zrna, naročito u dodatnom materijalu.

- Litij (Li) značajno povećava čvrstoću i Youngov modul, omogućuje precipitacijsko očvršćivanje i smanjuje gustoću.
- Skandij (Sc) značajno povećava čvrstoću mehanizmom starenja materijala, koristi se za smanjenje veličine zrna osobito kod zavarivanja.
- Olovo (Pb) i bizmut (Bi) poboljšavaju svojstva kod obrade odvajanjem čestica.

1.7. Mehanička svojstva aluminija

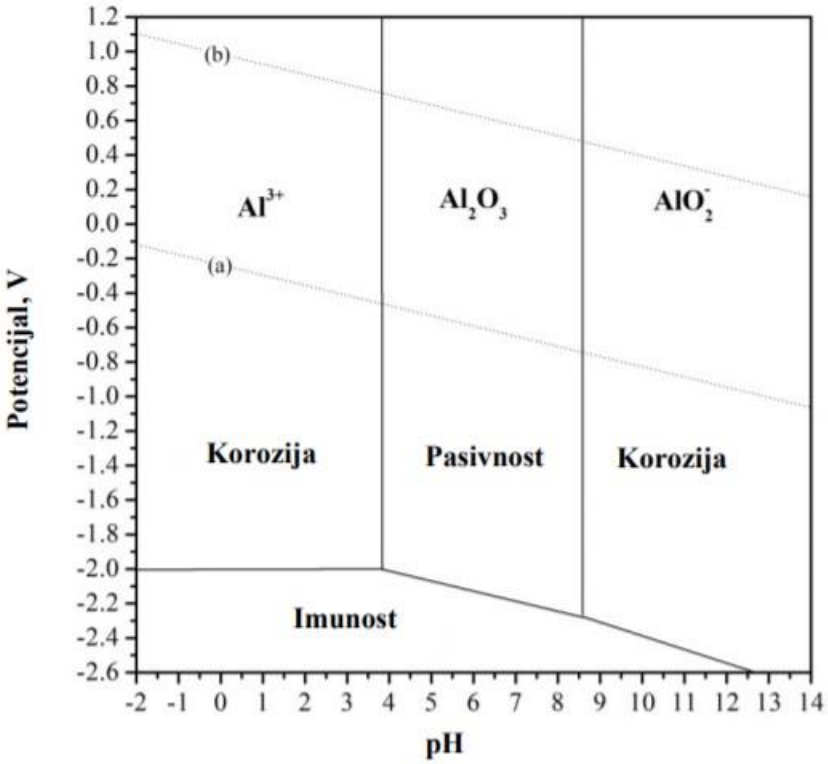
Aluminij ima povoljan omjer čvrstoće i gustoće (Rm/ρ), posebno kada se koristi u obliku legura. Gustoća aluminija je oko jedne trećine čelika pa se iz tog razloga aluminij sve više koristi u proizvodnji prijevoznih sredstava gdje postoji velika tendencija smanjivanja mase kako bi se smanjila potrošnja energije. Čvrstoća kod aluminija može se još dodatno povećati na tri načina: legiranjem, odnosno precipitacijskim očvrsnućem, toplinskom obradom i deformacijom te na taj način možemo dobiti čvrstoću koja doseže vrijednosti čvrstoće čelika. Modul elastičnosti kreće se oko 69 GPa, dok je tvrdoća zavisno o leguri između 20 i 40 HV. Vlačna čvrstoća i granica razvlačenja, najčešće korištenih legura prikazana je u tablici 2. [5], [9]

Tablica 2 Prikaz vlačne čvrstoće i granice razvlačenja nekih legura [10]

Serija	Tip		Raspon mehaničkih karakteristika (MPa)
	Internacionale oznake		0 100 200 300 400 500 600 700
1000	Al	1050A 1070A 1100 1200 1080	
3000	Al-Mn	3003 3004 3005 3105	
5000	Al-Mg	5086 5083 5056A 5456 5052 5005 5454 5754 5254 5182	
2000	Al-Cu Al-Cu-Mg	2011 2030 2017A 2618A 2024 (2124) 2014 (2214) 2219	
6000	Al-Si-Mg	6005A 6060 6061 6082 6081 6106 6351	
	Al-Zn-Mg	7020 7021 7039	
7000	Al-Zn-Mg-Cu	7049A 7175 7075 7475 7010 7150 7050	

1.8. Korozijska postojanost aluminijskih legura

Aluminij je trovalentan kemijski element, sa standardnim ravnotežnim potencijalom -1,66 V, što ga čini vrlo neplemenitim u aktivnom stanju te se u nizu elektrodnih potencijala nalazi blizu magnezija. S termodinamičkog gledišta, aluminij je metal koji aktivno reagira s kisikom i vlažnim zrakom. U stvari, ova jaka reaktivnost koja bi trebala voditi k otapanju, zapravo je temelj stabilnosti aluminija, jer se stvara tanki zaštitni sloj aluminijev oksid (Al_2O_3), vrlo male elektronske vodljivosti. Nastankom ovog sloja, osnovni aluminij se odvaja od agresivnog medija što koči elektrokemijske reakcije. Korozijska postojanost aluminijskih legura ovisi o ovom zaštitnom filmu. Uvjeti koji potiču koroziju kod aluminija su, kontinuirano mehaničko oštećivanje filma ili okolina u kojima se film lokalno otapa i minimalizirana je prisutnost kisika koja onemogućuje obnavljanje filma. Korozijski potencijal aluminija u aeriranim vodenim otopinama, koje nisu ni jako kisele ni jako lužnate (pH između 4 i 9), iznosi obično oko -0,6 V zbog pasivacije, što se vidi iz Pourbaix-ovog dijagrama (slika 2). [11], [12]



Slika 2 Pourbaix-ov dijagram za aluminij [13]

U elektrolitima gdje je pH između 4 i 9, cink se često koristi kao žrtvena anoda zato što ima manji standardni potencijal. Kontakt s drugim metalima, osobito s onima koji su od aluminija, pa i onda kada je u pasivnom stanju, mnogo plemenitiji, znatno ubrzava njegovu koroziju u elektrolitima. U tom je smislu nepovoljan kontakt s kositrom, olovom, niklom, plemenitim metalima i njihovim legurama. Najnepovoljnije djeluje bakar i bakrene legure, premda u otopinama velike provodnosti opasan je i kontakt s nelegiranim crnim metalima. Pasivaciju aluminija potpuno onemogućuje površinsko amalgamiranje (legiranje sa živom) pa je za aluminij, čak i u vlažnom zraku, izuzetno opasan dodir sa živom i s otopinama njezinih spojeva [11].

Kiselost ili lužnatost okoline, znatno utječe na korozijsku postojanost. U pravilu veća sklonost koroziji je kod niskog ili visokog pH. Kad je izložen visokom pH, odnosno u lužnatoj okolini, korozija se može pojaviti, posebice kada je oksidni film lokalno oštećen pa tada dolazi do ubrzane korozije, zato što je sam aluminij intenzivnije napadnut, nego njegov oksid. To rezultira pojavom rupičaste korozije. U kiselom okruženju uglavnom je oksid više napadnut, nego li aluminij i dolazi do opće korozije [12].

Općenito se može reći da je aluminij postojan u [11]:

- vrućem zraku
- vlažnom zraku
- otopinama većine organskih kiselina i u koncentriranoj dušičnoj kiselini
- živežnim namirnicama
- otopinama amonijeva, natrijeva, kalijeva, kalcijeva, magnezijeva, manganova, kadmijeva, cinkova i aluminijeva sulfata, nitrata, fosfata
- u mnogim suhim plinovima (npr. CO_2, SO_2, H_2S, NO_x, NH_2, itd.).

Aluminij nije postojan u:

- u klorovodičnoj (solnoj), fluorovodičnoj i mravljoj kiselini
- u jakim lužinama (npr. NaOH, KOH, $Ca(OH)_2$)
- u lužnatim sredstvima za pranje i čišćenje
- u otopinama soli teških metala (npr. Hg, Cu, Ag, Au)
- u nekim vlažnim plinovima (npr. SO_2, Cl_2, NH_3).

Kao i na drugim metalima, koji se pasiviraju tankim opnama, na aluminiju i njegovim legurama javlja se u nekim elektrolitima jamičasta korozija (engl. pitting) ili korozija u procijepu

(fugama) na dosjednim plohama. Obje su pojave posljedica lokalne depasivacije, čemu osobito pogoduju kloridi (Cl^-) u otopini, npr. u morskoj vodi. Opasnost se zamjetno povećava ako u vodi ima i iona Cu^{2+}, odnosno Fe^{3+}. Što je aluminij čišći, to je otporniji prema koroziji, ali su mu mehanička svojstva lošija. Uklanjanjem elemenata-pratilaca (prvenstveno Fe, Si i Cu) bitno se poboljšava korozijsko ponašanje, pa je visokorafinirani, tzv. rafinal sa 99,99 % Al, u tom pogledu najpovoljniji, ali je vrlo mekan [11].

Unatoč dobroj korozijskoj postojanosti, aluminij i njegove legure su ipak podložne različitim oblicima korozije kao što su opća, rupičasta, napetosna, interkristalna i galvanska.

1.8.1. Korozijska postojanost serije 1xxx

Legure ove serije sadrže minimalno 90 % aluminija, one su relativno korozijski postojane, ali mogu biti osjetljive na rupičastu koroziju zbog raznih spojeva Al-Fe-X. Međutim podložnost rupičastoj koroziji, nije toliko istaknuta kao u drugim serijama. Stupanj sklonosti rupičastoj koroziji manje je, što je niži udio željeza u leguri [14].

1.8.2. Korozijska postojanost serije 2xxx

Kod ove serije legura, najzastupljeniji dodatni elementi su bakar i magnezij. Zajedničko svim aluminijskim legurama u nastanku rupičaste korozije, je nastanak rupica zbog prisustva legirajućih elemenata. Najnepovoljniji legirni element u tom smislu je bakar, zbog kojeg može doći do pojave rupica. Ovisno o parametrima obrade, otpornost na napetosnu i interkristalnu koroziju može znatno varirati. Otpornost na interkristalnu koroziju zavisi o naknadnoj toplinskoj obradi, to jest, o brzini gašenja kojom se regulira izlučivanje bakra na granicama zrna, kako ne bi došlo do stvaranja galvanskog članka. Možemo reći da za bolju otpornost na rupičastu koroziju pridonosi manji udio bakra, dok na otpornost prema interkristalnoj koroziji u najvećoj mjeri utječu brzina gašenja i vrijeme dozrijevanja [14].

1.8.3. Korozijska postojanost serije 3xxx

Ova serija legura primarno je legirana manganom i magnezijem. Imaju sličnu korozijsku postojanost sa serijom legura 1xxx, u nekim slučajevima nešto bolju. Sadržaj mangana omogućuje dobru korozijsku postojanost i manji galvanski potencijal, tako da ne dolazi do pojave rupičaste korozije. Ova legura zbog odlične korozijske postojanosti koristi se za ambalažu za hranu i pića, izmjenjivače topline itd. [14].

1.8.4. Korozijska postojanost serije 4xxx

Glavni legirni element ove serije legure je silicij. Zbog niske točke tališta ove se legure najčešće koriste kao dodatni materijal pri zavarivanju. Utjecaj silicija nema značajnu ulogu na njihovu dobru korozijsku postojanost [14].

1.8.5. Korozijska postojanost serije 5xxx

Ova serija legura najviše se legira s magnezijem, a neke legure ove skupine mogu sadržavati i mangan. Općenito, legure ove serije pružaju izvrsnu otpornost na sve pojavne oblike korozije. To objašnjava njihovu široku uporabu u raznim primjenama gdje se zahtijeva visoka otpornost na koroziju. Prisutnost magnezija poboljšava otpornost u slanoj vodi, tako da se često koriste i u brodogradnji. Jedan od korozijskih problema kod deformacijski očvrstljivih legura serije 5 jest da velika gustoća dislokacija (i prezasićenost krute otopine s magnezijem, iznad 3,5 %) mogu omogućiti osjetljivost na napetosnu koroziju, zbog taloženja štetne β - faze (Mg_2Al_3) tijekom dugotrajne izloženosti višim temperaturama [13], [14]. Također, prilikom izlaganja korozivnim okolišu kao što su jake kiseline i lužine, dolazi do galvanskog spoja između precipitata na granicama zrna te samog zrna, što može dovesti do ozbiljnog intergranularnog napada. Isto tako, uključci, nečistoće, pore, šupljine te dislokacije mogu generirati galvanski članak. Osjetljivost na interkristalnu koroziju također ovisi i o koncentraciji i vrsti otopine, količini precipitata, kao i o sadržaju magnezija i uvjetima proizvodnje. Nadalje, nepoželjan fenomen stvaranja sitnih šupljina koje se stvaraju prilikom oblikovanja deformiranjem, ne utječe negativno samo na mehanička svojstva, nego i povećava osjetljivost na koroziju.

Također, kod legure 5083, moguća je pojava rupičaste korozije, koja se uglavnom razvija u okolišu gdje su prisutni kloridni ioni. Oni se adsorbiraju na sloju aluminijeva oksida, nakon čega dolazi do probijanja oksidnog filma u slabim točkama te stvaranja mikropukotina širokih

nekoliko nanometara. Istovremeno se kisik reducira na katodnim mjestima i aluminij brzo oksidira, pri čemu se stvara klorid $AlCl^{4-}$ u područjima mikropukotina. Jednom kad se rupičasta korozija inicira, rast rupica postaje održiv s nižim potencijalom od piting potencijala. Rastom temperature medija iznad 30 °C, brzina propagacije rupica znatno se povećava, kao i pri većem stupnju hrapavosti površine [15], [16].

1.8.6. Korozijska postojanost serije 6xxx

Primarni legirni elementi ove serije legura su magnezij i silicij, a mogu sadržavati i bakar i mangan. Ove legure imaju generalno dobru korozijsku postojanost, ali ponekad udio bakra može smanjiti korozijsku postojanost. Većina legura ove serije ima izvrsnu otpornost na rupičastu koroziju, dok otpornost prema interkristalnoj koroziji može varirati. Kod legura s povišenim udjelom silicija, odnosno magnezijevog silikata (Mg_2Si) koji se izlučuje po granicama zrna i stvara zone osiromašene silicijem koje se ponašaju kao anode, dolazi do interkristalne korozije [14].

1.8.7. Korozijska postojanost serije 7xxxx

Serija legura 7xxx sadrže cink, a mogu sadržavati i manje količine magnezija i bakra. Općenito se dijele u dvije kategorije. Prva kategorija su visokočvrste legure s bakrom, dok je druga kategorija legura s nižim udjelom bakra i manjom čvrstoćom, ali boljom otpornošću na opću i rupičastu koroziju. Legure s manjim udjelom bakra, imaju i nižu otpornost na napetosnu koroziju [14].

2. TEHNOLOGIJA ZAVARIVANJA ALUMINIJA

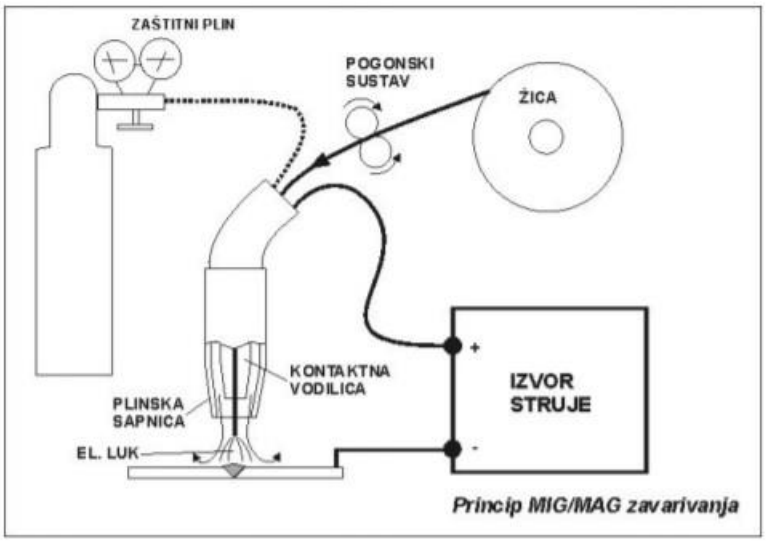
2.1. Postupci zavarivanja

Aluminij i njegove legure mogu se zavarivati plinski, elektrolučnim, elektrootpornim postupcima, difuzijski, eksplozijom, ultrazvukom, plazmom, elektronskim i laserskim snopom itd. Najčešće korišteni postupci su TIG i MIG, jer je ovim postupcima osigurana zaštitna atmosfera. TIG postupak se koristi za zavarivanje limova i elemenata do 6 mm, dok se MIG postupak koristi za zavarivanje debljih elemenata, iznad 6 mm [17].

MIG zavarivanje

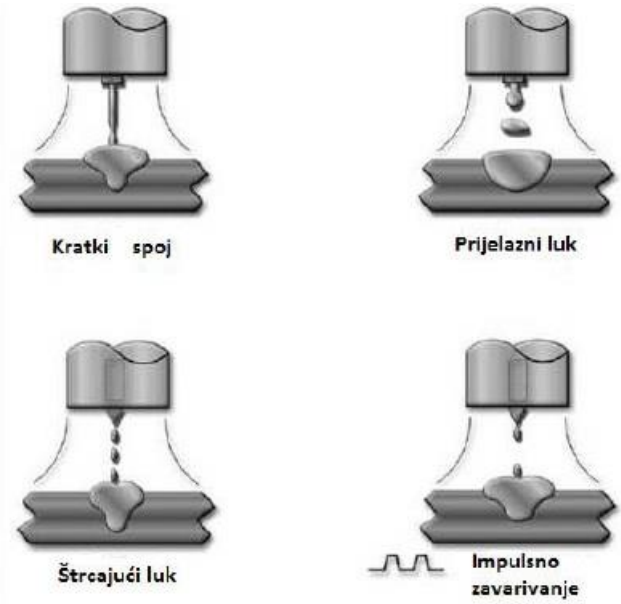
Elektrolučno zavarivanje metalnom taljivom elektrodom u zaštitnoj atmosferi plinova spada u postupke zavarivanja taljenjem. Postupak MIG (engl. Metal Inert Gas) zavarivanja odvija se u zaštitnoj atmosferi inertnih plinova (argon ili helij). Prilikom zavarivanja koristi se kontinuirano dodavanje žice koja služi kao elektroda i kao dodatni materijal. Metalna elektroda (žica) i osnovni materijal tale se pomoću topline električnog luka. Prednosti postupka su velike brzine zavarivanja, izvrsno čišćenje oksidnog sloja tijekom zavarivanja te mogućnost zavarivanja u svim položajima. Postupak može biti automatski (potpuno mehaniziran), poluautomatski (dodavanje žice u električni luk je mehanizirano, a držanje i vođenje pištolja je ručno) i robotiziran. Robotizirani MIG postupak zavarivanja je programiran, gdje se unaprijed programiraju parametri, a operater prati rad robota. Iz tih razloga MIG postupak je najčešće korišten postupak zavarivanja aluminija.

Najveći dio topline razvijene u luku se generira na pozitivnom polu, u ovom slučaju na elektrodi, što rezultira velikom količinom rastaljenog dodatnog materijala i učinkovit prijenos topline u talinu zavara [17]. Na slici 3 prikazan je MIG postupak zavarivanja.



Slika 3 Prikaz opreme za MIG zavarivanje [18]

Pri zavarivanju MIG postupkom način prijenosa metala električnim lukom ovisi o polaritetu elektrode, jakosti struje zavarivanja, naponu zavarivanja, vrsti zaštitnog plina, kemijskom sastavu žice te karakteristikama izvora struje zavarivanja. Ovisno o jakosti struje i naponu električnog luka kod MIG zavarivanja prijenos metala može se odvijati na četiri načina: kratki luk, prijelazni (miješani) luk, štrcajući luk i impulsni luk (slika 4) [17].



Slika 4 Vrste prijenosa metala kod MIG postupka zavarivanja [19]

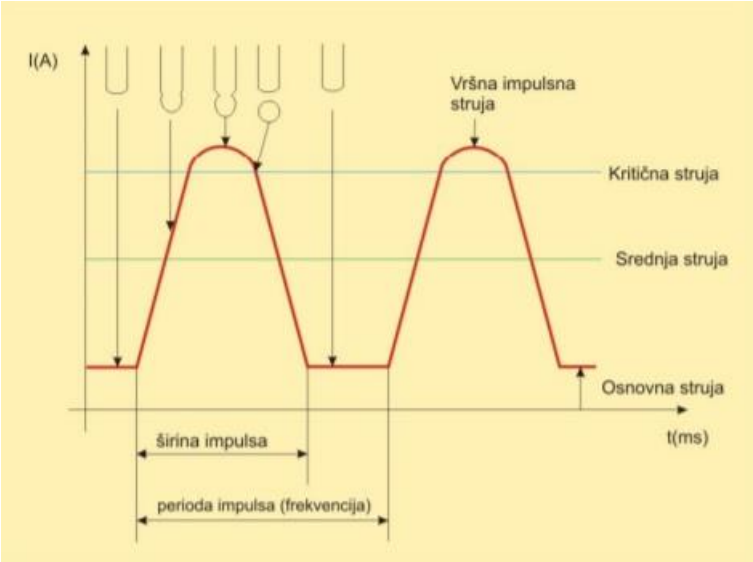
Kod prijenosa metala kratkim lukom zavarivanje se izvodi kratkim spojem. Prilikom zavarivanja na vrhu slobodnog kraja žice stvara se rastaljena metalna kapljica koja se postepeno povećava. Zbog male duljine luka metalna kapljica u određenom trenutku dodirne rastaljeni metal. Tada nastaje kratki spoj, električni se luk kratkotrajno prekida, a napon pada na nulu. Struja zavarivanja koja u istom trenutku naglo poraste pomaže otkidanju kapljice s vrha elektrode. Nakon otkidanja kapi ponovno se uspostavlja električni luk i ciklus se ponavlja. U jednoj sekundi ponavlja se 150 – 200 ciklusa. Zbog male količine rastaljenog metala ovakav način zavarivanja pogodan je za zavarivanje tankih limova, korijenskog zavara, kao i za zavarivanje u prisilnim položajima.

Prijenos metala štrcajućim lukom karakteriziraju visoki naponi i jake struje zavarivanja pri čemu dolazi do snažnog „pinch-efekta“ koji dovodi do odvajanja mlaza finih kapljica koje idu u talinu. Zbog brzog prijelaza kapi vrijeme zagrijavanja kapi na vrhu elektrode je kratko, što skraćuje vrijeme trajanja metalurških reakcija. Štrcajući luk karakterizira prijenos sitnih metalnih kapljica u mlazu slobodnim letom bez kratkih spojeva, uz stalno održavanje električnog luka. Budući da je gustoća struje veća od 300 A/mm^2, postiže se visok učinak taljenja i ekonomičnost. Štrcajući luk se primjenjuje kod zavarivanja žicama većih promjera (od 1,2 do 2 mm), popunjavanja žlijebova na debelim limovima i navarivanja detalja. Zbog velikog unosa topline penetracija u metal je duboka te je zavarivanje štrcajućim lukom pogodno za zavarivanje debelih komada, ali samo u vodoravnom položaju da ne bi došlo do curenja taline. To je posebno izraženo kod zavarivanja aluminija MIG postupkom, kada je luk praktički uronjen u metal.

Prijenos metala mješovitim ili prijelaznim lukom postiže se pri naponima 22 – 25 V i struji zavarivanja 170 – 235 A. Metal se prenosi djelomično kratkim spojevima, a djelomično prolazom kapi kroz luk kao pri zavarivanju štrcajućim lukom. Pri tome je omogućeno otkidanje manjih kapi koje ipak prilično prskaju naokolo. Prskanje kapljica manje je u mješavinama plina Ar + CO_2 [17].

MIG impulsno zavarivanje

Za razliku od klasičnog postupka zavarivanja aluminija, gdje se potreban prijenos metala s elektrode u talinu vrši štrcajućim lukom, koji se ne smije prekidati i postiže se iznad određene kritične jakosti struje, kod impulsnog načina se postiže prijenos slobodnim letom kapljica pri nižim strujama. Impulsima jake struje u određenom trenutku utječe se na odvajanje određenog broja i veličine kapljice pri čemu je poželjna jedna kapljica po impulsu, približno promjera žice. U ostalom dijelu struja zavarivanja ima nižu vrijednost, koja se naziva osnovnom i čiji je osnovni zadatak održavanje luka (slika 5).



Slika 5 Grafički prikaz impulsnog zavarivanja [18]

Ta vrijednost može se teoretski smanjiti na svega 15 A. No, za pravilno odvijanje ovakvog procesa, izvori za zavarivanje moraju biti odgovarajuće projektirani, a osim toga treba i optimalno uskladiti i veliki broj parametara, tj. brzinu dodavanja žice, osnovnu i vršnu struju kao i period njihova trajanja. Kada se to radi ručno, nastaju veliki praktični problemi. Danas je ta poteškoća uklonjena ugradnjom mikroprocesora u izvor koji na osnovu jedne veličine koju izabire zavarivač prema unaprijed pohranjenom programu optimalno prilagođava ostale veličine (Synergic program). Rukovanje tim uređajima postalo je na taj način jednostavnije nego kod klasičnih uređaja, a njihovo uvođenje u proizvodnju, unatoč većoj cijeni, donosi još neke prednosti. Zbog prosječno manjeg unosa topline moguće je zavarivanje tanjih materijala. Područje prosječnih vrijednosti struje zavarivanja za žicu promjera 1,2 mm smanjuje se na 60

A u odnosu na minimalnih 130 A za klasičan MIG postupak, odnosno na 80 A za promjer od 1,6 mm u odnosu na 180 A kod klasičnog postupka. Time je i žicom većeg promjera omogućeno zavarivanje tanjih presjeka, što dalje smanjuje probleme s dodavanjem žice (deblja žica je manje osjetljiva). Manja je vjerojatnost pojave pora, jer deblja žica uz isti volumen unosi u talinu manje oksida [17].

Glavne prednosti impulsnog prijenosa metala su [17]:

- povoljniji prijenos materijala – gladak zavar i ujednačeniji kemijsko-metalurški sastav
- manje štrcanja – niži troškovi čišćenja
- stabilan luk i kod manjih jakosti struje – manji unos topline
- široko područje struje zavarivanja za pojedine promjere žice
- mogućnost primjene žice većih promjera za tanje materijale
- primjenjivost u svim položajima zavarivanja.

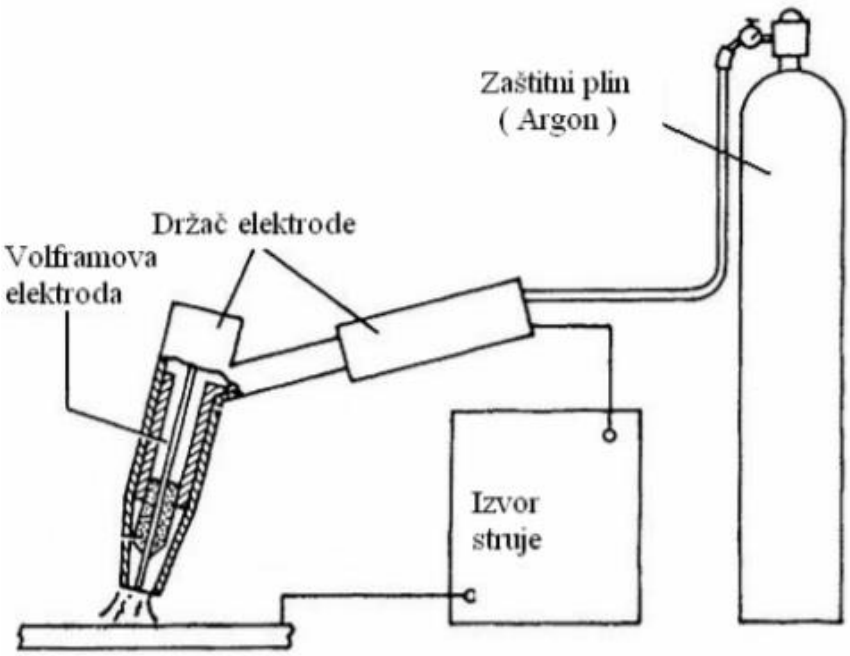
MIG CMT postupak

Tri su važna čimbenika koja razlikuju CMT postupak zavarivanja od uobičajenog MIG/MAG zavarivanja u kratkom spoju. Smanjen je unos topline, pomicanje žice je direktno uključeno (digitalno kontrolirano) u proces zavarivanja i prijenos metala se ostvaruje bez prskanja. Izvođenje CMT procesa se temelji na kontroli električnog luka, tj. na kontroliranom uspostavljanju i prekidanju električnog luka. Žica se kreće prema radnom komadu do trenutka kad se uspostavi električni luk između žice i radnog komada, uspostavljanjem električnog luka oslobađa se toplinska energija koja tali žicu, električni luk se prekida i žica se povlači natrag. To povlačenje žice naprijed - natrag omogućava kontrolirano odvajanje kapljice. U trenutku kad se kapljica odvojila jedan ciklus je završen. Žica ponovno mijenja smjer i kreće se prema obratku do uspostavljanja električnog luka između žice i osnovnog materijala, počinje novi ciklus i cijeli postupak se ponavlja [20].

TIG zavarivanje

TIG zavarivanje je elektrolučno zavarivanje netaljivom volframovom (W) elektrodom u zaštitnoj atmosferi plinova. Energija potrebna za zavarivanje dobiva se od električnog luka koji se održava između radnog komada i netaljive elektrode. Zavarivati se može sa i bez dodatnog materijala pri čemu se koristi neaktivni (inertni) zaštitni plin koji štiti zagrijanu zonu, talinu metala, zagrijani i rastaljeni vrh žice i zagrijani vrh netaljive elektrode od pristupa štetnih plinova iz atmosfere [21].

Koristi se za zavarivanje manjih debljina materijala do 6 mm, pri čemu pruža mogućnost zavarivanja u svim položajima. Postiže se visoka kvaliteta zavara. Osnovna oprema za TIG zavarivanje se sastoji od izvora energije, pištolja za zavarivanje, sustava za dovod zaštitnog plina, dodatnog materijala i u nekim slučajevima rashladnog sustava, koji su prikazani na slici 6.



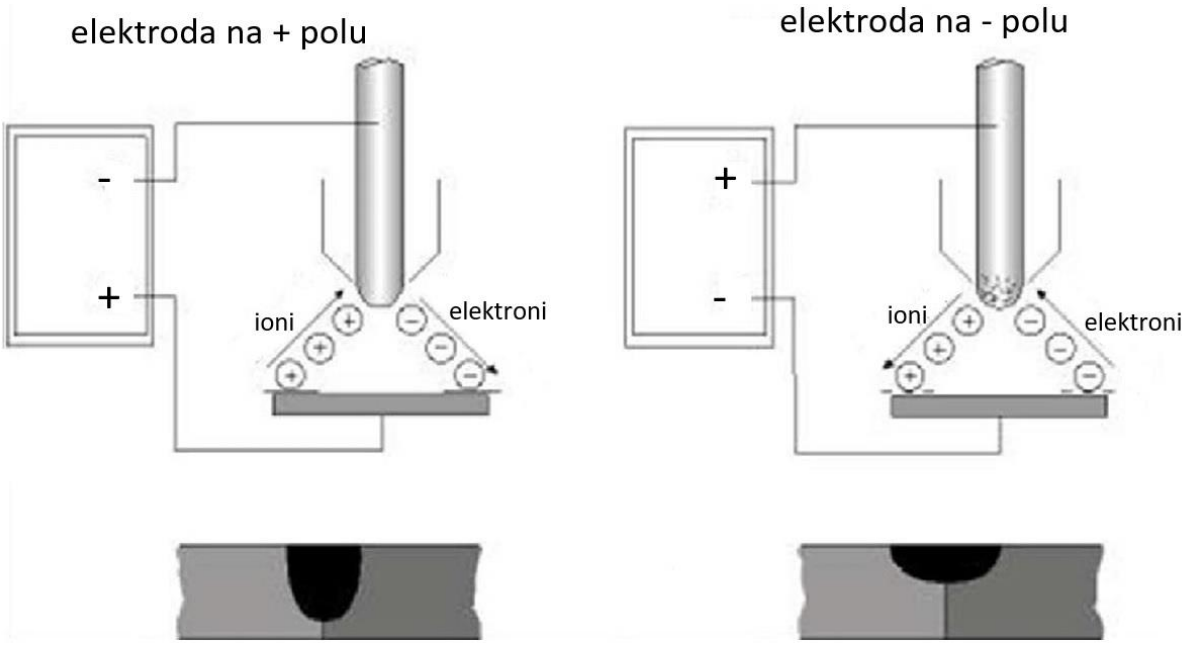
Slika 6 Prikaz opreme za TIG zavarivanje [22]

Za većinu materijala koji se zavaruju TIG postupkom koristi se istosmjerna struja s elektrodom spojenom na minus pol. U tom slučaju, prilikom zavarivanja aluminija dolazi do lošeg uklanjanja oksida s površine. Kada je elektroda spojena na plus pol dolazi do pregrijavanja i taljenja elektrode. Iz tog razloga se za TIG zavarivanje aluminija koristi izmjenična struja.

Električni luk izmjenične struje primjenjuje se za zavarivanje aluminija i magnezija, pri čemu se pravac kretanja naboja mijenja nekoliko puta u sekundi, ovisno o podešenoj frekvenciji. To

znači da ako je elektroda neki određeni broj puta u sekundi na negativnom polu, da će toliki broj puta u sekundi biti na pozitivnom polu. Kod elektrode na plus polu postižu se dobra razaranja površinskih oksida, a na minus polu dobra protaljivanja uz manji promjer elektrode. Može se zaključiti da je za zavarivanje lakih metala najbolja kombinacija električne struje oba pola, tj. izmjenična električna struja. Kada elektroni teku prema elektrodi dolazi do razaranja površinskih oksida, a kada poteku na radni komad stvaraju duboko protaljivanje pa se dobije dobro protaljen i čist zavar. Elektroda se na taj način može opteretiti velikom strujom jer koliko se jako zagrijava kada elektroni teku prema njoj, toliko se manje zagrijava kada elektroni teku od nje. Nedostatak električnog luka izmjenične struje je u tome što kod mijenjanja smjera tečenja čestica dolazi do "gašenja" i "paljenja" električnog luka i čini ga nestabilnim. Zbog toga se izvoru struje zavarivanja dodaje uređaj koji proizvodi visokonaponsku visokofrekventnu

električnu struju, koja daje snažne izboje u svakom nultom periodu i poboljšava stabilnost električnog luka. Prikaz TIG AC postupka dan je na slici 7.



Slika 7 Utjecaj polariteta na dubinu protaljivanja [23]

Prednosti TIG postupka su dobivanje vrlo kvalitetnih zavarenih spojeva, pogodnost za sve metale, položaje zavarivanja i oblike radnih komada. Uz to, nema rasprskavanja kapljica metala, čišćenja troske i dima, a zavareni spoj je vrlo lijep, gladak i čist [17].

2.2. Zavarljivost aluminijskih legura

Zavarljivost aluminija i njegovih legura povezana je s poteškoćama kao što su prevlaka aluminijskog oksida te sklonost stvaranju toplih pukotina. Aluminijski oksid prekriva metal u obliku tanke čvrste prevlake. Njegovo je talište pri 2060 °C, što je mnogo više od tališta aluminija (660 °C) pa se pri zavarivanju mora ukloniti. U suprotnom, pri taljenju osnovnog materijala aluminijski oksid uzrokuje uključke u zavaru u obliku tankog oksidnog sloja, što utječe na smanjenje čvrstoće zavara.

Oksidni sloj može se ukloniti na dva načina [24]:

1. Talilom koje otapa oksidnu prevlaku i prevodi je u lakšu trosku što pliva na površini rastaljenog metala, a talište joj je ispod tališta aluminija. Talilo se praktički primjenjuje samo pri plinskom zavarivanju. Nakon zavarivanja mora se talilo brzo i potpuno odstraniti, jer zbog velikog kemijskog afiniteta prema aluminiju može uzrokovati koroziju. To iziskuje veliku pažnju i povećane troškove.

2. Pri zavarivanju pod zaštitom plina (MIG ili TIG u zaštiti argona i helija), oksidna se prevlaka uklanja u tijeku procesa koji se osniva na toplinskoj disocijaciji. U tom slučaju talilo nije potrebno. Taj proces poznat kao "čišćenje" izvodi se spajanjem elektrodne žice na pozitivni pol (ili uporabom izmjenične struje), a proizvoda na negativni pol. Uz ove uvjete oksid se uklanja djelomično mehanički bombardiranjem površine Ar^+ ionima, podržavanim visokom temperaturom, a djelomično disocijacijom kada nastali elektroni sudjeluju u ukupnoj struji putujući od radnog dijela prema elektrodi. Postupci sa zaštitnim plinom potisnuli su danas plinsko zavarivanje.

Procesi pri skrućivanju ovise o temperaturnom intervalu taljenja i uvjetima kristalizacije određenima brzinom ohlađivanja. Ti uvjeti dalje uzrokuju pojavu i veličinu osjetljivosti na pukotine. Te su pukotine gotovo uvijek "tople pukotine", tj. nastaju pri ohlađivanju u temperaturnom području intervala skrućivanja. Veći unos topline pri zavarivanju traži duže trajanje ohlađivanja i time uzrokuje veću sklonost nastanku pukotina [24].

Toplinski obradive aluminijske legure pružaju dobru čvrstoću i žilavost u inženjerskim primjenama uz zadržavanje niske gustoće i otpornosti na koroziju. Ova svojstva omogućuju toplinski obradivim legurama široku primjenu, koja uključuje zrakoplovstvo, brodogradnju, transport, cjevovodi, rezervoari, razne naprave i uređaji u industriji itd. Većina tih legura se lako zavaruje MIG i TIG postupcima, elektrootpornim zavarivanjem, zavarivanjem laserskim i elektronskim snopom.

Visoka toplinska vodljivost aluminijskih legura zahtijeva korištenje visokog unosa topline prilikom zavarivanja. To zahtijeva korištenje veće struje prilikom zavarivanja. Također, visoki koeficijenti toplinskog širenja aluminija mogu rezultirati većim odstupanjima u odnosu na čelike. Legure aluminija kada su u tekućem stanju posjeduju visoku topivost vodika i vrlo nisku topivost nakon skrućivanja. Iz tog razloga je potrebno provesti odgovarajuće čišćenje i zaštitu kako bi se osigurao zavar bez poroznosti. Naposljetku, aluminijske legure, a pogotovo toplinski obradive legure su osjetljive na stvaranje pukotina. Da bi se to izbjeglo, potrebno je koristiti odgovarajući osnovni i dodatni materijal te prikladni stupanj miješanja [25].

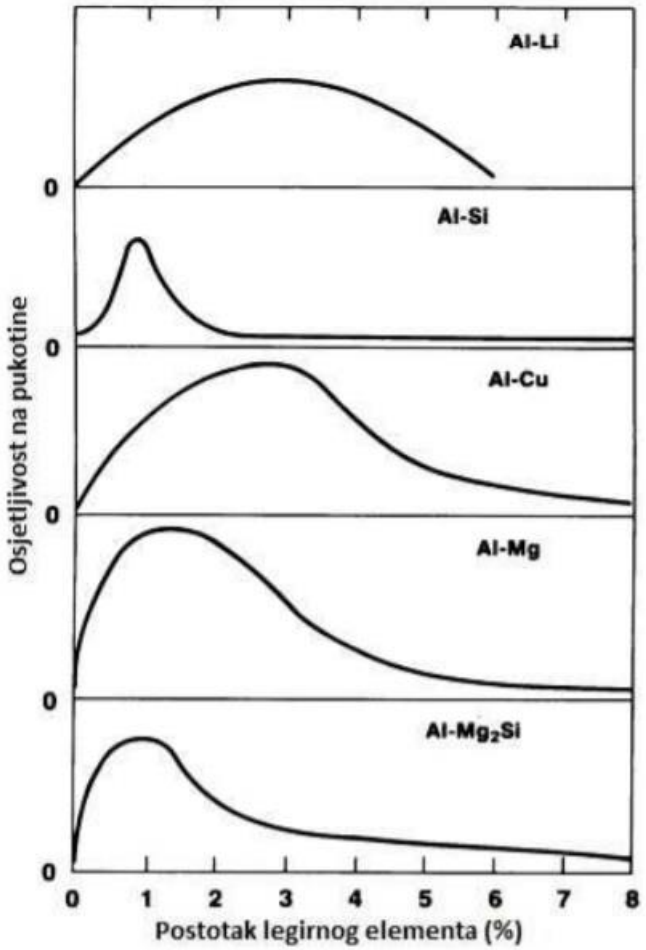
Zavarljivost aluminija i aluminijskih legura, među ostalim, ovisi o kemijskom sastavu osnovnog materijala, dodatnog materijala i pri tome nastale taline. Zavarljivost tipičnih gnječenih legura Al-Mg slabi porastom udjela magnezija brzo jer se povećava količina krhkog intermetalnog spoja Al_3Mg_2. Kod obje najvažnije legure AlMg3 i AlMg5 zavarljivost bitno ovisi o količini pratećih elemenata silicija i željeza. Na osnovi te spoznaje razvijena je legura AlMg3Si sa srednjim udjelom od 0,6 % Si praktički nesklona pojavi toplih pukotina. Precipitacijski neočvrstive legure mogu se iz mekog stanja prevesti u polutvrdo ili tvrdo samo hladnim deformacijskim postupcima. Pri zavarivanju, pod utjecajem topline u zoni zavara snižavaju se mehanička svojstva (čvrstoća i tvrdoća) na vrijednosti koje su malo iznad vrijednosti za meko stanje.

Precipitacijski očvrstljive aluminijske legure Al-Mg-Si, Al-Cu-Mg i Al-Zn-Mg mogu stvoriti niz prijelaznih faza. Njihova prisutnost povećava krhkost djelomično eutektične mikrostrukture s izrazitom osjetljivošću na tople pukotine. Samo je legura AlZnMg1 očvršćena prirodnim starenjem pouzdano zavarljiva. Osim toga, ta legura za oko tri mjeseca nakon zavarivanja očvrsne pri sobnoj temperaturi na vrijednost čvrstoće osnovnog materijala [24].

2.2.1. Osjetljivost na pukotine

Do pukotina u zavarima kod aluminijskih legura dolazi zbog relativno visokog toplinskog rastezanja, velike promjene volumena prilikom skrućivanja i širokog raspona temperatura skrućivanja prilikom hlađenja. Osjetljivost na stvaranje pukotina kod toplinski obradivih legura aluminija se posebno ističe zbog veće količine legirnih elemenata korištenih za te legure. Zbog štetnog učinka pukotina na svojstva zavarenih spojeva, zavarljivost aluminijskih legura je definirana kao otpornost zavara na stvaranje pukotina. Osnovni problem kod zavarivanja su solidifikacijske ili tople pukotine. Kod zavarivanja AlSi legura pukotinska je osjetljivost izražena kod sadržaja Si oko 0,5 – 2 %. Preko 3 % Si, osjetljivost je relativno niska. Kod zavarivanja AlCu legura, izražena je osjetljivost kod sadržaja Cu oko 1,5 - 3,5 %, preko 6 % Cu je relativno niska. Magnezij u količini 0,5 - 3,0 % čini metal zavara osjetljivim na pukotine. Također, uz sadržaj manji od 2,8 % Mg, AlMg legura može se zavariti s AlSi (4xxx) žicom ili AlMg (5xxx) žicom, zavisno o zahtijevanim performansama. Ako legura ima više od 2,8 % Mg, ne može se normalno zavariti AlSi žicom, jer se formira previše Mg_2Si, koji smanjuje duktilnost i povisuje osjetljivost na pucanje. Na osjetljivost aluminijskih legura prema pojavi solidifikacijskih pukotina utječe kombinacija mehaničkih, toplinskih i metalurških čimbenika. Solidifikacijske pukotine se stvaraju u metalu zavara i obično se pojavljuju duž sredine zavara ili na kraju zavara. Na njihovu pojavu utječe metal zavara i parametri zavarivanja. Visoki unosi topline dobiveni korištenjem visokih struja i malih brzina zavarivanja doprinose stvaranju pukotina. Iz toga se može zaključiti da postupci kod kojih je unos topline niži, smanjuju osjetljivost na pojavu stvaranja pukotina. Osnovni način za sprječavanje pojava pukotina u zavarima aluminijskih legura je upravljanje sastavom metala zavara korištenjem odgovarajućeg dodatnog materijala [25], [26].

Na slici 8 prikazan je utjecaj legirnih elemenata na pojavu pukotina.



Slika 8 Utjecaj legirnih elemenata na pojavu solidifikacijskih pukotina [25]

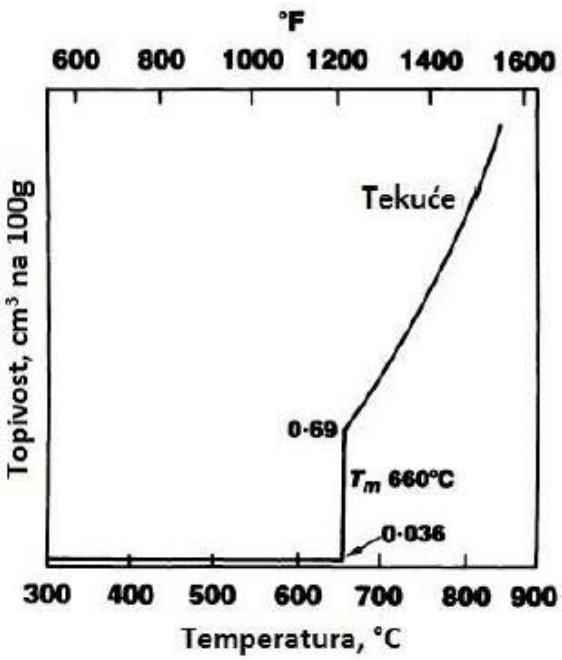
Mogućnost pojave pukotina može se smanjiti odgovarajućim oblikovanjem zavarenog spoja i odgovarajućom tehnologijom. Međutim, potpuna eliminacija može se postići primjenom dodatnog materijala koji mora biti prilagođen određenom osnovnom materijalu. Sam materijal zavara sastoji se od rastaljenog osnovnog metala ili smjese rastaljenog osnovnog i dodatnog metala. Omjer miješanja ovisi o tehnološkim parametrima. Dodatni materijal utječe na sklonost pojavi pukotina u metalu zavara te se on mora pažljivo odabrati i prilagoditi osnovnom materijalu. U zoni utjecaja topline formira se orijentirana struktura u skladu s temperaturnim gradijentom. Uglavnom se mogu uočiti štapićasti kristali koji rastu protivno smjeru odvođenja topline, od rubova spoja prema sredini spoja. Kao posljedica takvog preferiranog rasta, mogu u sredini spoja nastati zone nižeg tališta, gdje se pojavljuje povećana sklonost pojavi toplih pukotina. Na odvijanje procesa kristalizacije može se utjecati odvođenjem topline [26].

Tehnološke mjere koje se mogu poduzeti su sljedeće [26]:

- izbor legure dodatnog materijala koji s osnovnim daje leguru manje osjetljivosti,
- dodavanje elemenata koji utječu na usitnjenje kristala metala zavara,
- izbor povoljnih parametara zavarivanja koji utječu s jedne strane na odnos miješanja osnovnog i dodatnog materijala, a s druge strane daju manju kupku rastaljenog metala,
- predgrijavanje osnovnog materijala te utjecaj na veličinu naprezanja za vrijeme zavarivanja konstrukcije povoljnim redoslijedom izvođenja zavara.

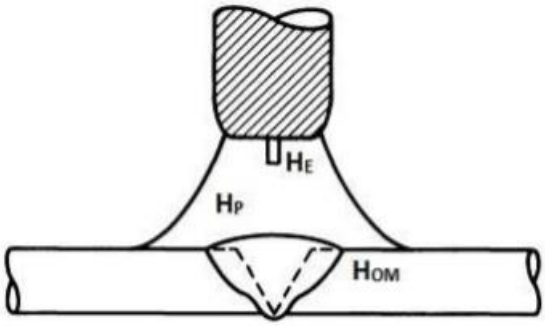
2.2.2. Poroznost

Poroznost je "osnovna" i uvijek prisutna nepravilnost kod zavarivanja aluminija i Al legura. Posljedica je zadržavanja vodika u talini tijekom zavarivanja i hlađenja. Topljivost vodika u aluminiju naglo raste iznad temperature taljenja (slika 9). Jedan od glavnih izvora vodika je aluminijski oksid, koji je porozan te apsorbira vlagu. Istraživanja su pokazala da ukoliko se zona spoja temeljito čisti, da je osnovni uzrok poroznosti vodik unesen elektrodnom žicom. Kod statički opterećenih spojeva, poroznost u dozvoljenim granicama ne utječe na nosivost [26].



Slika 9 Utjecaj topivosti vodika u aluminiju o temperaturi [25]

Nakon što se stvore mjehurići plina u zavaru, oni mogu isplivati na površinu zbog uzgona ili prisilnom konvekcijom unutar taline zavara. Preraspodjela vodika tijekom skrućivanja također može djelovati na potiskivanje pora iz taline. Položaj zavarivanja i parametri zavarivanja mogu značajno promijeniti količinu poroznosti u zavaru. Manjim brzinama zavarivanja dolazi do sporijeg skrućivanja što pogoduje izlasku plina iz zavara. Položaj zavarivanja vertikalno prema gore stvara najmanju poroznost zbog jednostavnog izlaska plina iz taline zavara. S druge strane, nadglavno zavarivanje stvara najveću količinu poroznosti i to u korijenu zavara. Količina vodika prisutna u zavarivanju ovisi o postupku kojim se zavaruje. Kod elektrolučnog zavarivanja izvori su: vodik iz osnovnog materijala, vodik iz dodatnog materijala i vodik u zaštitnom plinu (slika 10) [25].

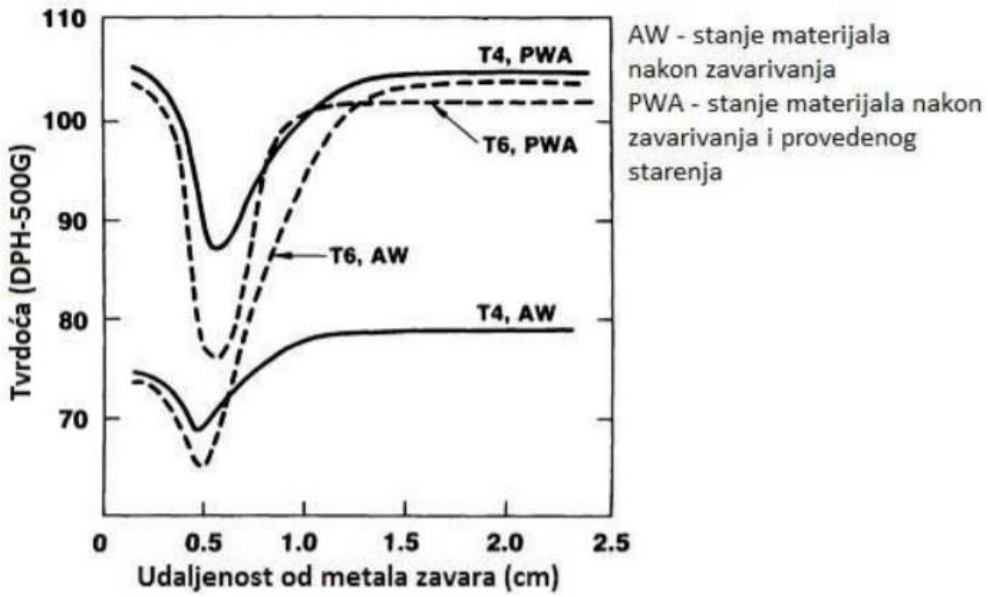


Slika 10 Izvori vodika kod MIG postupka zavarivanja [25]

2.2.3. Naknadna toplinska obrada

Toplinska obrada nakon zavarivanja može se provoditi kako bi se poboljšala čvrstoća u ZUT-u kod toplinski obradivih legura. To može uključivati toplinsku obradu s otapanjem i naknadnim dozrijevanjem ili samo dozrijevanjem. Iako je povrat čvrstoće u ZUT-u manji nakon dozrijevanja, nego nakon toplinske obrade s otapanjem i dozrijevanjem, postoje neke prednosti samog dozrijevanja. Temperature koje se koriste za dozrijevanje su znatno niže od temperatura toplinske obrade s otapanjem i kod dozrijevanja ne dolazi do brzog hlađenja vodom čime bi se stvorila zaostala naprezanja i deformacije na zavarenim sklopovima. Slika 11 prikazuje promjene tvrdoće u ZUT-u za legure 6061 T4 (rastvorno žareno i prirodno dozrijevano) i 6061 T6 (rastvorno žareno i umjetno dozrijevano), materijal u uvjetima nakon zavarivanja i nakon

provedenog dozrijevanja. Prilikom zavarivanja i provedenog dozrijevanja legure 6061 T4 vidljiv je značajan povrat čvrstoće. Kada se kod legure 6061-T6 provede starenje, čvrstoća u ZUT-u se poveća, dok čvrstoća osnovnog materijala koji nije pod utjecajem zavarivanja pada. To se događa zbog višestrukog izlaganja procesu dozrijevanja osnovnog materijala 6061 T6 te bi se u slučajevima starenja nakon zavarivanja trebale koristiti legure T3 i T4 kako ne bi došlo do pada čvrstoće. Legure serije 7XXX imaju sposobnost prirodnog dozrijevanja (dozrijevanje na sobnoj temperaturi) kako bi se poboljšala čvrstoća u ZUT-u. Povrat čvrstoće se postiže slično kao i kod umjetnog dozrijevanja, ali zbog relativno niske temperature dozrijevanja potrebno je duže vrijeme [25].



Slika 11 Promjene tvrdoće u ZUT-u nakon zavarivanja i provedenog dozrijevanja [25]

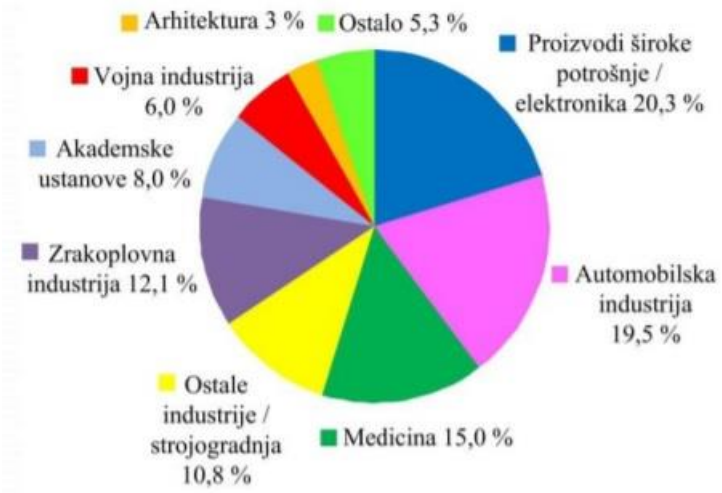
3. ADITIVNA PROIZVODNJA ELEKTRIČNIM LUKOM I ŽICOM

3.1. Aditivna proizvodnja

Aditivna proizvodnja (AM) inovativna je i vrlo fleksibilna tehnologija koja omogućuje izradu kompliciranih metalnih dijelova u obliku sloj po sloj. Prednost je u smanjenju količine obrade, u odnosu na zahtjeve konvencionalnih pristupa, čime smanjuje nepoželjni gubitak materijala i ima manji utjecaj na okoliš. Aditivna tehnologija se prije nazivala "brzo prototipiranje", zato što se koristila za izradu modela, a nagli razvitak je doživjela, poboljšavanjem točnosti [27].

Povijesno gledajući, suvremeni postupci aditivne proizvodnje prošli su nekoliko faza s obzirom na njihovu primjenu, a time i terminologiju. U početku primjene ti su se postupci uglavnom koristili za brzu izradu prototipova RP (Rapid Prototyping). Pojam brzo treba shvatiti uvjetno, jer je za proizvodnju potrebno od nekoliko minuta do nekoliko dana što i nije tako brzo. Međutim, uspoređujući s klasičnom proizvodnjom, aditivna proizvodnja je brža. Proizvodi načinjeni tim postupcima s kraja prošlog stoljeća uglavnom su se rabili za unaprjeđivanje procesa razvoja proizvoda [28].

Kako je vrijeme ključ uspjeha na tržištu, iznimno je važno što ranije plasirati proizvod na tržište. Ranijim izlaskom na tržište ostvaruje se prednost nad konkurencijom u smislu definiranja cijene proizvoda. Također, raniji izlazak na tržište nudi bolje marketinške prilike i brži povrat sredstava uloženih u razvoj. Budući da aditivna proizvodnja skraćuje vrijeme od ideje do plasiranja gotovog proizvoda na tržište, nameće se kao vrlo perspektivan proizvodni postupak u budućnosti. Činjenica da u moderno doba, uz smanjenje vremena izrade, opada i životni vijek proizvoda zaključuje se da je potrebno dodatno razvijati fleksibilne proizvodne sustave [29]. Na slici 12 prikazana su područja primjene aditivne proizvodnje.



Slika 12 Područja primjene aditivne proizvodnje [30]

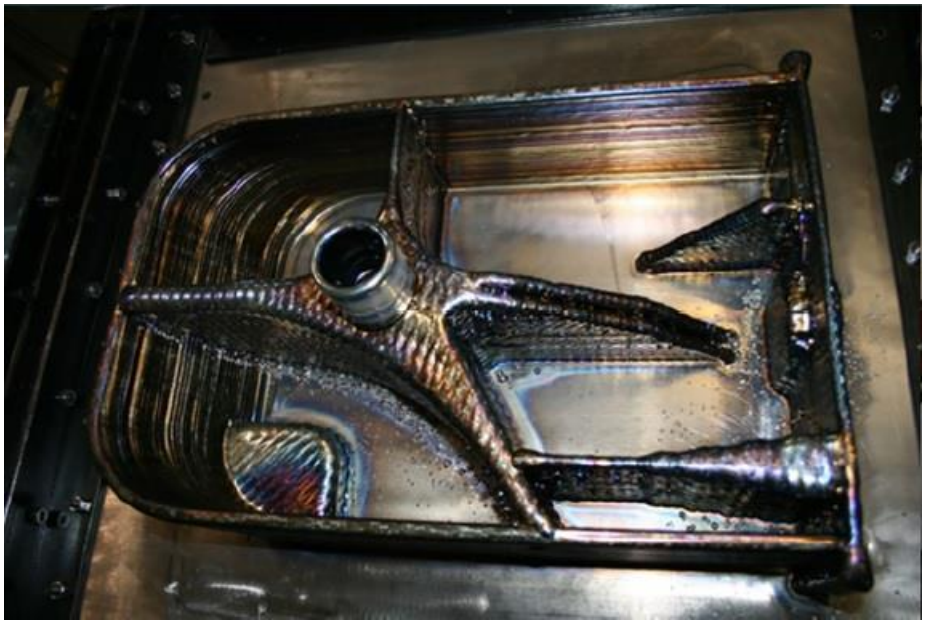
U automobilskoj i zrakoplovnoj industriji aditivni postupci omogućuju izradu metalnih dijelova složene geometrije. Ti dijelovi su često lakši i boljih karakteristika nego dijelovi proizvedeni klasičnim proizvodnim postupcima. Sa stajališta uštede energije i smanjenja emisije štetnih plinova svako olakšanje konstrukcije je poželjno s obzirom da broj automobila i zrakoplova neprestano raste. Aditivna proizvodnja je efikasan način izrade dijelova od skupih materijala poput titana i nikla i njihovih legura koji se primjenjuju u zrakoplovnoj industriji. Mogućnost potpune automatizacije procesa aditivne proizvodnje iz modela što omogućuju CAD/CAM sustavi, čime se smanjuje vrijeme proizvodnje i ljudski rad, još je jedna od prednosti AM pred klasičnim postupcima. Iako program za CNC stroj može biti automatski generiran iz CAD modela, za dijelove složene geometrije potrebno je nekoliko prihvata obratka čime se povećava vrijeme rukovanja, broj stezanja obratka i proces umjeravanja nakon prihvata [31]. U tablici 3 prikazane su prednosti i nedostaci aditivne proizvodnje.

Tablica 3 Prednosti i nedostaci aditivne proizvodnje [31]

	Prednosti	Nedostaci
Tehnološke karakteristike	Direktna izrada 3D proizvoda bez upotrebe alata ili kalupa	Nemogućnost kombinacije materijala i problem s izradom velikih dijelova
	Promjena dizajna proizvoda ne uzrokuje dodatne troškove proizvodnje	Potrebna naknadna obrada površine
	Izrada dijelova složene geometrije	Mala je brzina izrade
	Velika fleksibilnost proizvodnje: dijelovi se mogu izraditi bilo kojim redom	Potrebno je veliko iskustvo i kvalificirana radna snaga
	Manji gubitak materijala	Nedovoljno iskorištene mogućnosti zbog nedostataka u dizajnu alata i smjernicama
Ekonomske karakteristike	Brzina i jednostavnost izrade novih proizvoda	Visoki troškovi sirovine i energije
	Postizanje veće cijene proizvoda kroz prilagođavanje i funkcionalna poboljšanja	Nepostojanje ekonomije razmjera (smanjenje troškova izrade ne uzrokuje povećanje obujma proizvodnje)
	Kupac nema troškove zbog redizajna proizvoda	Nedostatak kvalitetnih standarda
	Manji troškovi montaže zbog mogućnosti izrade složenih proizvoda iz jednog dijela	Ponuda proizvoda ograničena je tehnološkom izvedivošću (kvaliteta, brzina)
	Manje prepreka prilikom izlaska na tržište	Potrebna je obuka
	Nema povećanja troškova pri izradi različitih proizvoda	Potrebno je radno iskustvo i kvalificirana radna snaga

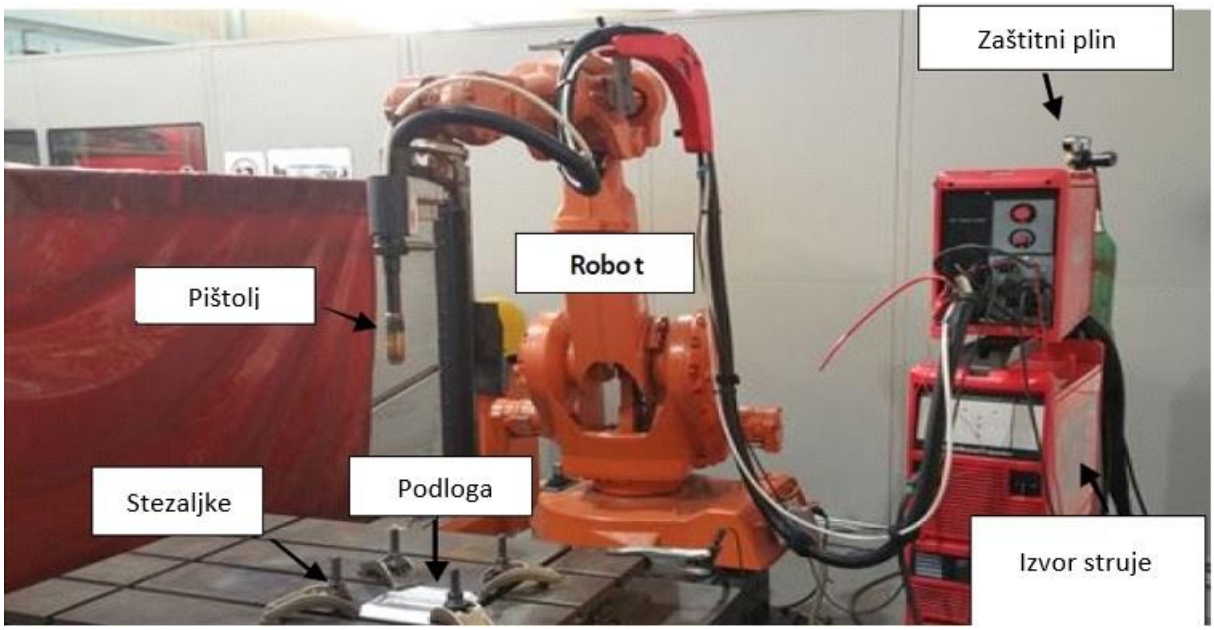
3.2. Osnovne značajke WAAM postupka

Aditivna proizvodnja električnim lukom i žicom (engl. Wire Arc Additive Manufacturing) nova je tehnologija u aditivnoj proizvodnji koja omogućava proizvodnju metalnih proizvoda navarivanjem slojeva. Postupak se prvi puta spominje 1926. godine kada Baker počinje koristiti elektrolučno zavarivanje za izradu 3D modela taloženjem rastaljenog materijala sloj na sloj (slika 13). Komponenta se dobiva taloženjem materijala sloj po sloj što je potpuno različito u odnosu na klasične postupke gdje se od predimenzioniranog sirovog komada rezanjem materijala dobiva gotov proizvod [32], [33].



Slika 13 Primjer proizvoda dobivenog WAAM tehnologijom [34]

Kombinacijom elektrolučnog zavarivanja i dodavanja žice, ova tehnologija omogućuje slobodu u dizajnu komponente, omjer mase sirovca i gotovog proizvoda od 1,2 (poželjno je da on bude što bliži jedinici), mogućnost izrade proizvoda različitih veličina te kratko vrijeme izrade. Navedene karakteristike čine postupak pogodnim za izradu funkcionalnih dijelova po narudžbi od vrlo skupih materijala. Ova tehnologija koristi izvor struje za zavarivanje, dodavač žice i robota koji se koriste i za ostale vrste zavarivanja, tako da nije potrebno posjedovati opremu predviđenu posebno za WAAM, nego je moguće s osnovnom opremom za robotizirano zavarivanje započeti proizvodnju. Za upravljanje izvorom i dodavačem žice može se koristiti robot ili modificirani CNC stroj (slika 14) [35], [36].



Slika 14 Oprema za WAAM [37]

Budući da WAAM koristi električni luk za taljenje materijala, primjenjuju se različiti elektrolučni postupci zavarivanja. Kod WAAM postupka najčešće se koriste: MIG/MAG, TIG i plazma zavarivanje.

Prilikom WAAM procesa kapljice metala se talože jedna do druge u slojevima. Rezultat takvog taloženja kapljica sloj po sloj je ravan metalni zid čija najmanja širina iznosi od 1 - 2 mm. Količina nataloženog materijala kreće se od 50 do 130 g/min, a kod lasera ili elektronske zrake iznosi 2 do 10 g/min. Metalni zid uključuje i valovitost koja nastaje tijekom zavarivanja na svakom prolazu. Ta valovitost se mora ukloniti naknadnim procesima obrade kako bi se eliminirale površinske nepravilnosti. Slikom 15 prikazan je zid napravljen WAAM postupkom. Potrebno je razlikovati pojmove ukupne širine zida i efektivne širine zida [33], [35], [37].

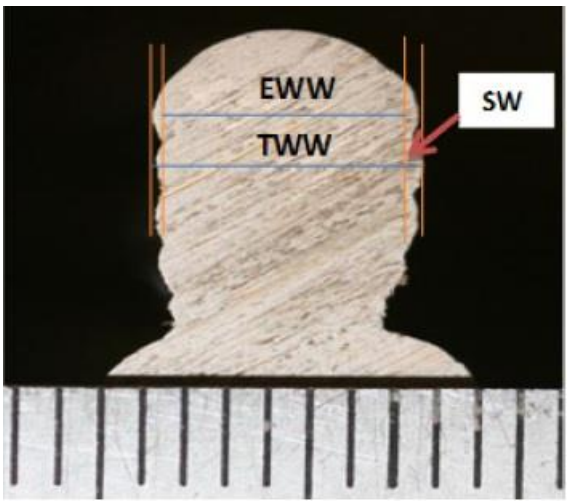
$$SW = \frac{TWW - EWW}{2} \tag{1}$$

gdje je: SW - površinska valovitost (eng. The surface waviness)

TWW - ukupna širina zida [mm]

EWW - efektivna širina zida [mm].

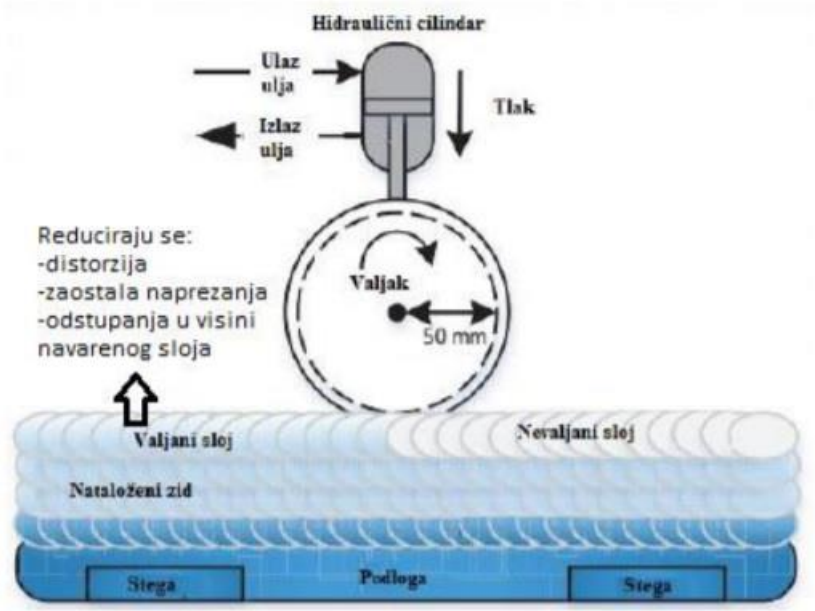
Na slici 15 vidljiv je zid napravljen WAAM postupkom. Kao što se vidi sa slike, poslije WAAM postupka potrebna je naknadna obrada odvajanjem čestica da bi se dobila površina bez valovitosti pogodna za industrijsku upotrebu.



Slika 15 Efektivna i ukupna širina zida [37]

Zaostala naprezanja i deformacije podloge rezultat su velikih unosa topline i najveća su u smjeru nanošenja materijala. One utječu na tolerancije izratka i uzrokuju greške. Ukoliko struktura ne može podnijeti deformiranje, doći će do loma ili će nastati zaostala naprezanja. Kako ne bi došlo do deformiranja komponente tijekom nanošenja slojeva, podlogu je potrebno pričvrstiti, a tijekom procesa zavarivanja provoditi kontrolu. Postoji nekoliko metoda kojima se reduciraju utjecaji zaostalih naprezanja i pojava deformacija. Prva metoda je simetrično slaganje. Kod ove metode se postavlja ravnina simetrije u skladu s volumenom izratka. Taloženje materijala treba biti ravnomjerno i odvija se naizmjenično sa svake strane u odnosu na ravninu simetrije, tako da dok se na jedan dio nanosi novi sloj, drugi dio se hladi. Nedostatak ove metode je potreba za dodatnom obradom. Druga metoda je „back to back" slaganje. Ova metoda omogućava dobro upravljanje unosima topline. Koristi se kod izrade simetričnih dijelova. Prije razdvajanja dijelova cijeli izradak toplinski se obrađuje radi smanjenja zaostalih naprezanja. Sljedeća se metoda temelji na optimiranju orijentacije dijelova. Dijelovi se pozicioniraju na način da se dobiju što kraći slojevi taloženja, jer su manje deformacije i zaostala naprezanja kod kraćih prolaza. Naposljetku, jedna od metoda koja se često koristi kod titana i njegovih legura je metoda visokotlačnog valjanja (slika 16).

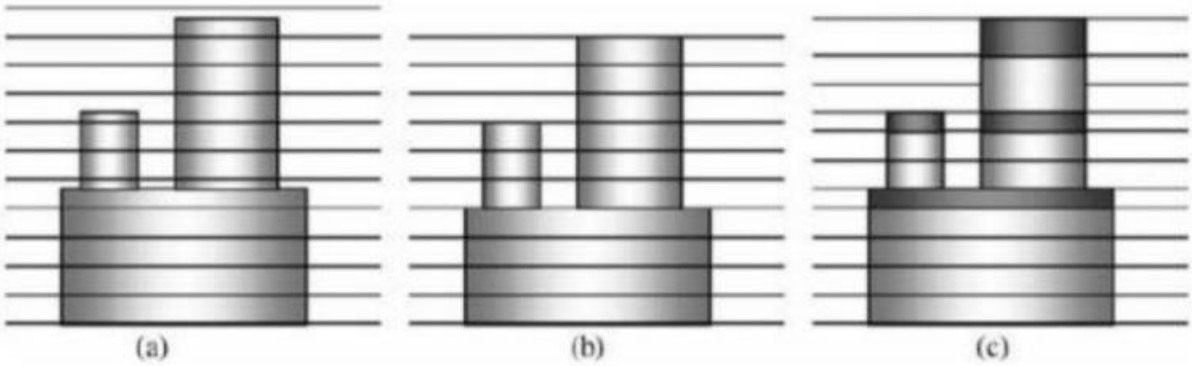
Ona se koristi za postizanje optimalne mikrostrukture i uklanjanje zaostalih naprezanja, ali ima nedostatak što je primjenjiva samo na jednostavnijim izradcima [36].



Slika 16 Proces online valjanja [35]

Online valjanje se koristi za valjanje nakon nanesenog sloja, a oprema za valjanje sastoji se od hidrauličkog cilindra koji osigurava pritisak valjka (određenog profila i veličine) na naneseni sloj. Istraživanja su pokazala da primjena online valjanja ima značajan pozitivan utjecaj na mikrostrukturu i smanjenje zaostalih naprezanja [35].

Osim deformacija izazvanih zaostalim naprezanjima, drugi važan čimbenik koji ima utjecaja na točnost oblika proizvoda je rezanje na slojeve što ima za posljedicu stepeničasti efekt i višak materijala. Kod rezanja na konstantne debljine dobiva se višak materijala. Problem se može riješiti pomoću prilagodljive strategije rezanja koja uključuje rezanje modela u slojeve različite debljine (slika 17). Spomenuto rezanje na različite debljine dopušta prilagođavanje debljina pojedinih slojeva do određene granice, a tim podešavanjima omogućava se postizanje predviđenih gabarita proizvoda. Također, povećavanjem debljine slojeva smanjuje se dimenzijska točnost i kvaliteta površine, dok se smanjivanjem debljine slojeva postiže veća točnost i bolja kvaliteta površine [38].



Slika 17 Rezanje modela na slojeve [38]

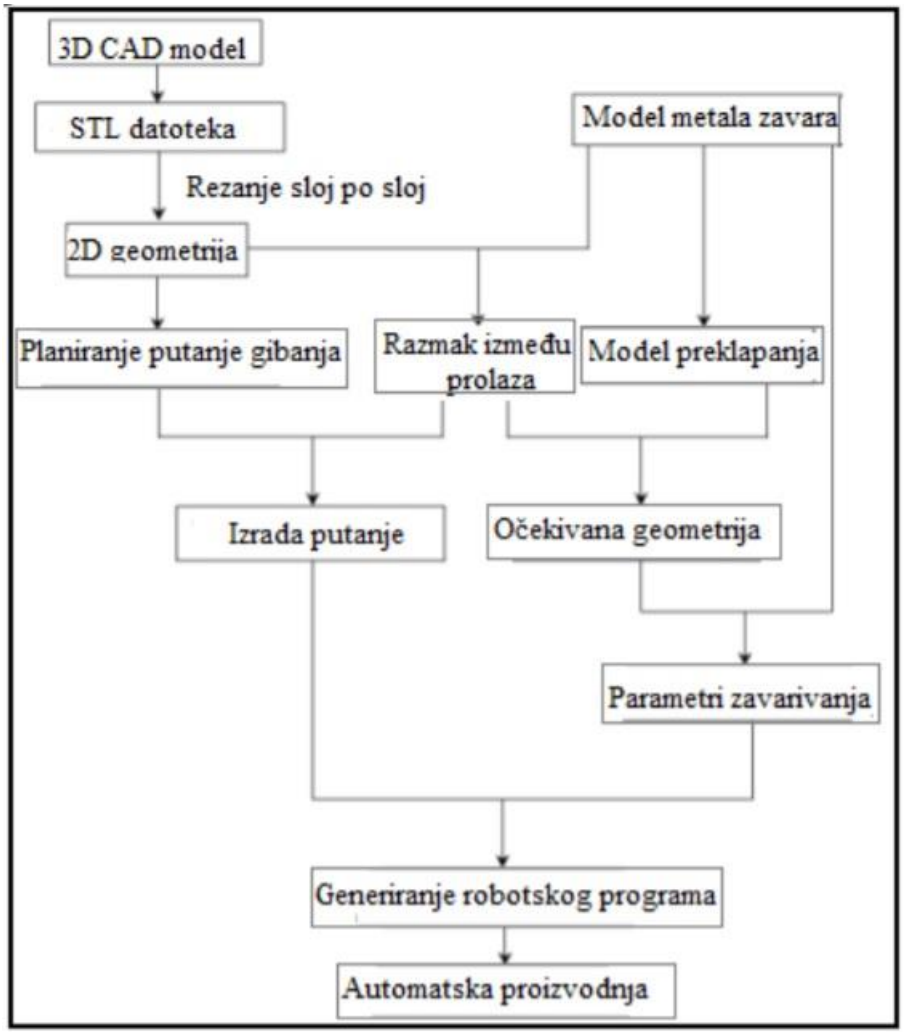
- a) originalni model
- b) model s konstantnom debljinom slojeva
- c) model s varijabilnom debljinom slojeva prilagođenoj veličini modela.

Najčešće greške koje se pojavljuju kod WAAM postupka prikazane su u tablici 4.

Tablica 4 Greške kod WAAM procesa [35]

Greške	Uzroci
Poroznost	nedovoljan protok zaštitnog plina, niska čistoća zaštitnog plina, pogrešni parametri, prevelika brzina zavarivanja, nečistoće u materijalu
Ugorine	prevelika struja zavarivanja, prevelika brzina zavarivanja, pogrešan kut zavarivanja, kemijski sastav materijala, nedovoljno dodavanje žice
Geometrijske nepravilnosti	prevelika brzina zavarivanja

Općenito, princip rada u aditivnoj proizvodnji zasniva se na generiranju 3D CAD modela (kompjuterskom izradom 3D modela ili digitalizacijom kao što je to slučaj kod reverzibilnog inženjerstva). Tako dobiveni 3D modeli režu se u slojeve s pomoću matematičkih metoda i dobivaju se 2D slojevi. Nakon toga slijedi generiranje putanje gibanja za svaki 2D sloj, postavljanje parametara taloženja za svaki sloj, generiranje operacijskog koda za opremu i konačno automatska proizvodnja. Na slici 18 su prikazani osnovni koraci kod WAAM procesa, od inicijalnog 3D modela do konačnog procesa proizvodnje [33].



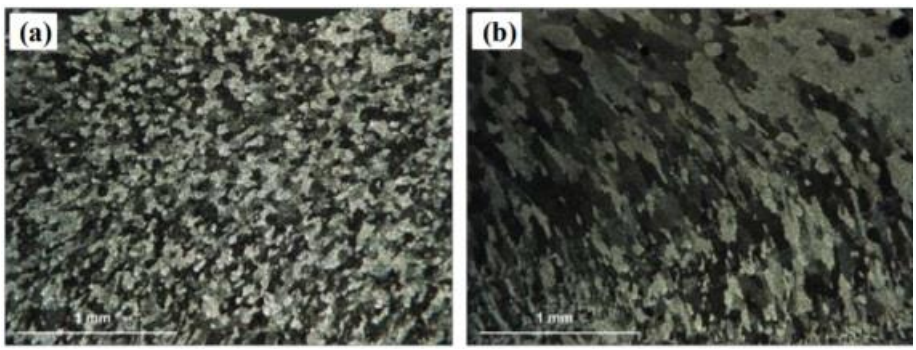
Slika 18 Koraci kod WAAM procesa od modela do izratka [33]

STL datoteka (Standard Tessellation Language) obično se koristi za predstavljanje 3D modela u procesu planiranja. To je prikaz geometrije trodimenzionalnih površina u obliku trokuta. Danas gotovo svi CAD sustavi imaju mogućnost eksportiranja STL datoteke. Nakon učitavanja i prebacivanja 3D modela u STL datoteku, algoritam za rezanje reže model u slojeve određene visine. Sljedeći korak je planiranje putanje gibanja za svaki sloj 2D konture. Ovisno o karakteristikama te 2D geometrije (deblji ili tanji sloj), koriste se različite putanje gibanja. Jednom kada je određen obrazac putanje gibanja i površina linija gibanja, putanja gibanja se generira automatski. Povezanost putanje i predviđenih parametara zavarivanja s robotom, omogućuje generiranje robotskog koda koji sadrži informacije o gibanju robota i procesu taloženja. Konačno, komponente se automatski izrađuju [33] [39].

3.3. WAAM postupak aluminija i aluminijskih legura

Primjenom WAAM tehnologije na aluminiju izrađene su velike funkcionalne komponente kao što su različite lopatice i predmeti različitih kružnih geometrija. Utvrđeno je da je postupak WAAM vrlo prikladan za proizvodnju aluminijskih dijelova većih dimenzija. Međutim, primjena tradicionalnog postupka zavarivanja aluminija WAAM postupkom, trenutno je ograničena problemima pri skrućivanju poput poroznosti i pukotina koji u određenoj mjeri utječu na mehanička svojstva. Poroznost je glavni problem aluminijskih legura koje su na ovu pojavu mnogo osjetljivije od svih ostalih konstrukcijskih metala. To je zato što već niske razine vodika obično prelaze graničnu koncentraciju potrebnu za nukleaciju mjehurića u talini. Jedan od načina za sprječavanje poroznosti, osim kontrole mikrostrukture i pravilnog skladištenja žice zbog izbjegavanja vodika, odabir je odgovarajućeg postupka, odnosno varijante zavarivanja.

Napredna varijanta MIG CMT-PADV (Cold metal transfer - pulse advanced) postupka, omogućuje zamjenu polariteta i samim time izmjeničnu struju. Utvrđeno je da su ključni čimbenici koji omogućuju CMT-PADV procesu da učinkovito kontrolira poroznost, niski unos topline, fina ujednačena sitnozrnata struktura i učinkovito čišćenje oksida žicom. Nadalje, nisu primijećene ni hladne ni tople pukotine na nataloženim uzorcima. Na slici 19 vidi se usporedba mikrostrukture legure 2319 na uzorcima dobivenim WAAM postupkom varijantama a) CMT-PADV i b) CMT pulsno [40].



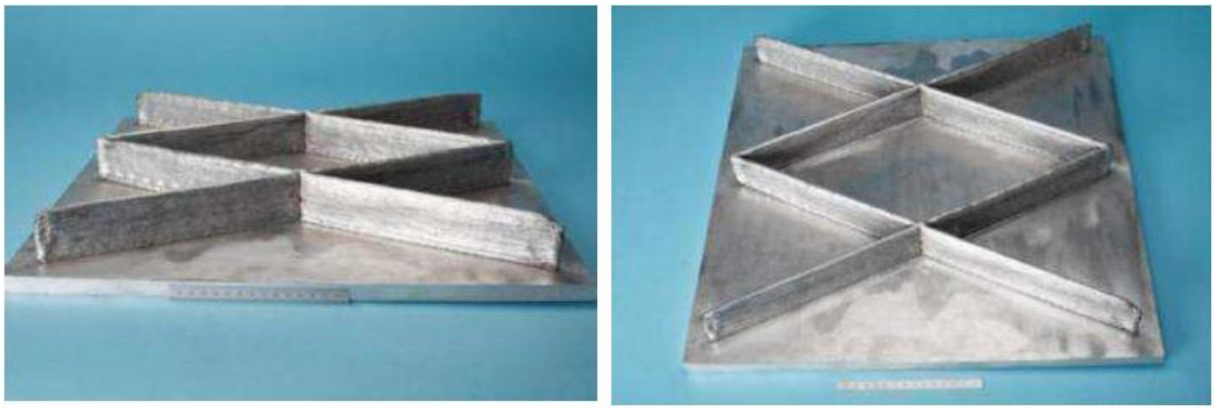
Slika 19 Usporedba mikrostrukture: a) CMT-PADV i b) CMT-pulsno varijantom kod WAAM procesa [40]

Slika 20 prikazuje usporedbu poroznosti na uzorcima aluminijske legure 2319 izrađivane WAAM procesom pomoću: a) CMT-PADV varijante i b) CMT pulsno. Usporedbe radi kod CMT pulsno varijante, unos topline je HI=189,1 J/mm dok je kod postupka CMT - PADV s identičnim parametrima HI=112,2 J/mm [40].

Slika 20 Primjer poroznosti kod aluminijske legure 2319 taložene različitim varijantama MIG postupka [40]

3.4. Primjeri izradaka

WAAM tehnologijom moguće je izraditi predmete različitih geometrija, od najjednostavnijih kao što je vertikalni zid dobiven taloženjem slojeva iste debljine i dužine (slika 21) ili dijelovi kružne geometrije (slika 22), do raznih konstrukcijskih dijelova zrakoplova.



Slika 21 Primjer aluminijskog zida izrađenog WAAM tehnologijom [32]

Slika 22 Stožac promjera 0,8 m izrađen WAAM tehnologijom [32]

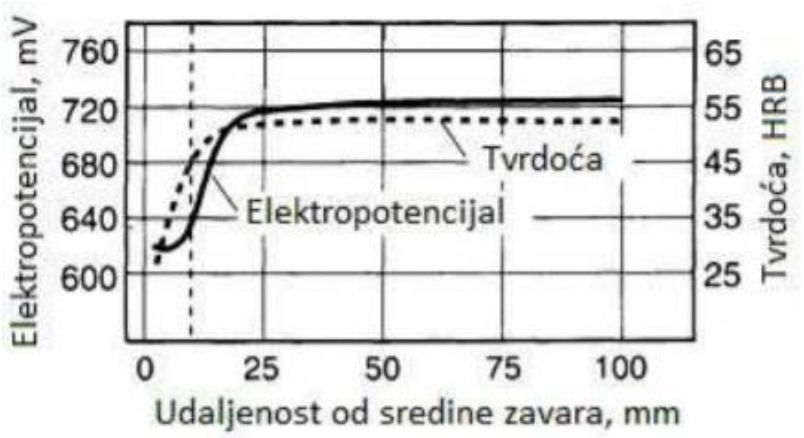
4. KOROZIJSKA POSTOJANOST ZAVARENIH SPOJEVA ALUMINIJSKIH LEGURA

Zavarivanje je važna metoda spajanja materijala i dovodi do fizičkih, kemijskih i metalurških promjena u aluminijskim legurama. Jedan od razloga za kemijske reakcije u zavarenim je spojevima zbog različitih kemijskih sastava osnovnog i dodatnog materijala. Sam postupak zavarivanja također uzrokuje mikrostrukturne promjene u području metala zavara i zone utjecaja topline (ZUT). Npr. zavarene konstrukcije od legura 6061 i 2014, podvrgnute su umjetnom ili prirodnom dozrijevanju. Iako umjetno dozrijevanje rezultira višim vrijednostima čvrstoće u usporedbi s prirodnim dozrijevanjem, ponekad se preferira prirodno dozrijevanje s gledišta žilavosti.

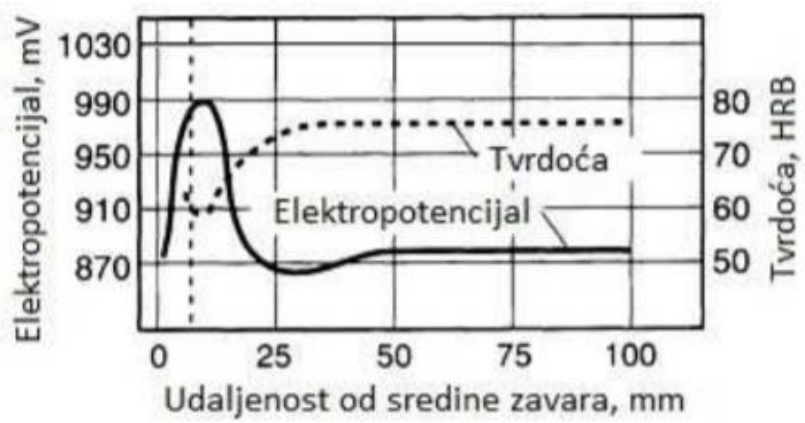
Lokalizirana korozija zavarenih aluminijskih konstrukcija, pretežito se pojavljuje kod zavarenih spojeva ili neposredno u njihovoj blizini, to jest u zoni utjecaja topline, a to su uglavnom rupičasta i interkristalna korozija ili eksofolijacija, to jest raslojavanje. Zavareni spojevi kod Al-Mg-Si legura (npr. 6061) imaju dobru korozijsku postojanost u atmosferskim uvjetima, dok je kod izloženosti morskoj vodi moguća pojava lokalne korozije. Zavari kod legura serije 2xxx i 7xxx, imaju slabiju korozijsku postojanost zbog metalurških promjena u zoni utjecaja topline. Naknadna toplinska obrada, može vratiti prvobitnu korozijsku postojanost, ali samo u rijetkim slučajevima.

Neke od toplinski obradivih legura, osobite one s većim udjelima bakra i cinka mogu imati smanjenu korozijsku postojanost zbog utjecaja topline prilikom zavarivanja. Takve legure su izložene precipitaciji na granicama zrna u zoni utjecaja topline, koja se onda ponaša kao anoda prema ostatku konstrukcije. U korozijski agresivnom okruženju, uz prisutno naprezanja, pojavljuje se selektivna korozija na granicama zrna. Naknadna toplinska obrada omogućava homogenu mikrostrukturu i pruža korozijsku postojanost ovim legurama.

Kod Al-Cu legura, zona utjecaja topline postaje katodna, dok je kod Al-Zn legura anodna, u odnosu na ostatak materijala. Korozijski potencijal u blizini zavara kod serija legura 2xxx i 7xxx prikazan je na slici 23 i 24 [41].



Slika 23 Korozijski potencijal i tvrdoća legure 2219 u ovisnosti od udaljenosti od sredine zavara [25]



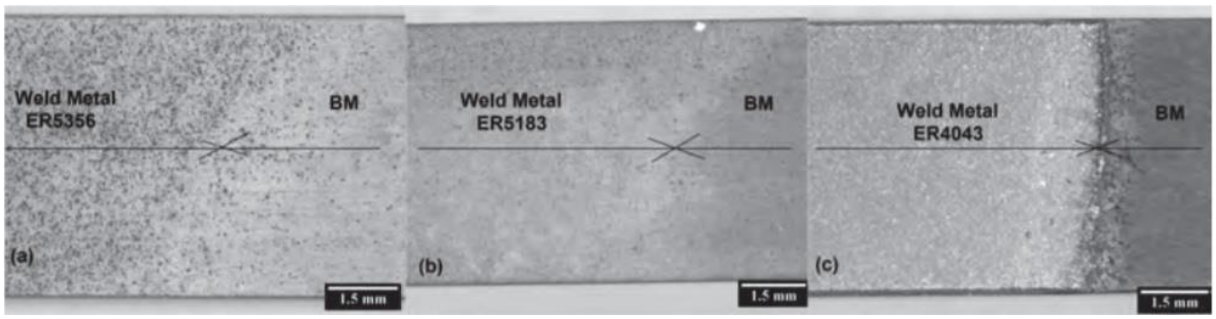
Slika 24 Korozijski potencijal i tvrdoća legure 7039 u ovisnosti od udaljenosti od sredine zavara [25]

Odabir odgovarajućeg dodatnog materijala, važan je čimbenik u izbjegavanju pojave toplih pukotina i smanjene korozijske postojanosti. Kada je elektrokemijski potencijal žice približno jednak osnovnom materijalu, dobiva se optimalna korozijska postojanost [41].

4.1.1. Rupičasta korozija

Prisutnost „pit“-ova, to jest rupica utječe na svojstva konstrukcije stvarajući oštre površinske koncentracije naprezanja, koje iniciraju stvaranje pukotina. U zavarima, rupice su često povezane s grubim česticama druge faze ili pogreškama pri tehnologiji zavarivanja. Tanki film (≈ 5 nm) pasivnog oksida, spontano formirani na površini legure aluminija, podložan je lokaliziranom kidanju na izloženoj površini ili diskontinuitetima, što rezultira visokim razinama otapanja osnovnog metala, to jest rupičastoj koroziji. Kemijski sastav metala zavara i zone utjecaja topline te prisutnost raznih uključaka ili nečistoća u elektrolitima, koji nemaju isti korozijski potencijal kao i osnovni materijal, uvjet je za nastanak lokalne korozije.

Slika 25 prikazuje mikroskopski snimak zavara legure 5083 s različitim dodatnim materijalima, to jest žicama prilikom zavarivanja, a to su žice od legura 5356, 5183 i 4043. Zavareni spojevi bili su izloženi 3,5 % otopini NaCl na temperaturi oko 26 °C [15].

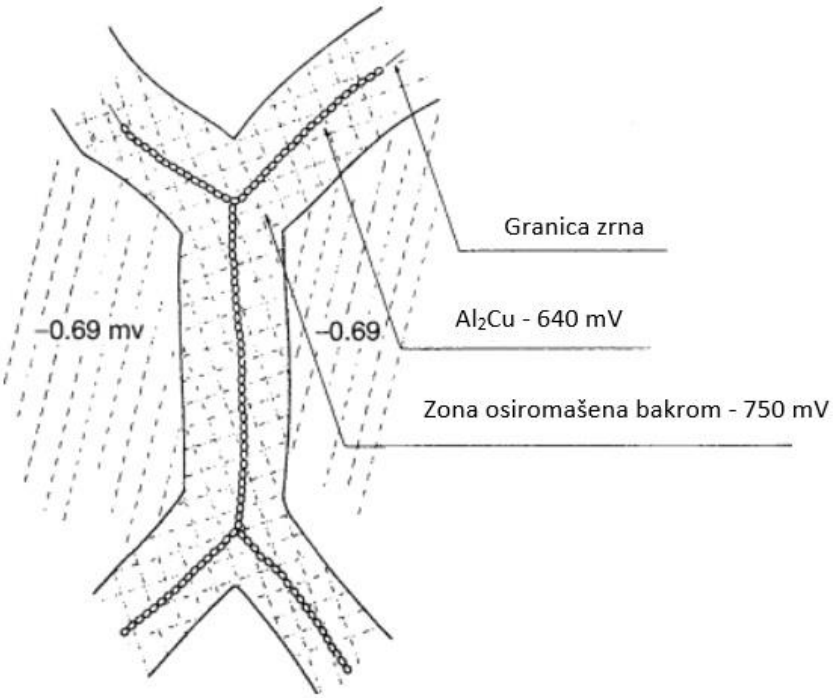


Slika 25 Pojava rupičaste korozije u zavisnosti od materijala žice kod MIG zavarivanja [15]

Kao što slika 25 prikazuje, vidi se pojava nekoliko rupica kod žice 5356 i 5183, u metalu zavara i u ZUT-u dok je kod žice 4043 došlo do ozbiljnijeg korozijskog oštećenja na spoju metala zavara i osnovnog materijala.

4.1.2. Interkristalna korozija

Interkristalna korozija - nehomogenosti unutar strukture legure su glavni uzroci pojave interkristalne korozije kod aluminijskih legura. Legure s visokim udjelom bakra podložne su ovoj vrsti korozije. Intergranularna (interkristalna) korozija javlja se nasumično, po cijeloj površini, ali korozija je ograničena na neposredno područje granica zrna i često nije vidljiva. Ova lokalizacija rezultat je razlika elektropotencijala između čestica na granicama zrna i samog zrna, a razlika potencijala nastaje zbog nakupljenih uključaka na granici ili u blizini granice zrna. Interkristalna korozija brže prodire u materijal nego rupičasta korozija, ali do određene razine, zbog ograničene količine kisika koji dolazi u pukotinu. Kad se dosegne granična dubina, intergranularni napad širi se u horizontalnom smjeru i dolazi do raslojavanja površine. Aluminijske slitine na bazi Mg imaju dobru otpornost prema interkristalnoj koroziji. Međutim, ako se metal duže izlaže nešto povišenim temperaturama, od 65 do 180 °C, slitina kao AlMg4.5Mn (5083) može postati osjetljiva na interkristalnu koroziju. Ta se osjetljivost pojavljuje, npr. na brodskim trupovima s opasnim posljedicama u korozijskom morskom okolišu [42]. Slika 26 prikazuje pojavu interkristalne korozije na leguri 2024 gdje izlučeni precipitat Al_2Cu ima veći korozijski potencijal, dok je na granicama zrna manji potencijal (-750 mV) i dolazi do korozije na granicama zrna [43].



Slika 26 Prikaz nastanka interkristalne korozije u aluminijskoj leguri 2024 [43]

4.1.3. Napetosna korozija

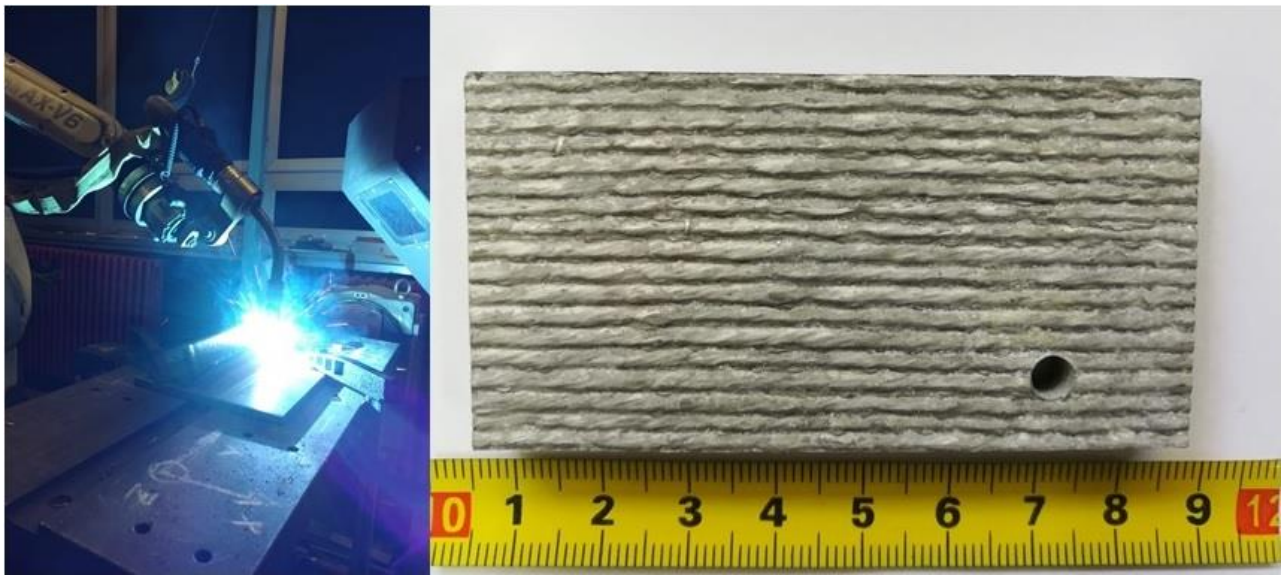
Napetosna korozija je spori, okolišem induciran, razvoj pukotine koji je rezultat istodobnoga djelovanja stalnoga vlačnog naprezanja i korozijskog sredstva. Napetosna je korozija uzrokovana interkristalnom korozijom, koja se obično zbiva pri relativno niskom naprezanju u usporedbi s naprezanjem potrebnim da nastane mehanički lom. Također, nastaje u okolini zavarenih mjesta gdje su povišena zaostala naprezanja. Nadalje, napetosna korozija obično nastaje i pri relativno maloj koncentraciji kemikalija. Okoliš što uzrokuje napetosnu koroziju obično je na bazi vode, u obliku slojevite vlage ili u vlažnim rasutim teretima. Vjerojatnost da će aluminijske slitine biti zahvaćene napetosnom korozijom ovisi o: sadržaju magnezija (Mg), tipu zrna, veličini deformacije otvrdnjavanja i naknadne obrade (vrijeme/temperatura). Aluminijske slitine na bazi bakra (Cu) i cinka (Zn) osjetljive su na napetosnu koroziju iz istog razloga zbog kojega su osjetljive na interkristalnu koroziju: na njihovim se granicama zrna pojavljuje sekundarna faza. Obje skupine aluminijskih slitina mogu se otvrdnuti određenom toplinskom obradom, kao i procesom starenja. Procesi kojima se povećava čvrstoća mogu uzrokovati povećanu osjetljivost na pukotine. Za vrijeme toplinske obrade precipitati se oblikuju na granicama zrna, tvoreći jednu osiromašenu zonu bakra unutar samih zrna. Slitinama na bazi Mg, onih sa sadržajem magnezija većim od 3,0 %, kao što je AlMg4.5Mn (5083), neprekidni se film anodnog Al_2Mg_3 nalazi obično više uzduž granica zrna nego u krutoj otopini u samom zrnu. To smanjuje žilavost, otpornost materijala prema udarcima, čineći tako slitinu krhkom. Najopasniji precipitati nastaju na sobnoj temperaturi kod izrazito hladno gnječenih materijala. Ti se precipitati pojavljuju u vremenu od nekoliko godina ili pri dužem izlaganju nešto povišenim temperaturama, od 60 do 180 °C [44].

5. EKSPERIMENTALNI DIO

Cilj eksperimentalnog dijela ovog rada bio je utvrditi korozijska svojstva aluminijske legure dobivene WAAM postupkom te ih usporediti s osnovnim materijalom. Izrađena su četiri nataložena uzorka zida od dvije različite legure serije 5 te su zajedno s uzorkom od osnovnog materijala podvrgnuti elektrokemijskim ispitivanjima i komparativnim analizama. Uzorci zida dobiveni WAAM tehnologijom izrađeni su u Laboratoriju za zavarivanje, dok su korozijska ispitivanja provedena u Laboratoriju za zaštitu materijala, Fakulteta strojarstva i brodogradnje.

5.1. Izrada uzoraka

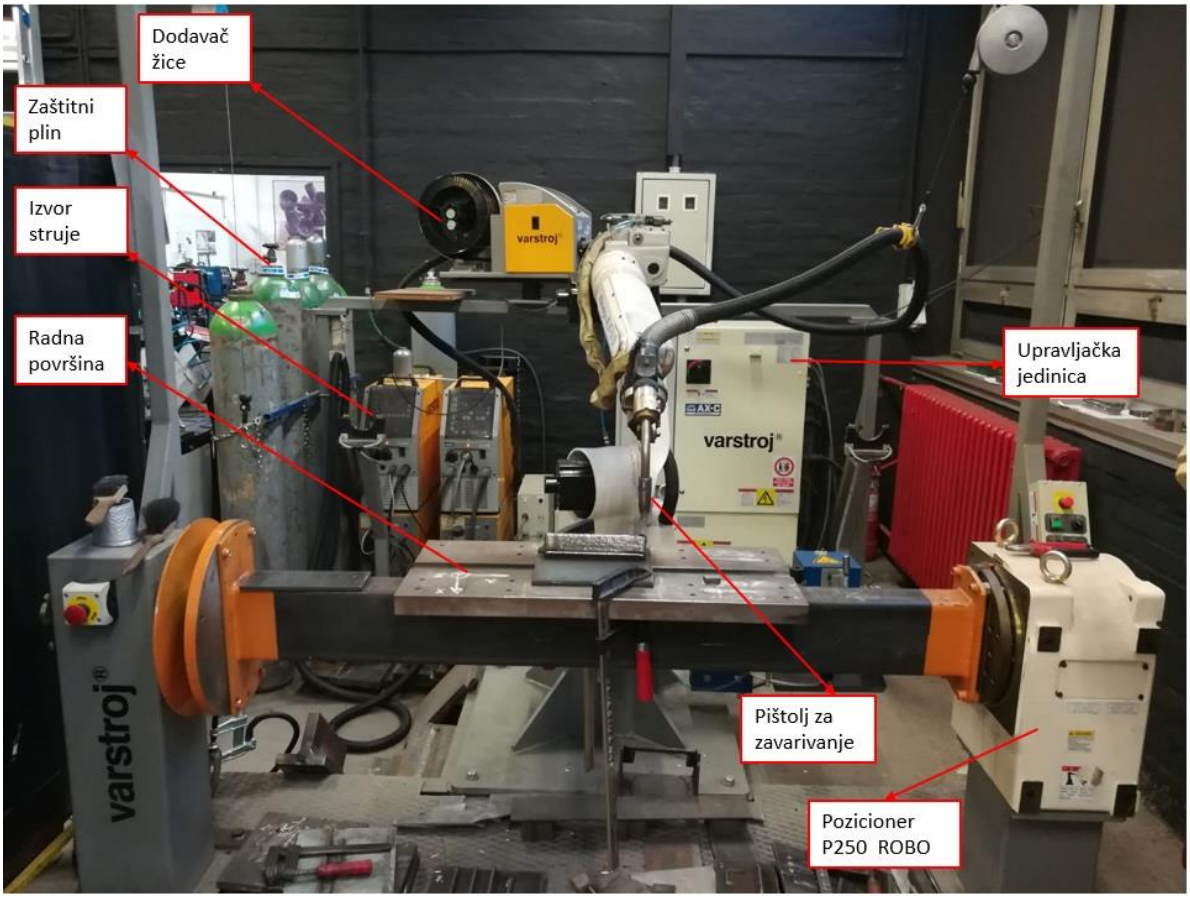
Priprema za izradu WAAM zida, sastoji se od učvršćivanja i stezanja aluminijske ploče na koju se taloži zid. Prije početka zavarivanja očišćeni su oksidi i nečistoće zbog lakše uspostave električnog luka. Netom prije početka zavarivanja, aluminijska ploča se predgrijavala plamenom zbog visokog koeficijenta toplinske vodljivosti, a međuprolazna temperatura je bila oko 130 °C. Nakon određivanja optimalnih parametara zavarivanja, pristupilo se izradi zidova (slika 27).



Slika 27 Prikaz nastajanja WAAM zida i izrezanog dijela zida

Postupak izrade nataloženog zida obavljen je na robotskoj stanici Almega OTC AX V6 (slika 28). Zadatak je bio izraditi zidove visine 50 mm, a širine oko 9 mm. Korišteni su konvencionalni MIG postupak zavarivanja za uzorke 2 i 4 te CMT postupak zavarivanja za uzorke 5 i 6. Putanje pištolja za zavarivanje su naizmjenične kako ne bi dolazilo do prekida el. luka samo na jednoj strani zida.

Na samoj aluminijskoj podlozi prije početka izrade uzorka navarilo se nekoliko slojeva zavara koji su osigurali početnu temperaturu izrade uzoraka od oko 100 °C. Ovaj postupak bio je nužan radi aluminija i njegovog visokog koeficijenta toplinske vodljivosti koji mu omogućuje vrlo brzo hlađenje, tj. prijelaz topline s aluminijske podloge na čeličnu potpornu ploču [45].



Slika 28 Robotska stanica Almega OTC AX V6, Laboratorij za zavarivanje FSB

Korišteni izvori struje za uzorke 2 i 4 su OTC Daihen DP 400, čije su karakteristike prikazane u tablici 5, dok je za uzorke 5 i 6 korišten uređaj Fronius TPS 400i CMT čije karakteristike su vidljive u tablici 6.

Tablica 5 Karakteristike izvora struje OTC Daihen DP 400

Izvor struje		**DP 400**
Priključni napon, V, Hz		400, 50
Područje struje zavarivanja, A		30-400
Područje napona zavarivanja, V		15,5 - 34
Intermitencija	100 %	283
	50 %	400
Promjer žice za zavarivanje, mm		0,8 - 1,2
Masa, kg		46
Dimenzije, D x Š x V, mm		653 x 300 x 595

Tablica 6 Karakteristike izvora struje Fronius TPS 400i CMT

Izvor struje		**TPS 400i CMT**
Priključni napon, V, Hz		3 x 400, 50
Područje struje zavarivanja, A		3 - 400
Područje napona zavarivanja, V		14,2-34
Intermitencija, A	100 %	360
	40 %	500
Promjer žice za zavarivanje, mm		0,8 - 1,2
Masa, kg		45
Dimenzije (D x Š x V), mm		710 x 300 x 550

Fiksni parametri zavarivanja kod izrade zidova bili su brzina zavarivanja od 110 cm/min (uzorci 2 i 6) i 95 cm/min (uzorci 4 i 5) te protok plina koji je u oba slučaja iznosio oko 19 l/min. Tijekom postupka zavarivanja na izvoru struje očitana je prosječna struja zavarivanja koja je iznosila oko 150 A i 160 A (uzorci 2 i 6) te 120 A i 130 A (uzorci 4 i 5). Također, očitani su i naponi koji su bili u rasponu od 20 V i 21 V kod korištenja klasičnog MIG postupka (uzorci 2

i 4), odnosno između 16 V i 19 V korištenjem MIG CMT uređaja (uzorci 5 i 6). Za izradu uzoraka 4 i 5 (AlMg4,5 Mn legura) koristila se manja brzina zavarivanja koja je omogućila brže taloženje dodatnog materijala i nastajanje samog zida. Također, veća struja korištena za izradu uzoraka 2 i 6 (AlMg5) omogućuje veći učinak taljenja što je dovelo do šireg zida. Prekomjerno povećanje struje zavarivanja može dovesti do prskanja luka tijekom zavarivanja. Također, valja spomenuti i napon zavarivanja koji valja optimalno odrediti uz odabranu struju zavarivanja. Niži napon daje uzak i ispupčen zavar, a viši napon daje širi i niži zavar [45]. U tablici 7 prikazani su prosječni parametri zavarivanja, struja, napon i unesena toplina kao i geometrijske veličine zida.

Tablica 7 Parametri zavarivanja zidova [45]

Parametri pri zavarivanju									
	Postupak	Broj prolaza	Struja [A]	Napon [V]	Brzina [cm/min]	Protok plina [l/min]	Širina zida [mm]	Visina zida [mm]	Unesena toplina [kJ/cm]
Uzorak 2	MIG	48	156	21,6	110	21	8,8	50,1	1,124
Uzorak 4	MIG	45	122	19,4	95	21	7,8	50,1	1,384
Uzorak 5	MIG CMT	43	129	17	95	18	7,0	56,9	1,036
Uzorak 6	MIG CMT	58	156	18,5	110	18	8,1	66,7	1,179

5.2. Dodatni materijal

Za izradu uzoraka 2 i 6 korištena je žica AlMg5. Ova legura je namijenjena kao dodatni materijal s maksimalno 5 % magnezija. Prema EN ISO normi ima brojčanu oznaku ER 5356. Odlična zavarljivost i dobra mehanička svojstva u kombinaciji s vrlo dobrom korozijskom otpornošću tipična su svojstva ove legure. U zavarima s ovom legurom nema poroznosti zbog specijalnog procesa skidanja površinskog sloja (peeling) prilikom proizvodnje. Ova je legura jedna od najčešće korištenih pri zavarivanju aluminija serije 5. U tablicama 8 i 9 prikazan je

kemijski sastav ove legure i mehanička svojstva. Proizvođač preporučuje za žicu promjera 1,2 mm koja se koristila, struju zavarivanja između 140 i 260 A, dok je napon između 20 i 29 V [46].

Tablica 8 Kemijski sastav legure ER 5356 [46]

AlMg5; ER 5356											
	Be	Mn	Si	Cr	Fe	Cu	Al	Mg	Zn	Ti	ostali
[%]	0,0008	0,05-2	0,2	0,05-0,2	0,4	0,1	ostatak	4,5-5,5	0,1	0,06-0,12	0,15

Tablica 9 Mehanička svojstva legure ER 5356 [46]

AlMg5; ER 5356			
$R_{p0,2}$ [N/mm^2]	Rm [N/mm^2]	A_s [%]	Temp. tališta [°C]
115-140	275-315	25-35	562-633

Za izradu uzoraka 4 i 5 korištena je žica od legure AlMg4,5Mn koja ima prema EN ISO brojčanu oznaku ER 5183 također promjera 1,2 mm. Ovu leguru također odlikuju dobra mehanička svojstva, odlična korozijska postojanost osobito u morskoj vodi kao i odlična zavarljivost. Pogodna je za automatsko i poluautomatsko zavarivanje, a često se koristi u automobilskoj i željezničkoj industriji te u brodogradnji. Preporučeni parametri zavarivanja za promjer 1,2 mm su 140-260 A te 20-29 V [46]. Kemijski sastav i mehanička svojstva legure prikazani su u tablicama 10 i 11.

Tablica 10 Kemijski sastav legure ER 5183 [46]

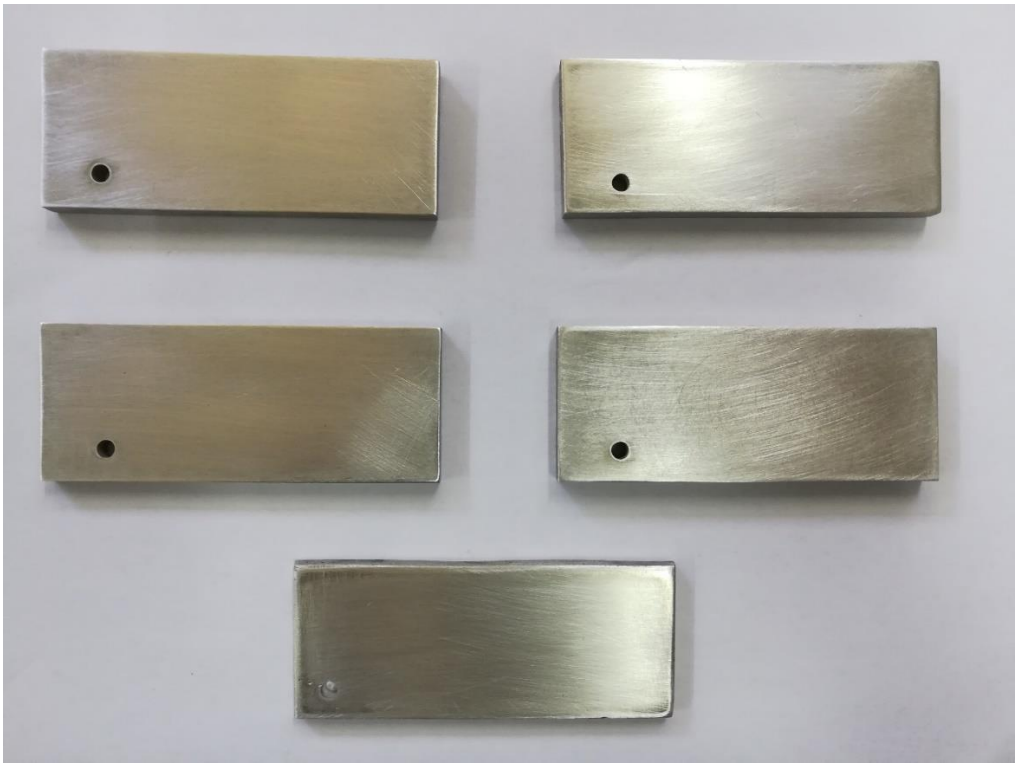
AlMg4,5Mn; ER 5183											
	Be	Mn	Si	Cr	Fe	Cu	Al	Mg	Zn	Ti	ostali
[%]	<0,0005	0,5-1	<0,2	0,05-0,25	<0,4	<0,1	ostatak	4,3-5,2	<0,25	0,15	<0,15

Tablica 11 Mehanička svojstva legure ER 5183 [46]

AlMg5; ER 5356				
$R_{p0,2}$ [N/mm^2]	Rm [N/mm^2]	A_s [%]	Udarni rad loma pri 20 °C [J]	Temp. tališta [°C]
125-145	275-325	>16	30	565-638

5.3. Priprema uzorka za provedbu ispitivanja

Nakon završetka procesa dobivanja zida, on je tračnom pilom odrezan od podloge to jest deblje aluminijske ploče. Zatim su odrezani rubovi zidova kako bi dobili što ravnomjerniju geometriju s jednakim uvjetima izrade. Uzorci su zatim tračnom pilom izrezani na ≈90 mm dužine. Jedna bočna strana uzorka je ostala neobrađena, a druga strana je glodana kako bi se dobila ravna glatka ploha, što će kasnije poslužiti za usporedbu u ovisnosti o stanju obrađenosti površine. Za uzorke koji će se ispitivati dodan je i uzorak 1 od legure 5083 koja je po kemijskom sastavu vrlo slična dodatnom materijalu ER 5183, što će kasnije poslužiti za usporedbu. Uzorci spremni za ispitivanja prikazani su na slici 29.



Slika 29 Uzorci zida pripremljeni za ispitivanja

5.4. Analiza kemijskog sastava

Analiza kemijskog sastava povedena je pomoću uređaja XRF analizator proizvođača Innov - X Systems u Laboratoriju za zaštitu materijala (slika 30). Rendgenska fluorescentna spektrometrija je nedestruktivna analitička tehnika koja se koristi za identifikaciju i određivanje masene koncentracije kemijskih elemenata u čvrstim, praškastim i tekućim uzorcima. XRF spektrometar mjeri individualnu komponentu valne duljine fluorescentnih emisija uzorka ozračenog rendgenskim zrakama [47].

Slika 30 Prikaz XRF analizatora za ispitivanje kemijskog sastava

U usporednim tablicama 12 i 13 prikazani su normirani udjeli kemijskih elemenata dodatnih materijala te oni izmjereni na obrađenim i neobrađenim stranama uzoraka.

Tablica 12 Usporedba udjela kemijskih elemenata u uzorcima 2 i 6

Udio kemijskog elementa [%]					
Element	ER 5356 [46]	Uzorak 2		Uzorak 6	
		Obrađeno	Neobrađeno	Obrađeno	Neobrađeno
Mn	0,05-2,0	0,17	0,18	0,2	0,2
Si	0,2	0,29	1,03	0,28	1,21
Cr	0,05-0,2	0,09	0,09	0,06	0,09
Fe	0,4	0,14	0,17	0,15	0,14
Cu	0,1	-	-	-	<0,01
Mg	4,5-5,5	5,67	12,42	5,4	13,50
Zn	0,1	0,01	0,02	0,012	0,018
Ti	0,06-0,12	<0,06	<0,06	<0,05	0,09
Pb	-	0,009	0,007	0,01	0,011

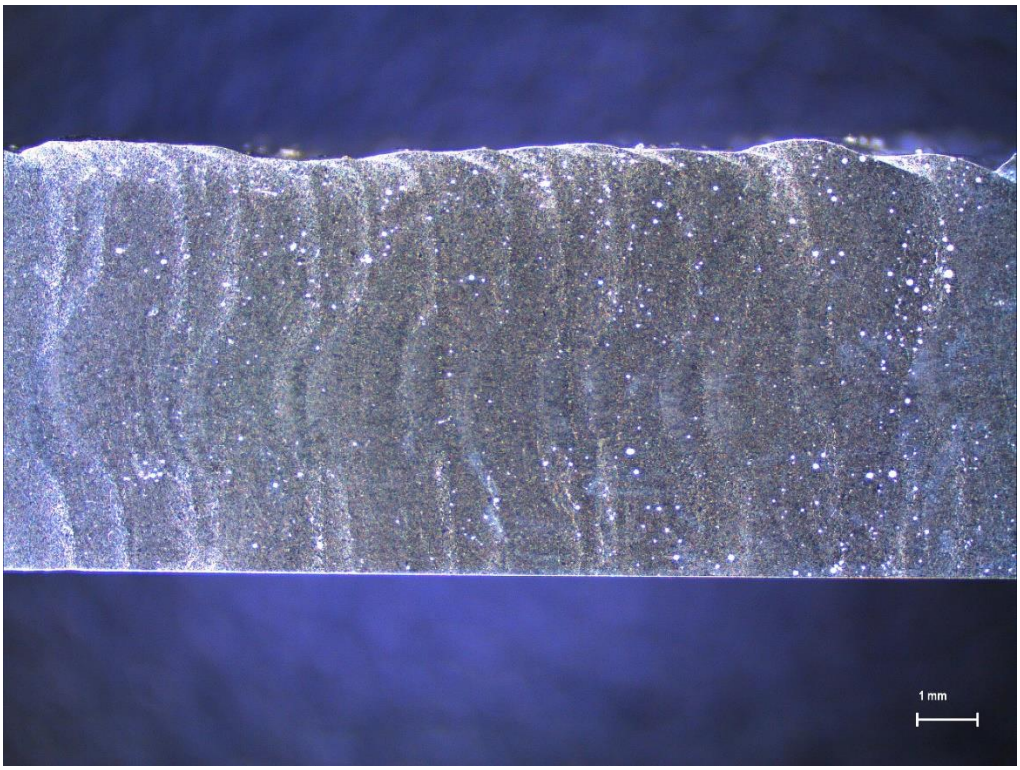
Tablica 13 Usporedba udjela kemijskih elemenata u uzorcima 4 i 5

Udio kemijskog elementa [%]						
Element	ER 5183 [46]	Uzorak 4		Uzorak 5		Uzorak 1 5083
		Obrađeno	Neobrađeno	Obrađeno	Neobrađeno	
Mn	0,5-1,0	0,61	0,66	0,58	0,66	0,4
Si	<0,2	0,25	0,6	0,26	0,63	0,41
Cr	0,05-0,25	0,06	0,06	0,06	0,07	0,042
Fe	<0,4	0,14	0,14	0,13	0,16	0,38
Cu	<0,1	<0,01	-	-	<0,01	0,021
Mg	4,3-5,2	4,93	12,38	5,04	12,27	4,35
Zn	<0,25	-	-	<0,01	0,01	0,051
Ti	0,15	<0,06	<0,06	<0,06	<0,06	-

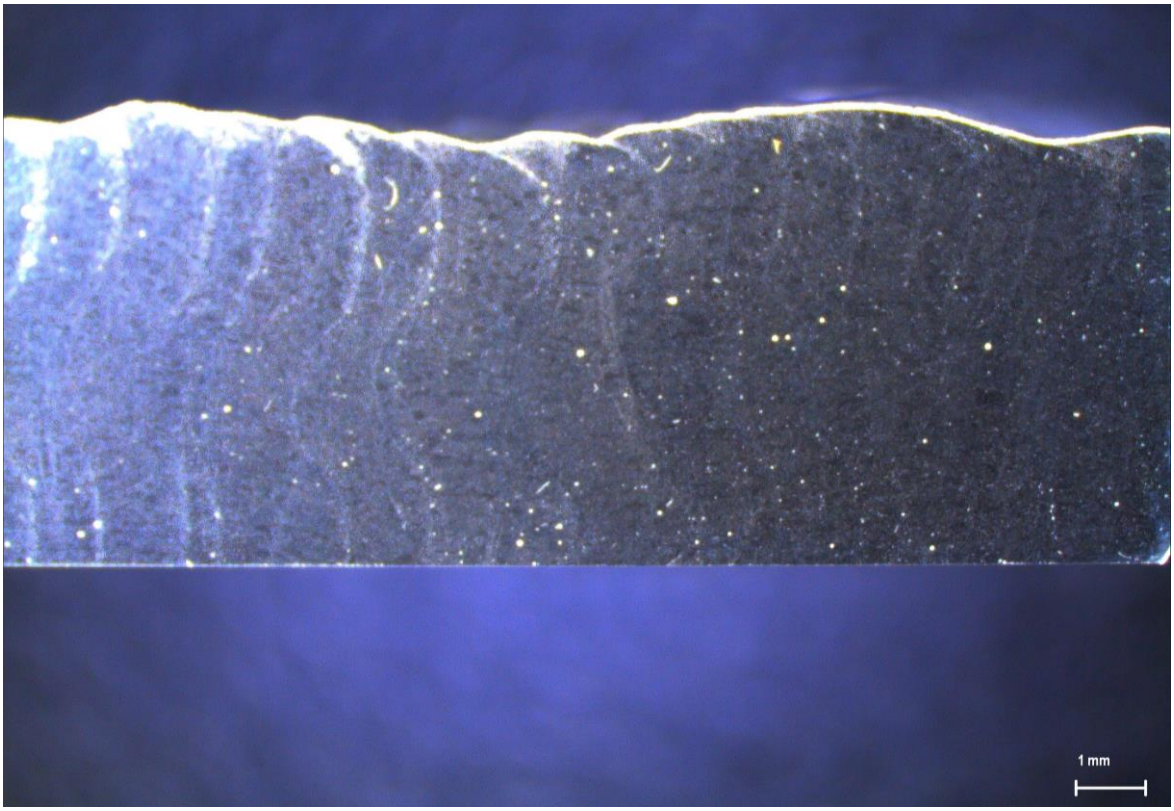
Analiza kemijskog sastava provedena je na svakom uzorku WAAM zida s obrađene i neobrađene strane, kao i na uzorku od legure 5083. Kemijski udjeli uzorka 4 i 5 izrađeni od dodatnog materijala ER 5183 odgovaraju leguri 5083. Rezultati pokazuju kako su udjeli magnezija i silicija približno dvostruko veći na neobrađenoj strani uzorka u odnosu na obrađene. Kod uzoraka 2 i 6 također je udio magnezija dvostruko veći na neobrađeni strani, dok je udio silicija približno tri puta viši na neobrađenoj strani uzorka. Razlog tome leži u načinima i brzinama skrućivanja i solidifikacije različitih kemijskih elemenata. Ova pojava ne bi trebala predstavljati problem zato što se kod WAAM postupka uglavnom pristupa naknadnoj obradi kako bi se dobila glatka površina homogene strukture. Ostali elementi uglavnom imaju iste udjele na obrađenoj i neobrađenoj površini.

5.5. Analiza makrostrukture

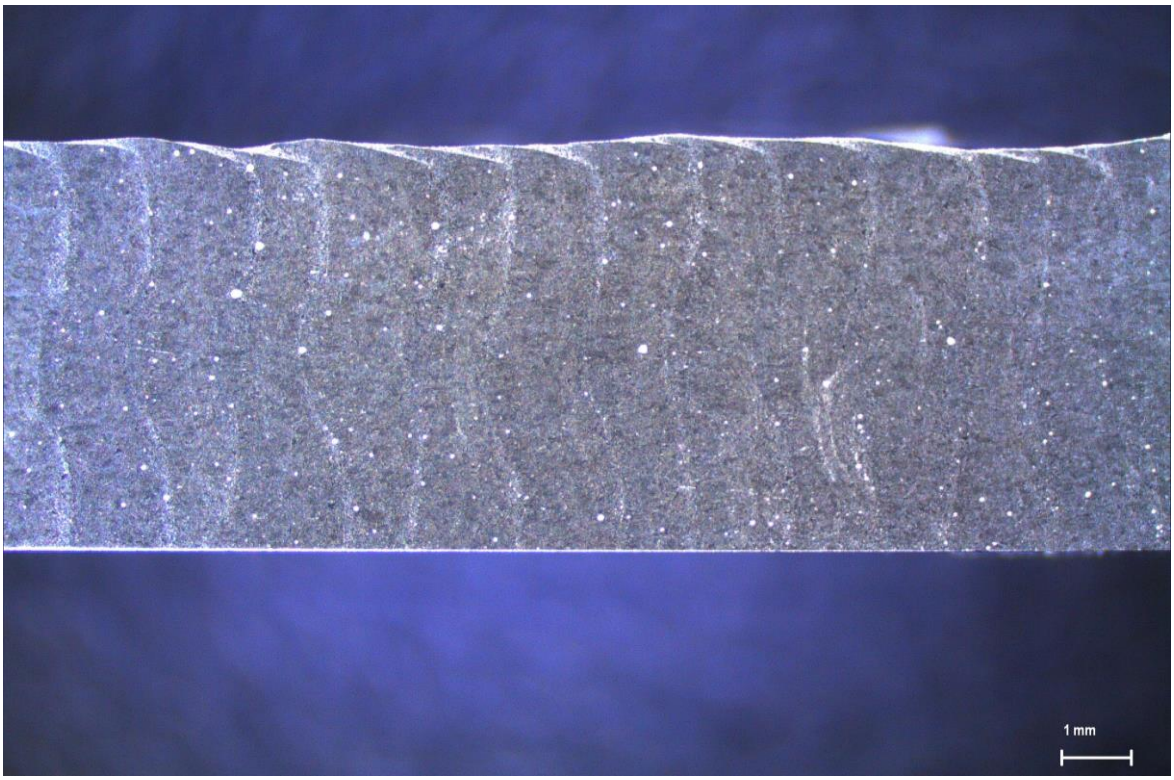
Analiza makrostrukture provedena je u Laboratoriju za zaštitu materijala na stereomikroskopu Leica MZ6. Mikroskop je pomoću software-a Leica Application Suit, koji omogućava izradu i obradu slika, spojen na računalo. Na slikama 31 - 35 prikazani su presjeci WAAM zidova u kojima su vidljivi slojevi zasebno.



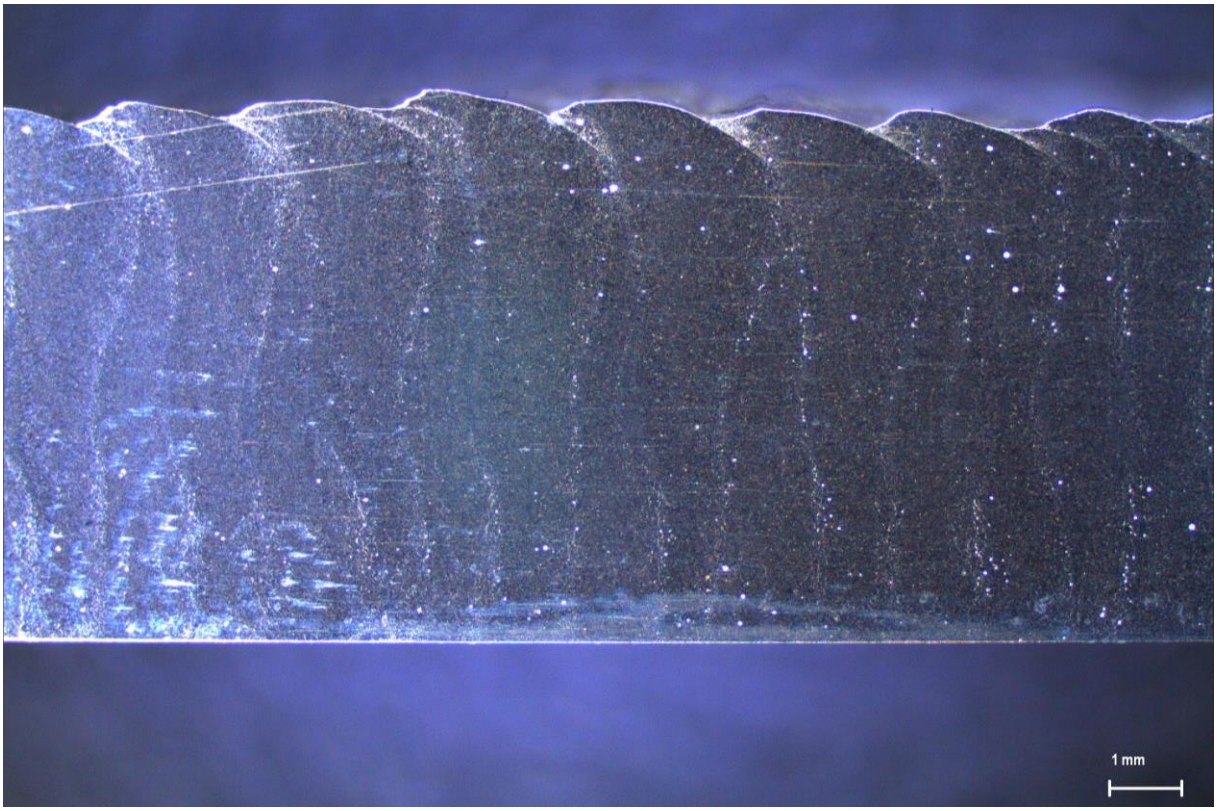
Slika 31 Presjek zida uzorka 2 (ER 5356)



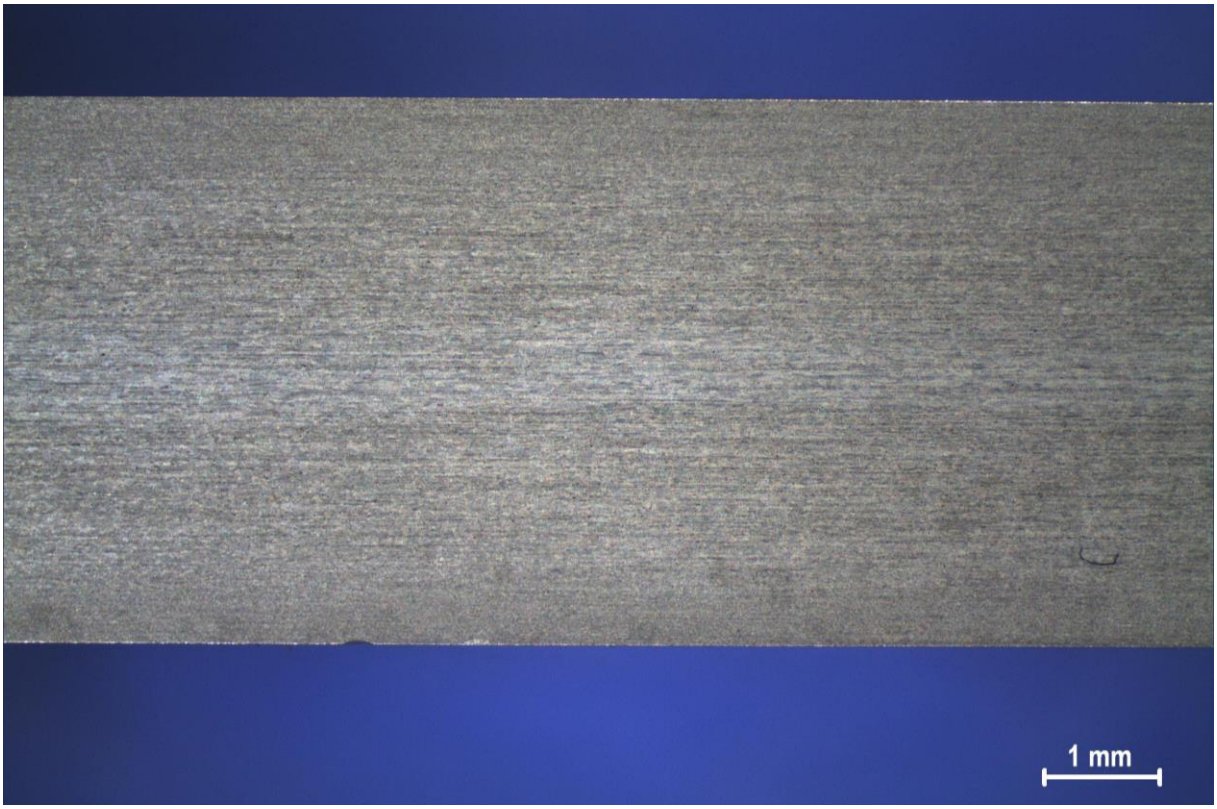
Slika 32 Presjek zida uzorka 4 (ER 5183)



Slika 33 Presjek zida uzorka 5 (ER 5183)



Slika 34 Presjek zida uzorka 6 (ER 5356)

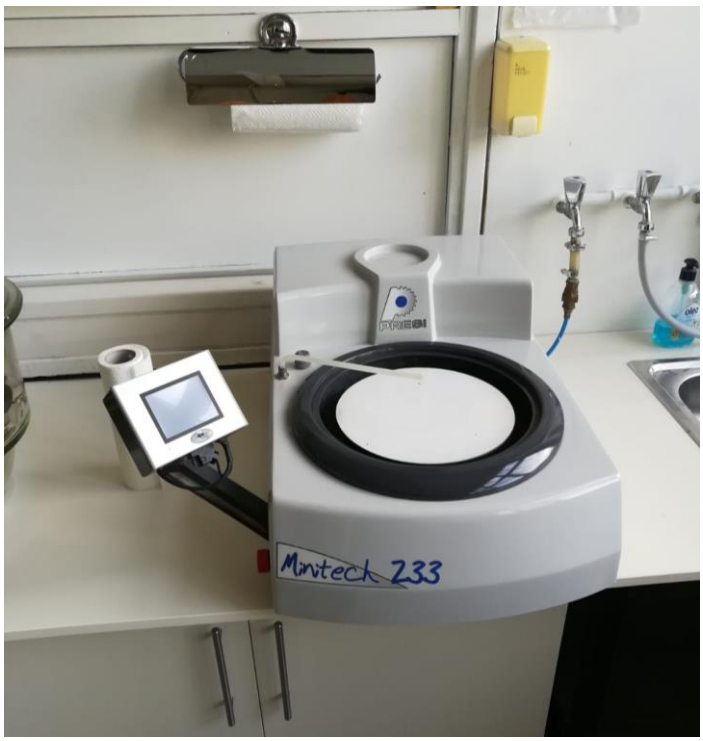


Slika 35 Presjek zida uzorka 1 (legura 5083)

Makroanalizom nisu uočene nepravilnosti u izradi, već samo nesavršenosti WAAM tehnologije u vidu nejednolike širine slojeva, ali ne u znatnoj mjeri. Jasno su uočljive granice između slojeva navarivanja. Primjetno je da su slojevi pravilniji na uzorcima 5 i 6 koji su izrađivani MIG CMT postupkom. Na svim makroizbruscima mogu se primijetiti točkice koje vjerojatno predstavljaju nečistoće i uključke prilikom zavarivanja. Slika 35 prikazuje makrostrukturu uzorka 1 koji nije izrađen WAAM tehnologijom, nego predstavlja osnovni materijal, koji ima bitno drukčiju makrostrukturu.

5.6. Analiza mikrostrukture

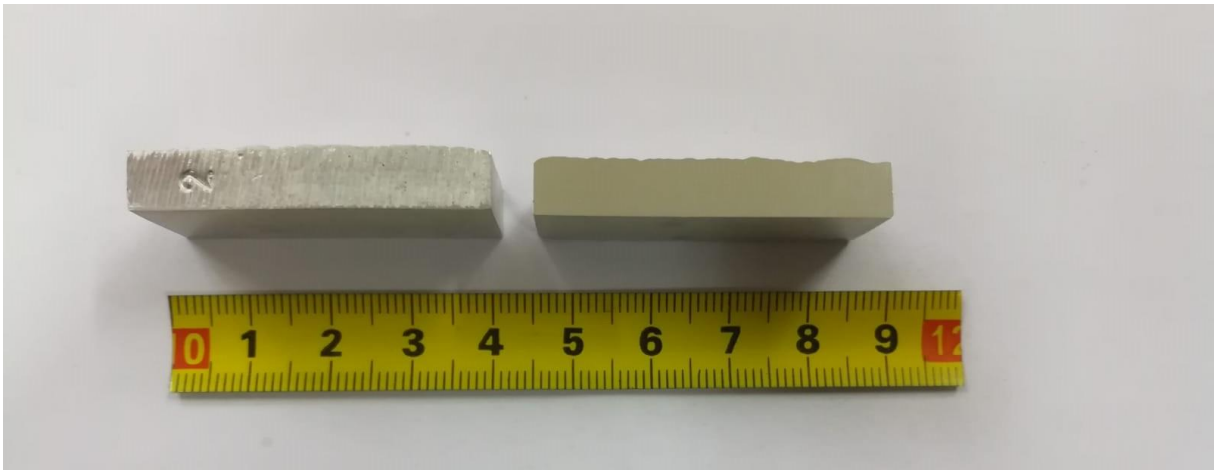
Analiza mikrostrukture provedena je u Laboratoriju za materijalografiju, gdje je i napravljena priprema uzoraka. Uzorci izrezani po dužini zida na ≈ 15 mm te brušeni na uređaju PREBI Minitech 233 (slika 36), na ploči koja se okreće brzinom 300 min^{-1}, brusnim papirima finoće redoslijedom P320, P500, P1000, P2400 te najfinijim P4000. U tijeku brušenja kao sredstvo za hlađenje i podmazivanje koristila se voda. Sila pritiska uzorka na brusnu ploču kao i trajanje obrade, reguliralo se ručno.



Slika 36 Uređaj za poliranje i brušenje

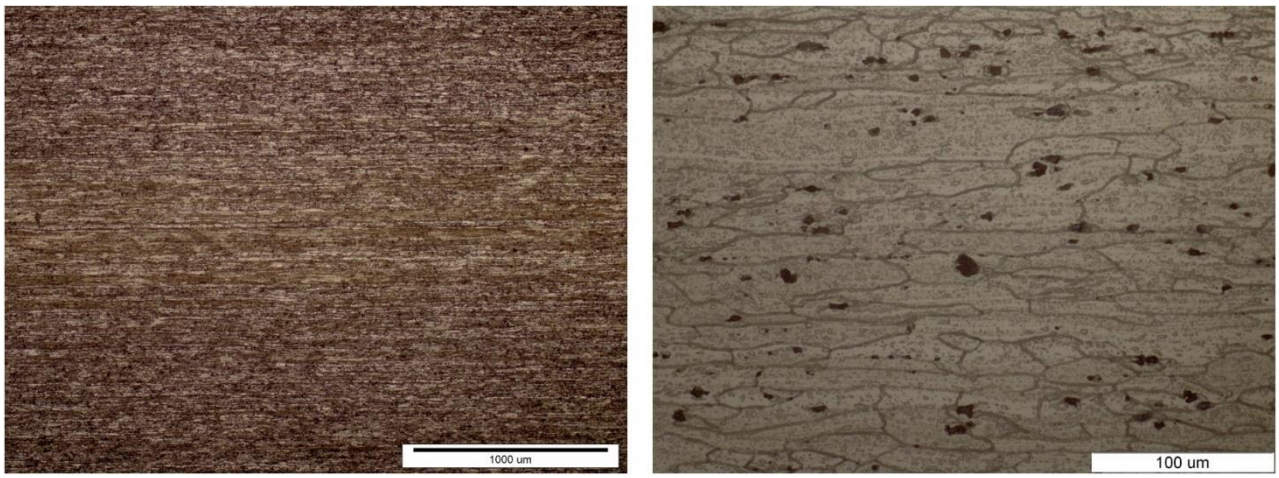
Nakon finog brušenja pristupa se poliranju koje se sastoji od dva koraka. Prvi korak je poliranje u trajanju od dvije minute sa dijamantnom pastom veličine zrna do 3 μm, a drugi korak se provodi pomoću dijamantne paste veličine zrna 0,03 μm. U oba slučaja ploča na kojoj su uzorci okreće se brzinom 150 min^{-1}, a pasta se nanosi tkaninama. Naposljetku, uzorci se nagrizaju u Kellerovom reagensu koji je otopina dušične, klorovodične i fluorovodične kiseline u trajanju od 10 s, zatim se ispiraju i osušuju. Za analizu je korišten svjetlosni mikroskop Olympus GX51. Prikaz postupka i uzorka za analizu vidi se na slici 37 i 38.

Slika 37 Svjetlosni mikroskop Olympus GX51, Laboratorij za materijalografiju, FSB

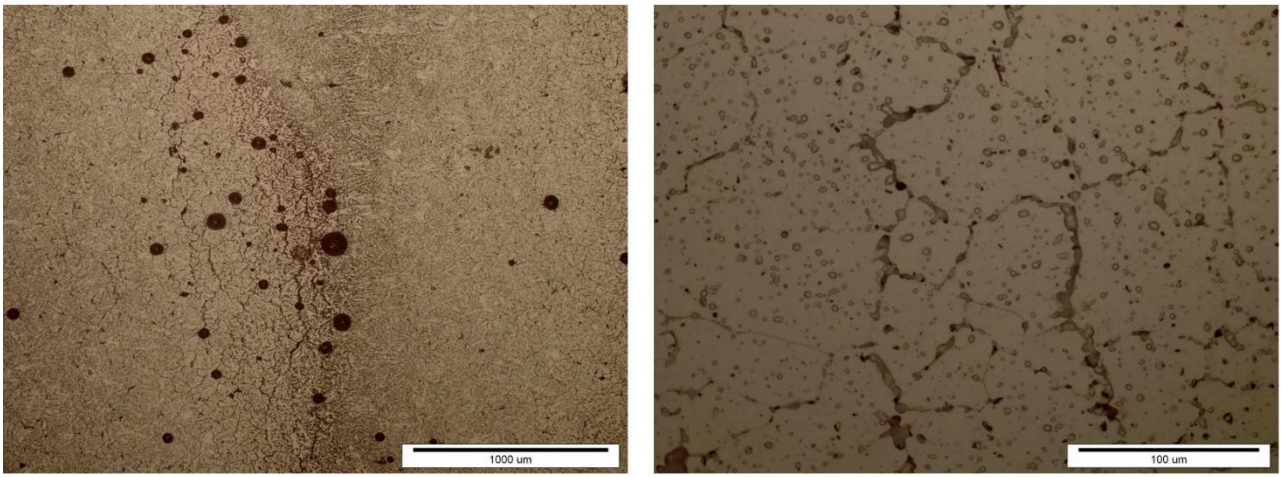


Slika 38 Uzorak prije i poslije obrade

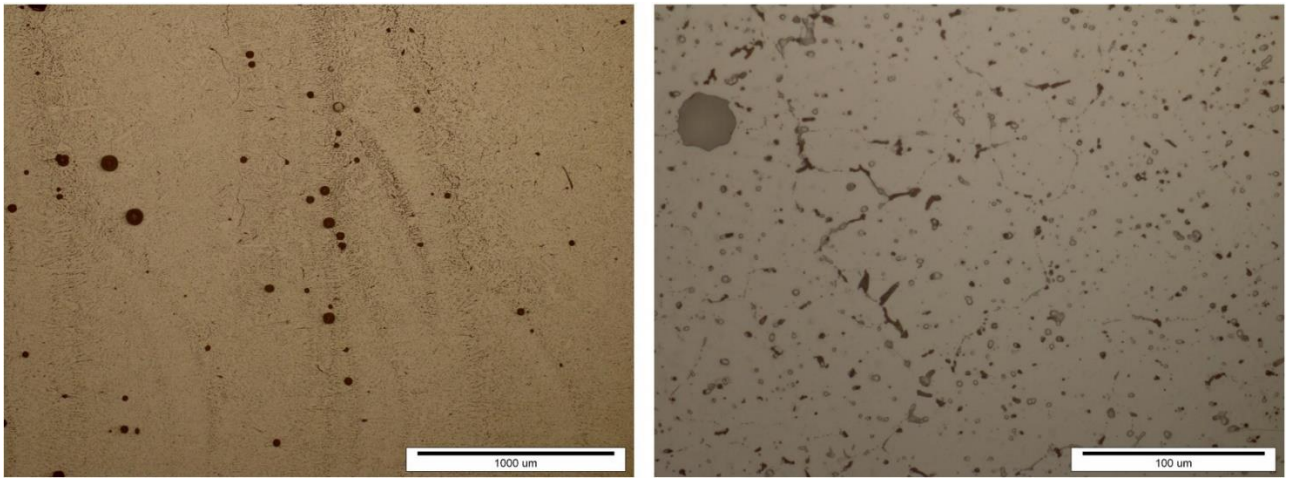
Slike od 39 do 43 prikazuju mikrostrukturu nagriženih uzoraka s različitim uvećanjima. Ono što je uočljivo, jest da je na uzorcima 2, 4, 5 i 6 koji su izrađeni WAAM tehnologijom došlo do pogrubljenja zrna u odnosu na uzorak 1, što je bilo i za očekivati zbog zavarivanja. Također, vidljive su kod manjeg povećanja, granice između nataloženih slojeva, kao i nepravilnosti koje se pojavljuju u tom prostoru, kao što su pore i mikropukotine, koje su u većem broju i većih dimenzija na uzorcima 2 i 4 koji su izrađivani klasičnim MIG, nego kod uzoraka 5 i 6 kod kojih je korišten MIG CMT postupak zavarivanja. Kada uspoređujemo aluminijske legure, vidljivo je da su kod legure ER 5356 (uzorci 2 i 6) zrna grublja, to jest većih veličina i jasnije uočljiva nego kod legure ER 5183 (uzorci 4 i 5).



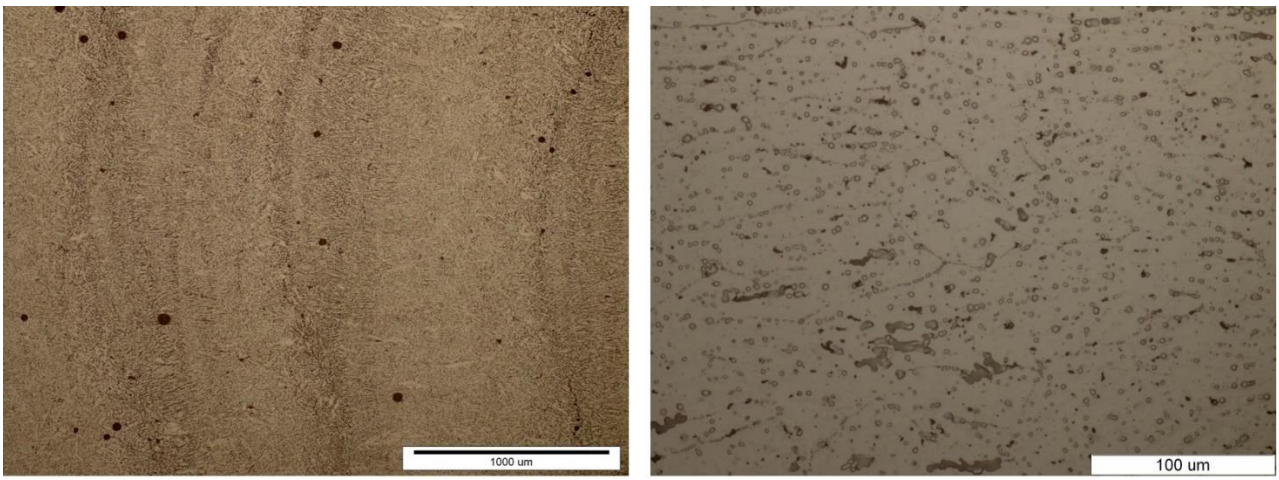
Slika 39 Mikrostruktura uzorka 1



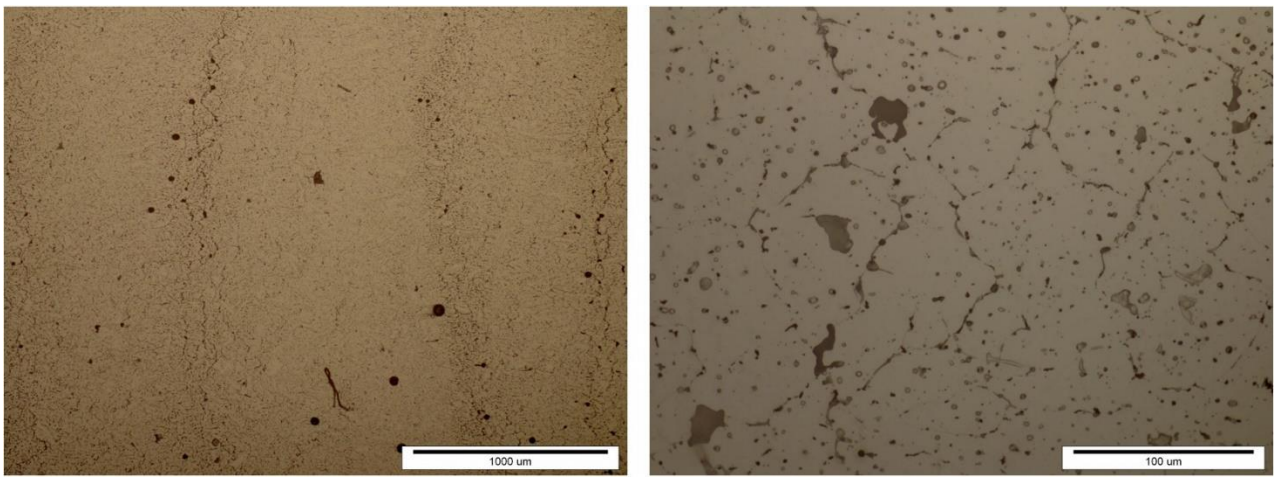
Slika 40 Mikrostruktura uzorka 2



Slika 41 Mikrostruktura uzorka 4



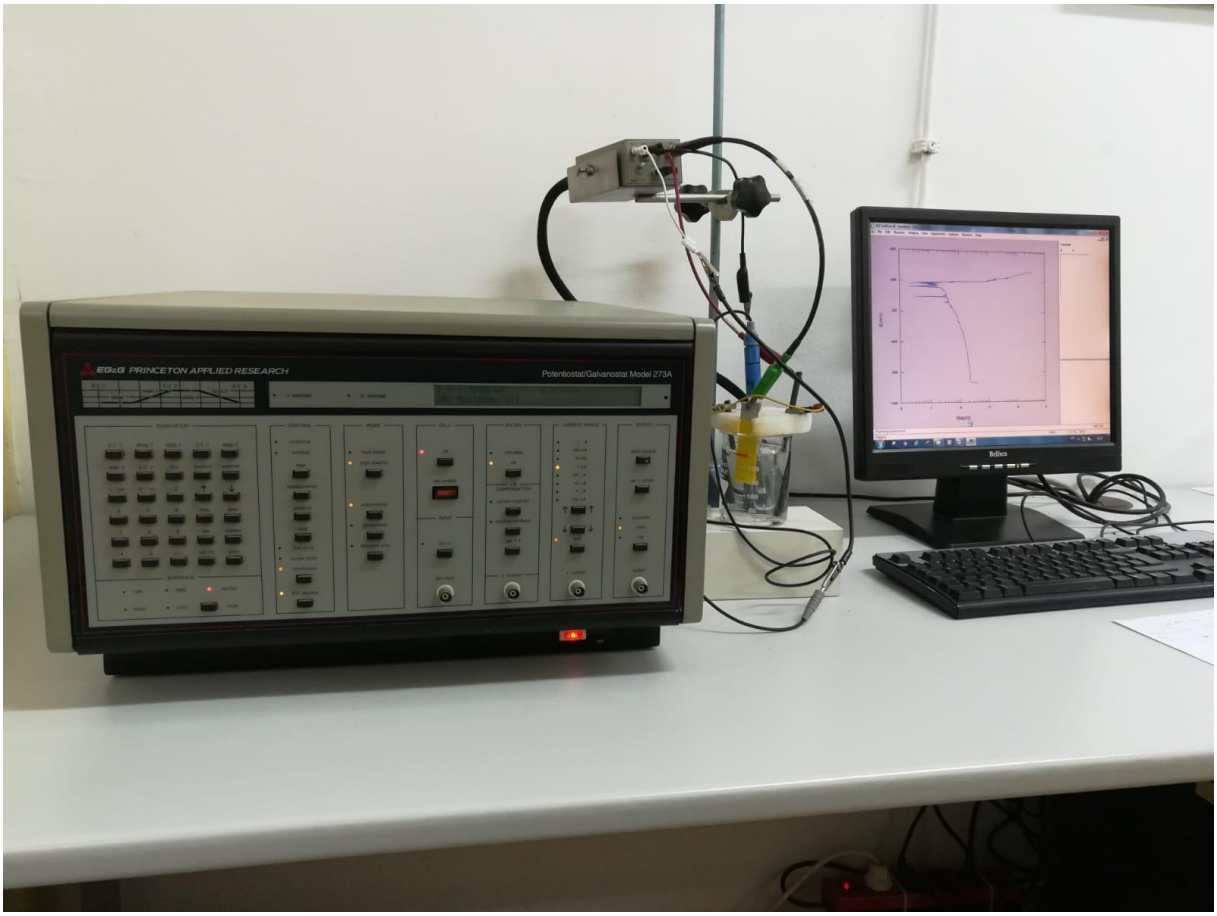
Slika 42 Mikrostruktura uzorka 5



Slika 43 Mikrostruktura uzorka 6

5.7. Elektrokemijska ispitivanja

Elektrokemijska ispitivanja provedena su u Laboratoriju za zaštitu materijala na uređaju Potenciostat/Galvanostat model 273A proizvođača EG&G, dok su grafički i analitički rezultati dobiveni pomoću programa SoftCorr III (slika 44).



Slika 44 Potenciostat /Galvanostat model 273 A, Laboratorij za zaštitu materijala, FSB

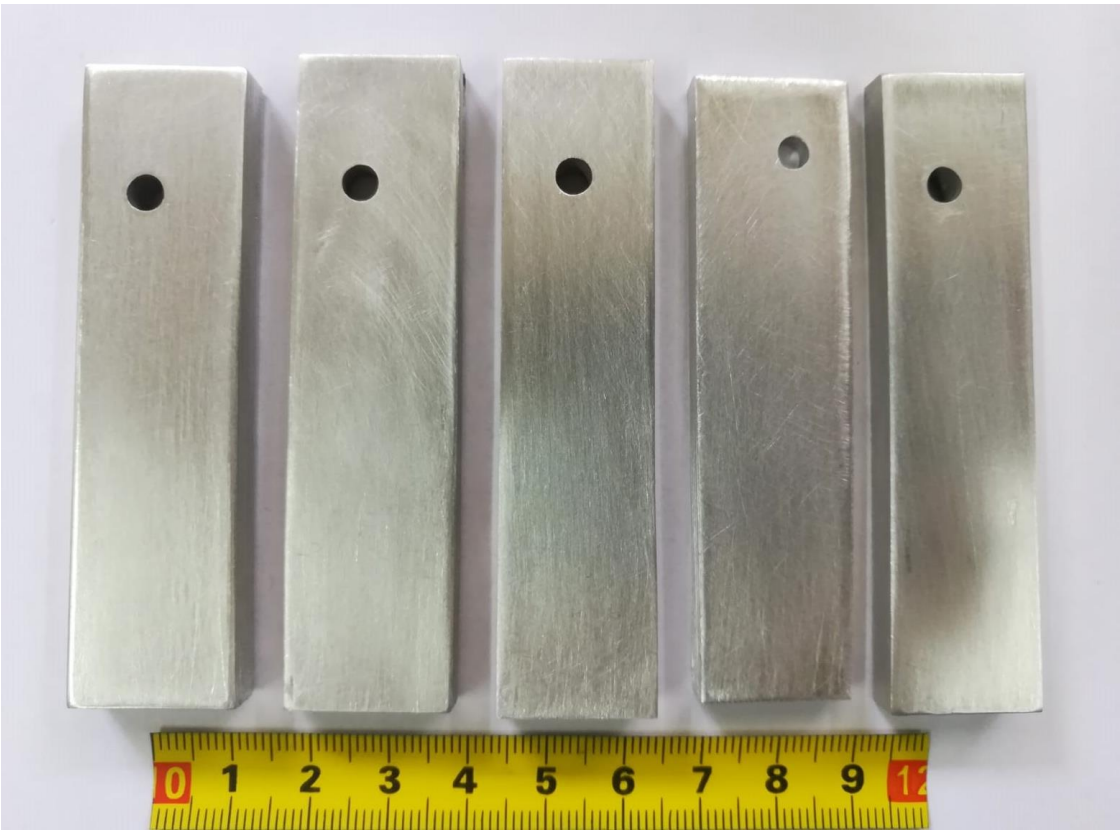
Elektrokemijska priroda procesa korozije omogućuje primjenu raznih elektrokemijskih mjernih tehnika za određivanje intenziteta korozije. Razlikuju se tehnike [48]:

- s istosmjernom strujom (DC – tehnike, engl. direct current)
- s izmjeničnom strujom (AC – tehnike, engl. alternating current).

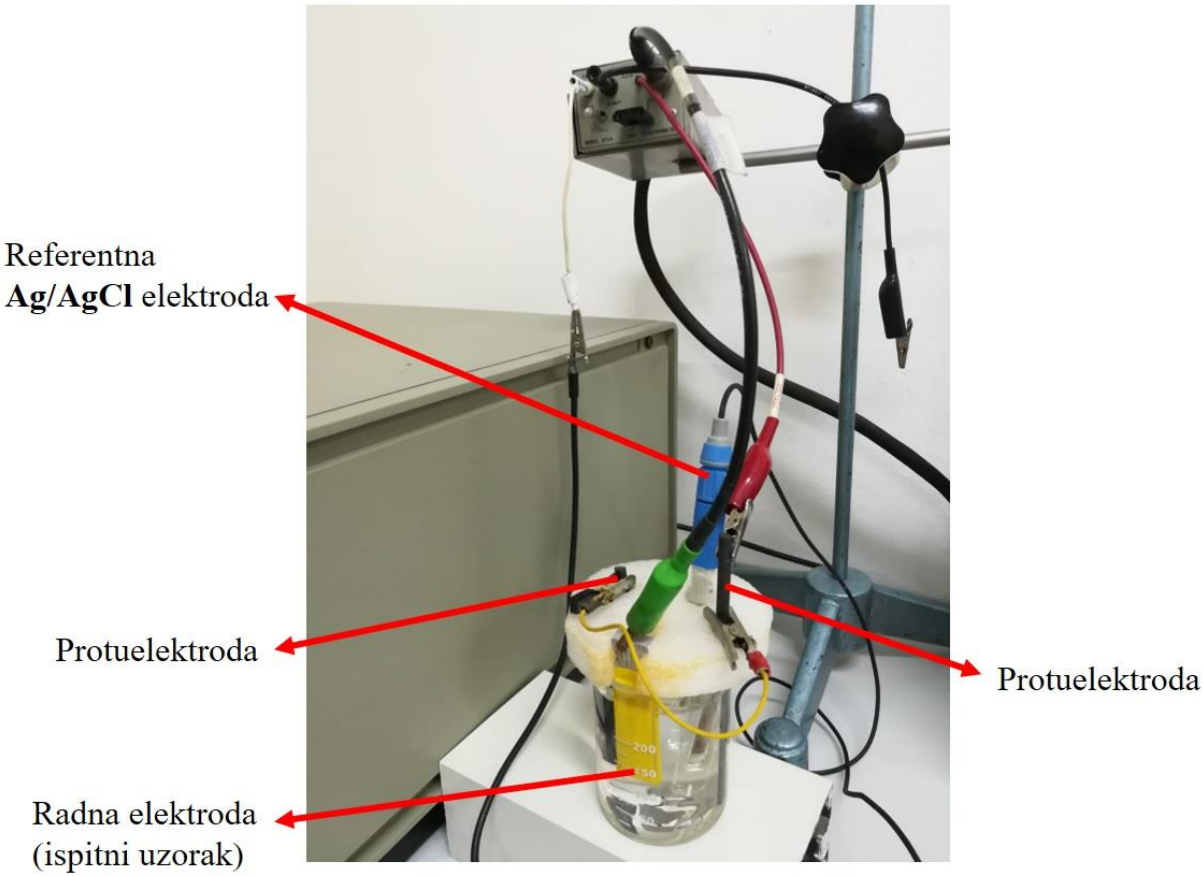
Za elektrokemijsko ispitivanje procesa korozije korištena je DC tehnika te je korištena polarizacijska metoda mjerenja – potenciostatička polarizacija. Potenciostatska polarizacija se provodi posebnim uređajem – potenciostatom, pomoću kojega se na mjernoj elektrodi uspostavlja određeni potencijal, a mjeri se struja odziva sustava. Cilj mjerenja je snimanje krivulja polarizacije struja-napon. Na temelju anodnih i katodnih krivulja dobiva se slika o korozijskom ponašanju određenog materijala u određenom mediju. Elektrokemijska mjerenja provode se u elektrokemijskoj ćeliji koja se sastoji od 3 elektrode: radne (ispitivani metal/uzorak), referentne i pomoćne elektrode. Elektrode se spajaju na potenciostat. Slika 46 prikazuje uobičajenu elektrokemijsku ćeliju za korozijska ispitivanja [48].

Kao radne elektrode koristili su se uzorci fino brušeni s jedne strane, dimenzija 80 x 20 mm, dok je referentna elektroda bila Ag/AgCl. Kao ispitni medij korištenja je 3,5 % - tna otopina NaCl pri temperaturi od ≈ 20 °C. Elektrolitu je bila izložena površina od 1 cm^2 (slika 47).

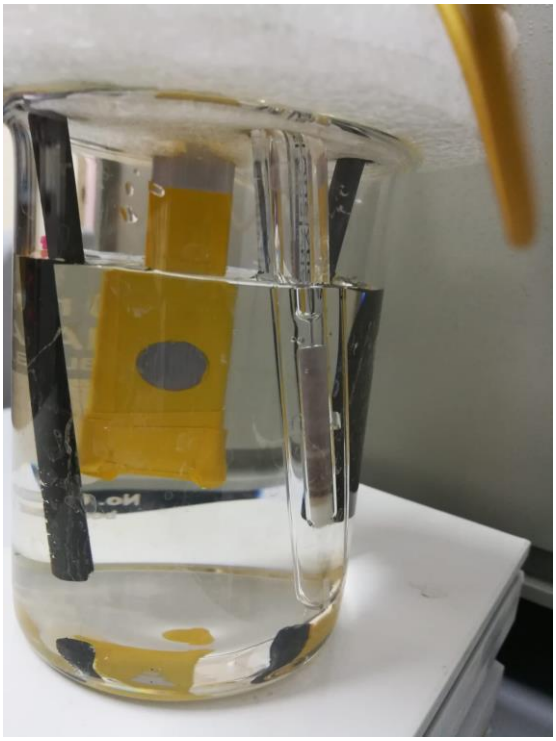
U strujnom krugu nalaze se i dvije protuelektrode (grafit) između kojih je simetrično postavljena radna elektroda. Na slici 45 prikazani su uzorci zida pripremljeni za elektrokemijska ispitivanja.



Slika 45 Uzorci pripremljeni za provedbu elektrokemijskih ispitivanja



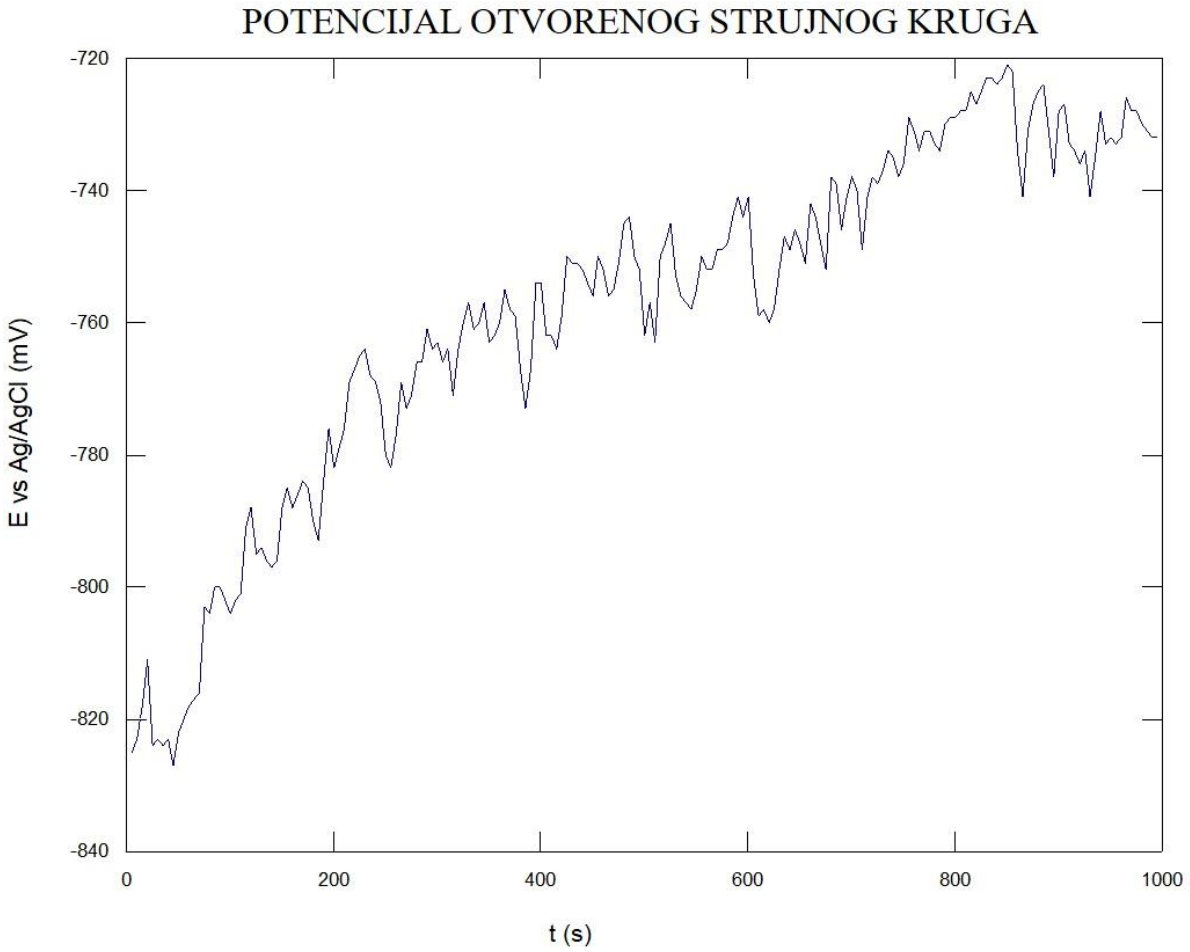
Slika 46 Prikaz elektrokemijske ćelije



Slika 47 Ispitna površina od 1 cm^2

5.7.1. Potencijal otvorenog strujnog kruga E_{ok}

Prije početka polarizacijskog mjerenja potrebno je da se sustav metal-elektrolit stabilizira. To znači da se nakon uranjanja u elektrolit, električni krug između radne i protuelektrode pusti otvorenim, a razlika potencijala između referentne i radne elektrode se prati kao funkcija vremena u trajanju od 1000 s. Nakon određenog vremena, uspostavlja se približno stacionarno stanje na nekoj vrijednosti potencijala, koji je jednak potencijalu otvorenog strujnog kruga E_{ok} ili korozijskom potencijalu E_{kor}. Na površini metala koji je uronjen u elektrolit uspostavlja se stacionarno stanje, anodna struja otapanja metala i katodna struja redukcije su istog iznosa, ali suprotnog smjera ($I_a = I_k = I_{kor}$). Porast potencijala ukazuje na tendenciju stvaranja pasivnih slojeva. Ispitivanja su provedena na 4 uzorka zida i jednom uzorku osnovnog materijala. Na slici 48 prikazani su rezultati ispitivanja potencijala otvorenog strujnog kruga uzorka 1, dok su u tablici 14 prikazani rezultati ostalih uzoraka.



Slika 48 Potencijal otvorenog strujnog kruga E_{ok} uzorka 1

Tablica 14 Rezultati određivanja E_{ok}

Potencijal otvorenog strujnog kruga E_{ok}	
Broj uzorka	Očitana vrijednost [mV]
Uzorak 1 (5083)	-732
Uzorak 2	-740
Uzorak 4	-670
Uzorak 5	-690
Uzorak 6	-760

Rezultati pokazuju negativnu vrijednost E_{ok}, što pokazuje sklonost koroziji u zadanom elektrolitu.

5.7.2. Određivanje polarizacijskog otpora R_p

Metoda linearne polarizacije zasniva se na potenciodinamičkoj polarizaciji što znači da se polarizira u užem području potencijala u odnosu na potencijal otvorenog kruga (± 0,02 V) i to određenom brzinom polarizacije od 0,166 mV/s. Princip određivanja polarizacijskog otpora izvodi se snimanjem polarizacijske krivulje te se u blizini korozijskog potencijala, gdje je odnos struje i potencijala linearan, preko Ohmova zakona izračunava polarizacijski otpor R_p prema formuli:

$$Rp = \frac{S\ x\ \Delta E}{\Delta I}, \qquad (2)$$

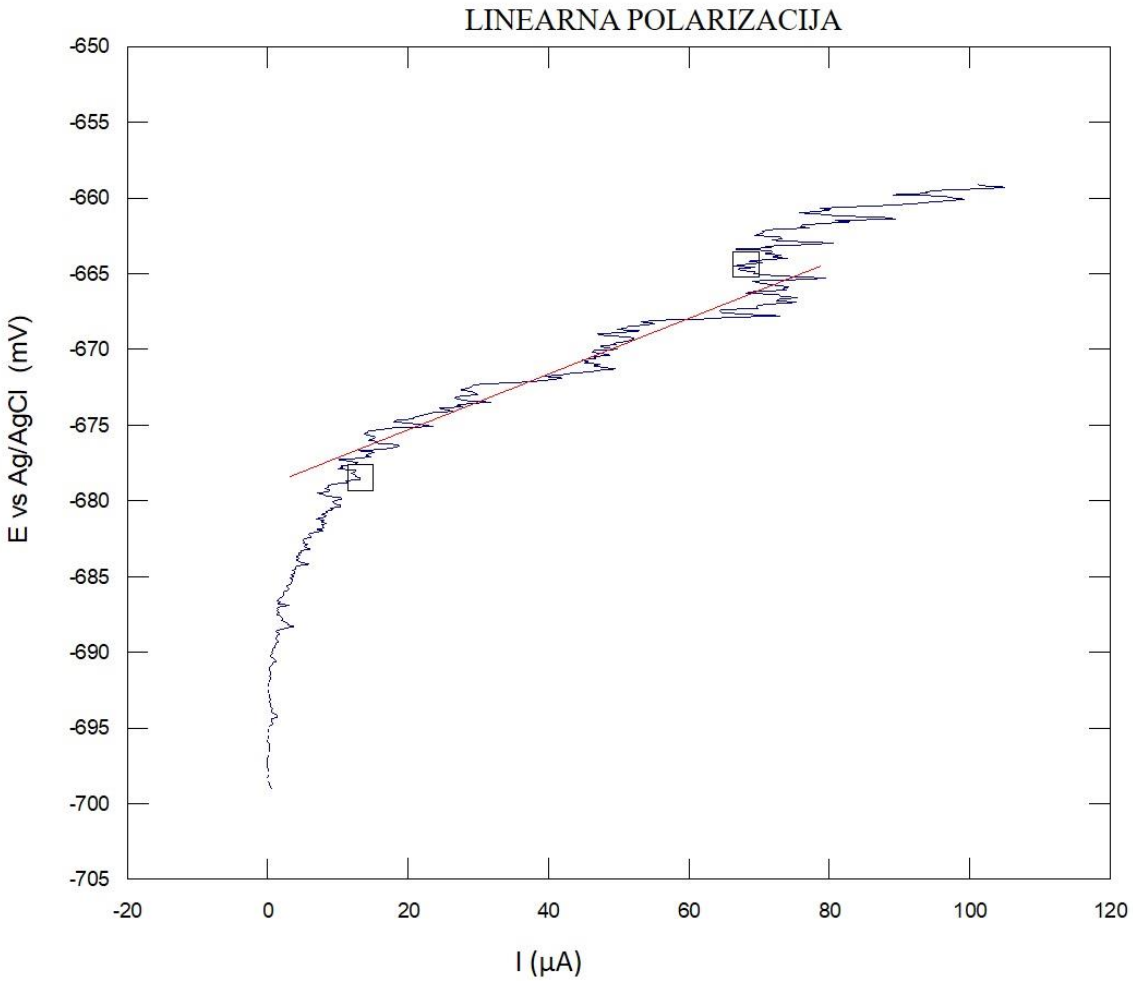
gdje je: R_p - polarizacijski otpor [kΩ cm^2]

S - površina radne elektrode [cm^2]

E - potencijal [mV]

I - jakost struje [A]

Polarizacijski otpor (R_p) definira se i kao otpor prolazu elektroaktivnih čestica iz jedne faze (ispitni materijal) u drugu (elektrolit) i obratno. Veće vrijednosti polarizacijskog otpora upućuju na veću otpornost materijala na medij u kojemu se nalazi. Slika 49 prikazuje rezultate linearne polarizacije uzorka 5.



Slika 49 Rezultati linearne polarizacije uzorka 5 (legura ER5183)

U tablici 15 prikazani su rezultati linearne polarizacije svih ispitanih uzoraka.

Tablica 15 Rezultati određivanja R_p

Linearna polarizacija	
Broj uzorka	Veličina R_p
Uzorak 1 (5083)	15,66 kΩ
Uzorak 2	4,25 kΩ
Uzorak 4	7,57 Ω
Uzorak 5	163 Ω
Uzorak 6	26 kΩ

Iz rezultata u tablici 15 vidljivo je da najveću otpornost koroziji u zadanom elektrolitu imaju uzorci 2 i 6 izrađeni od dodatnog materijala ER 5356. Također, vidljiva je i znatna razlika između uzorka 1 i uzoraka 4 i 5 koji su od istog materijala. Može se zaključiti da zavarivanjem ove legure (ER 5183) opada otpornost na koroziju.

5.7.3. Metoda Tafelove ekstrapolacije

Metoda Tafelove ekstrapolacije temelji se na Butler-Volmerovoj jednadžbi, temeljnoj jednadžbi elektrokemijske kinetike kojom je opisana ukupna struja koja prolazi kroz granicu faza na kojoj se odvijaju jedna anodna i jedna katodna reakcija, a koje nisu pod difuzijskom kontrolom [48]:

$$I = I_0 \left\{ exp\left[\frac{(1-\alpha)zF\eta}{RT}\right] - exp\left[\frac{-\alpha zF\eta}{RT}\right] \right\} \quad (3)$$

gdje je: I – gustoća struje [A/cm^2]

I_0 – gustoća struje izmjene [A/cm^2]

F – Faradayeva konstanta, F = 9,648·10^4 [C/mol]

R – opća plinska konstanta, R = 8,314 [J/Kmol]

η - prenapon, $\eta = E - E_0$ [mV]

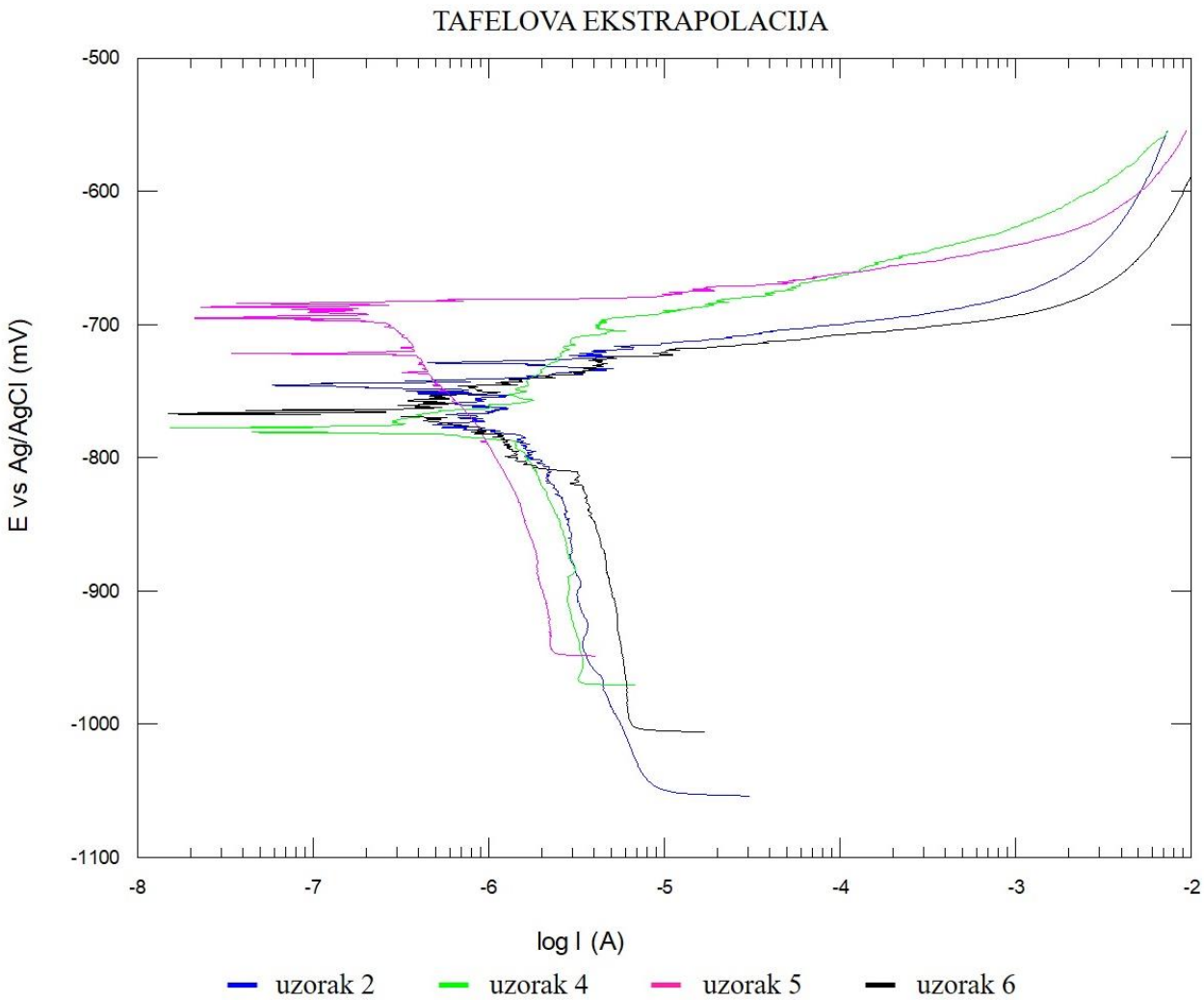
T – termodinamička temperatura [K]

z – broj elektrona

α – koeficijent prijenosa (može poprimiti vrijednost od 0 do 1)

Rezultati dobiveni anodnom i katodnom polarizacijom u širokom području potencijala od korozijskog potencijala ($E = E_{kor} \pm 250$ mV) prikazuju se grafički u polulogaritamskom obliku (E – log I). Ekstrapolacijom anodnih i katodnih Tafelovih pravaca u njihovom sjecištu određuju se vrijednosti gustoće korozijske struje I_{kor} i korozijskog potencijala E_{kor}.

Na slici 50 prikazani su rezultati Tafelove ekstrapolacije za ispitane uzorke 2, 4, 5 i 6.



Slika 50 Grafovi Tafelove ekstrapolacije za uzorke 2, 4, 5 i 6

U tablici 16 prikazani su rezultati Tafelove ekstrapolacije, a to su brzina korozije v_{kor}, gustoća struje I te nagibi anodnog i katodnog pravca β_A i β_K.

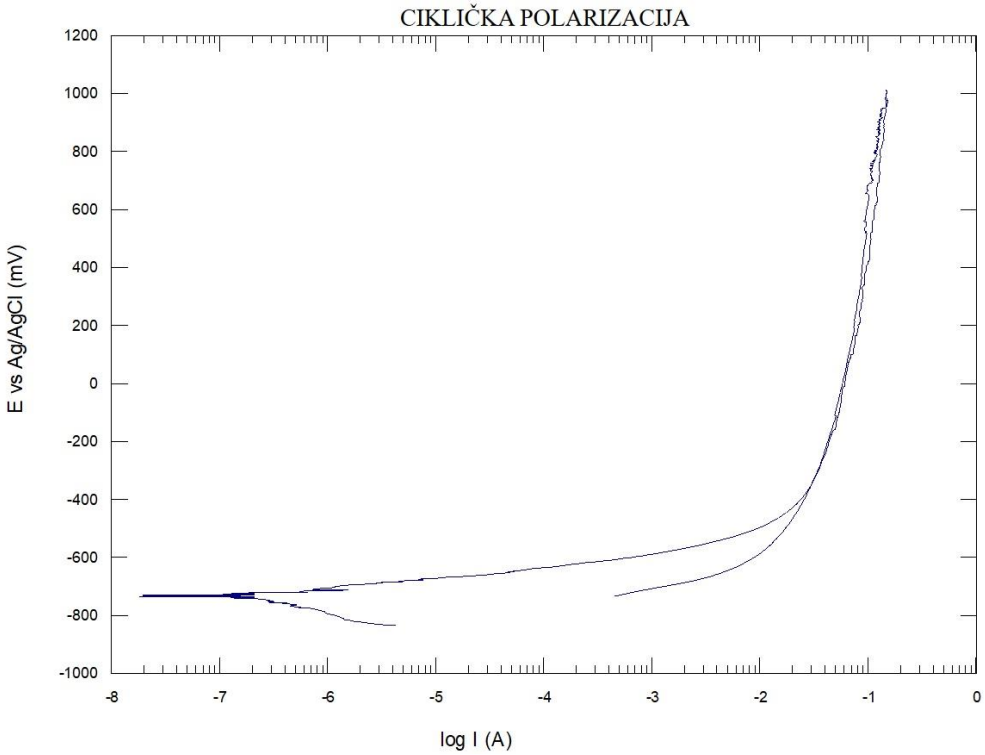
Tablica 16 Rezultati Tafelove ekstrapolacije

Tafelova ekstrapolacija					
Postupak	Broj uzorka	v_{kor} [mm/god]	I [nA]	β_A [V/dec]	β_K [V/dec]
-	Uzorak 1 (5083)	0,02	1839	0,015	0,87
MIG	Uzorak 2 (5356)	0,007	626	0,021	0,255
MIG	Uzorak 4 (5183)	0,012	1120	0,139	0,076
MIG CMT	Uzorak 5 (5183)	0,001	101	0,0086	0,087
MIG CMT	Uzorak 6 (5356)	0,004	371	0,032	0,068

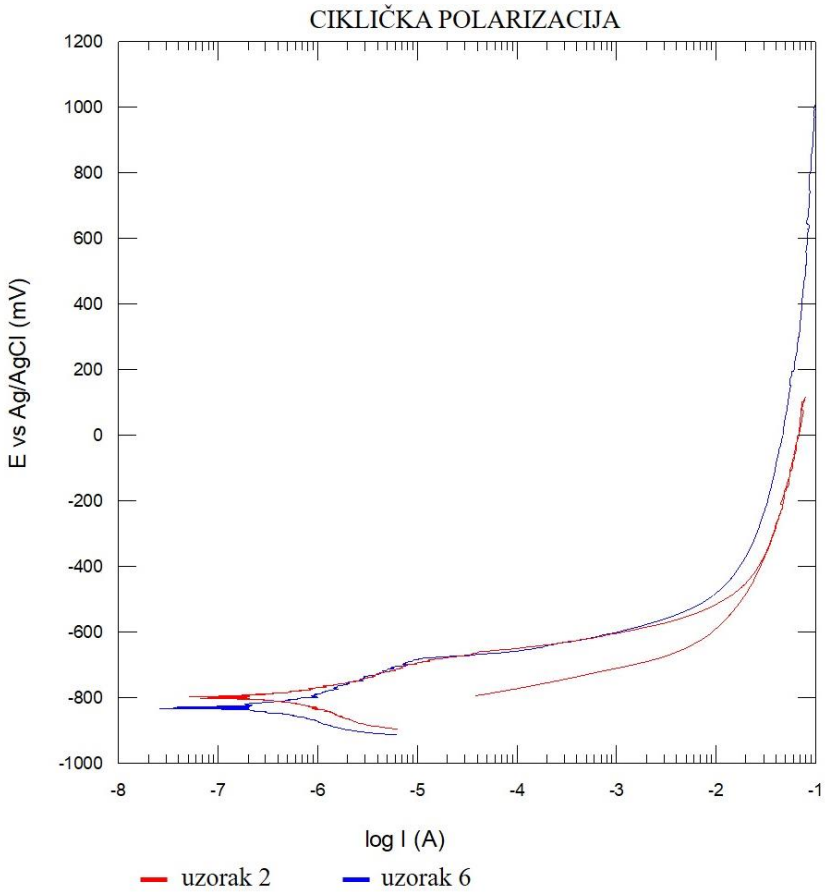
Najmanju brzinu korozije imaju uzorci 5 i 6. Svi uzorci dobiveni WAAM postupkom imaju manju brzinu korozije u odnosu na osnovni materijal 5083. Također, uočljiva je manja brzina korozije kod uzoraka izrađenih MIG CMT postupkom (uzorci 5 i 6) u usporedbi s uzorcima izrađenim MIG postupkom (uzorci 2 i 4), što se može dovesti u korelaciju s manjim unosom topline.

5.7.4. Ciklička polarizacija

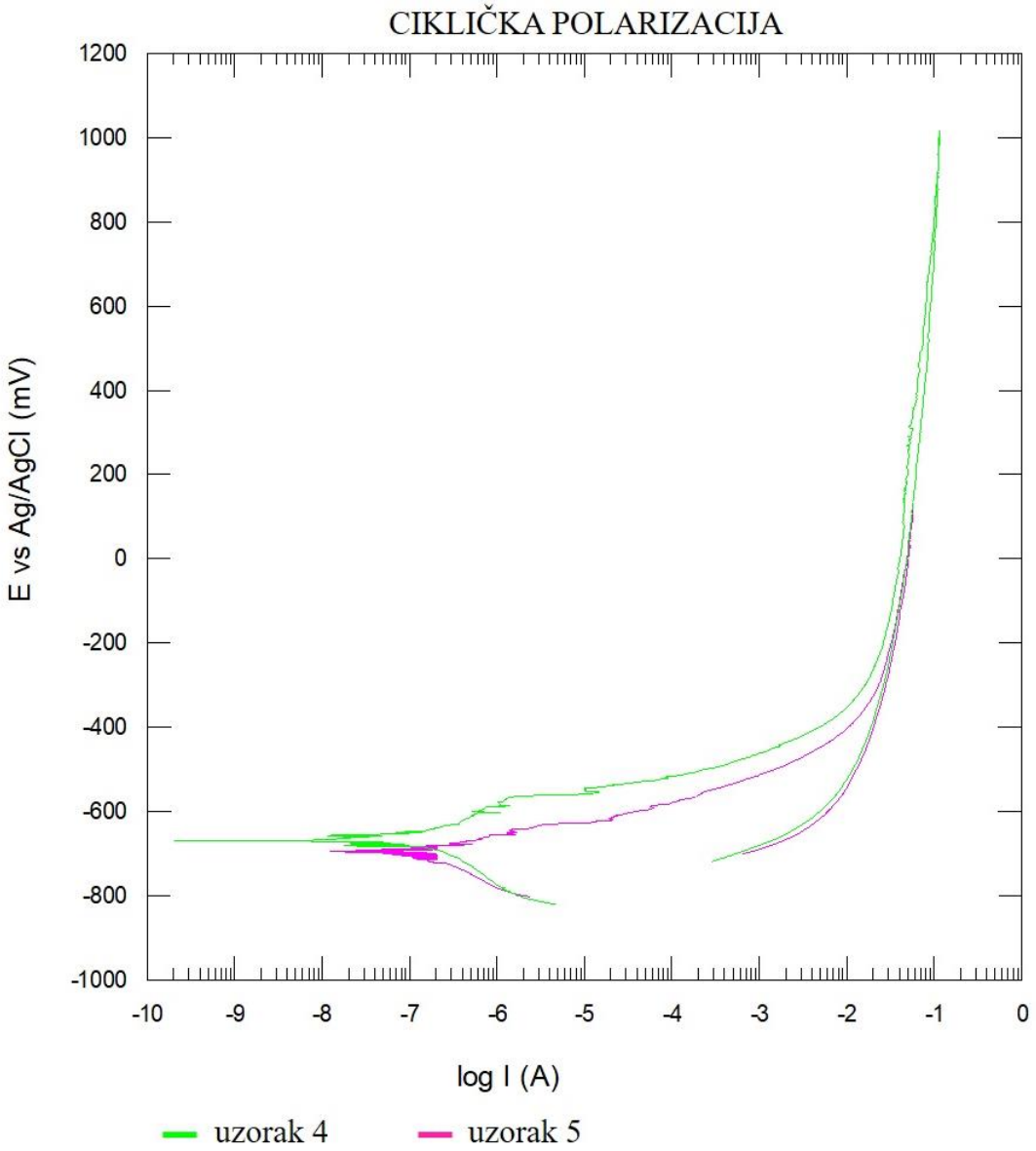
Ciklička polarizacija predstavlja dinamičku metodu elektrokemijskog ispitivanja kojom se određuje tendencija prema nastanku rupičaste korozije u određenom ispitnom mediju. Dijagram cikličke polarizacije, pored procjene sklonosti prema rupičastoj koroziji, može biti korišten i za procjenu sklonosti uzorka prema drugim vrstama lokalne korozije. Na primjer, poznato je da najveći broj metalnih materijala koji su skloni rupičastoj koroziji, istu sklonost pokazuju i prema koroziji u procjepu [49]. Rezultati cikličke polarizacije na uzorku 1 vidljivi su na slici 51, na uzorcima 2 i 6 na slici 52, dok su rezultati uzoraka 4 i 5 prikazani na slici 53.



Slika 51 Dijagram cikličke polarizacije uzorka 1 (5083)

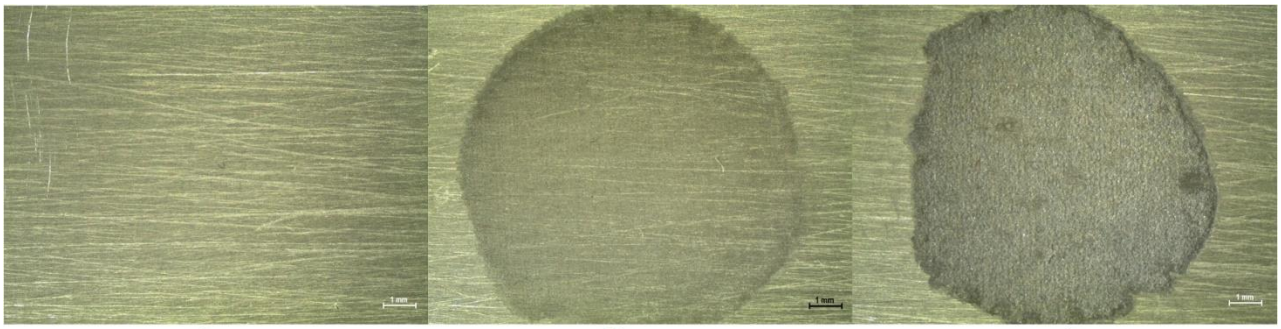


Slika 52 Dijagram cikličke polarizacije uzoraka 2 i 6 (ER 5356)



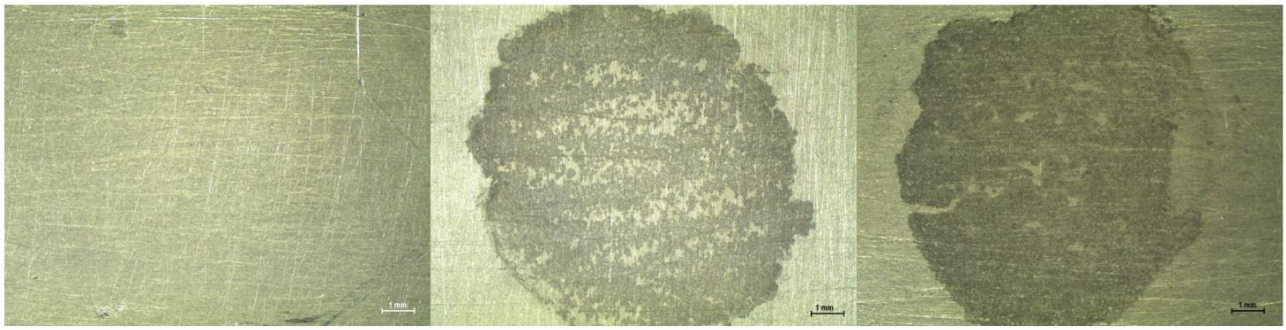
Slika 53 Dijagram cikličke polarizacije uzoraka 4 i 5 (ER 5183)

Krivulje svih grafova zatvaraju se ispod korozijskog potencijala pa se može pretpostaviti, da uzorci imaju sklonost pojavi opće i rupičaste korozije. Površina ispod krivulje histereze za uzorak 4 je veća u odnosu na uzorak 5, što ukazuje na veću sklonost uzorka 4 prema rupičastoj koroziji. Na slikama 54, 55, 56, 57 i 58 prikazane su površine uzoraka snimljene mikroskopom prije elektrokemijskih ispitivanja, nakon Tafelove ekstrapolacije te nakon cikličke polarizacije.



a) b) c)

Slika 54 Prikaz površine uzorka 1: a) prije ispitivanja, b) nakon Tafelove ekstrapolacije, c) nakon cikličke polarizacije

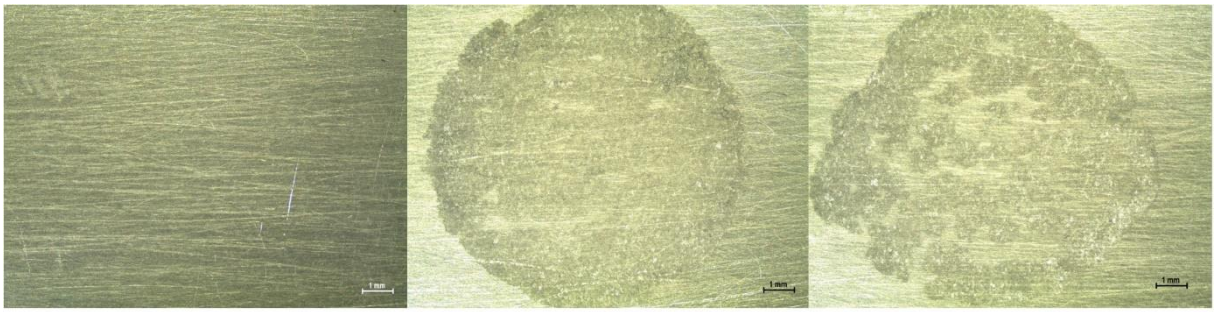


a) b) c)

Slika 55 Prikaz površine uzorka 2: a) prije ispitivanja, b) nakon Tafelove ekstrapolacije, c) nakon cikličke polarizacije

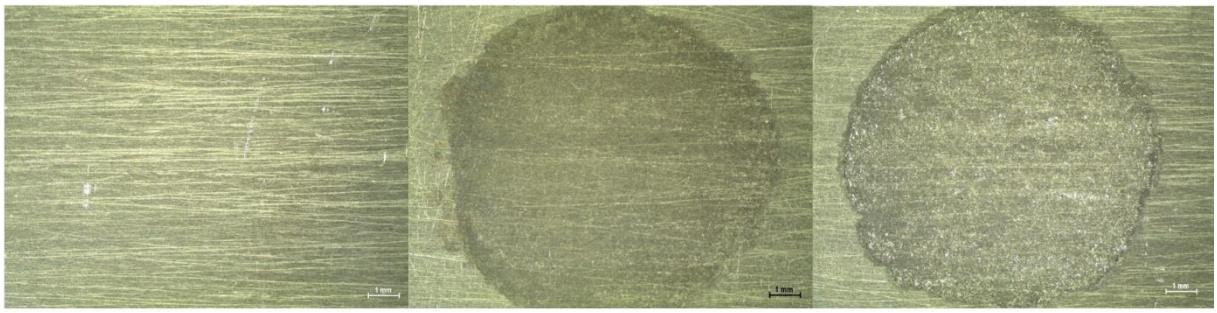
a) b) c)

Slika 56 Prikaz površine uzorka 4: a) prije ispitivanja, b) nakon Tafelove ekstrapolacije, c) nakon cikličke polarizacije



a) b) c)

Slika 57 Prikaz površine uzorka 5: a) prije ispitivanja, b) nakon Tafelove ekstrapolacije, c) nakon cikličke polarizacije



a) b) c)

Slika 58 Prikaz površine uzorka 6: a) prije ispitivanja, b) nakon Tafelove ekstrapolacije, c) nakon cikličke polarizacije

Na uzorku 1, 2 i 6 dolazi do jednolikog otapanja nakon Tafelove ekstrapolacije i cikličke polarizacije, dok na uzorcima 4 i 5 dolazi do mjestimičnog otapanja, što znači da imaju bolju otpornost prema koroziji.

5.8. Ispitivanje u slanoj komori

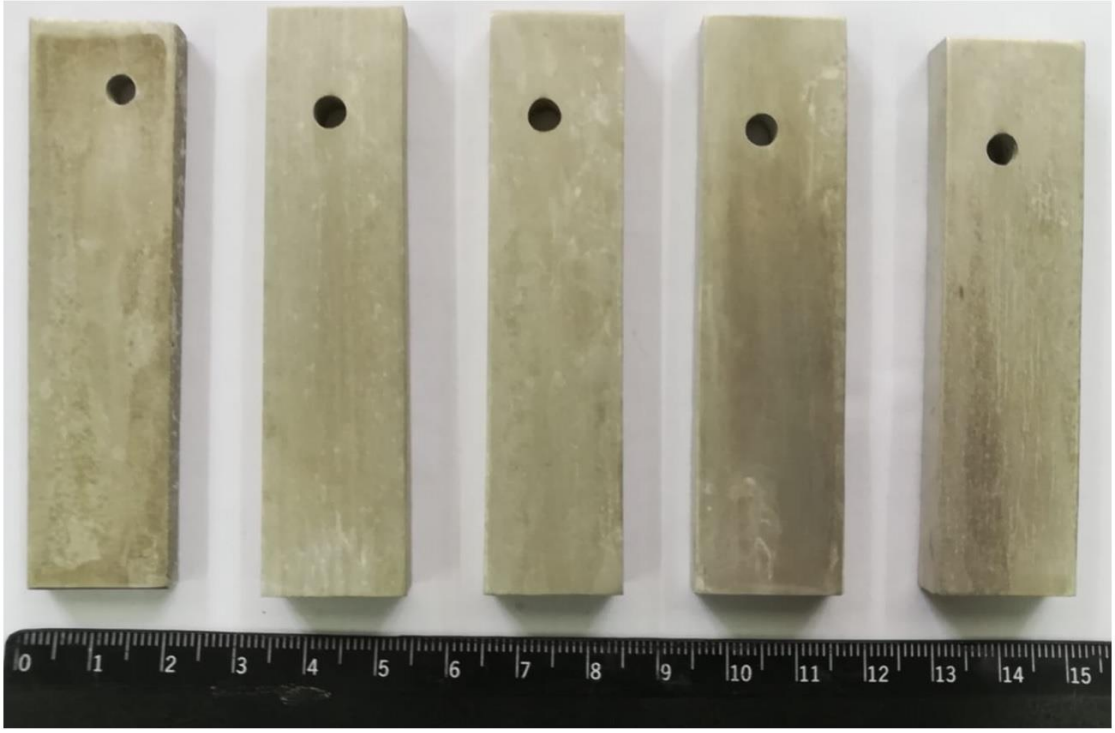
Ispitivanjima u slanoj komori simuliraju se uvjeti izloženosti morskoj atmosferi, prema normi HRN EN ISO 9227:2012. Ispitivanje je provedeno u slanoj komori tipa Ascott S450 (slika 59) u trajanju od 400 h u kojoj je temperatura 35±2 °C te se na uzorke raspršuje 5 % - tna otopina NaCl. Uzorci su obješeni na dovoljnom međusobnom razmaku kako ne bi došlo do kapanja kondenzata na drugi uzorak ili zadržavanja kondenzata na uzorku.

Slika 59 Ispitivanje u slanoj komori tipa Ascott S450

Uzorci su istih dimenzija kao i oni za elektrokemijska ispitivanja 80 x 20 mm, najprije su fino brušeni na obrađenoj strani brusnim papirom granulacije P400, zatim isprani vodom te odmašćeni etanolom. Na slici 60 prikazani su uzorci stavljeni u slanu komoru.

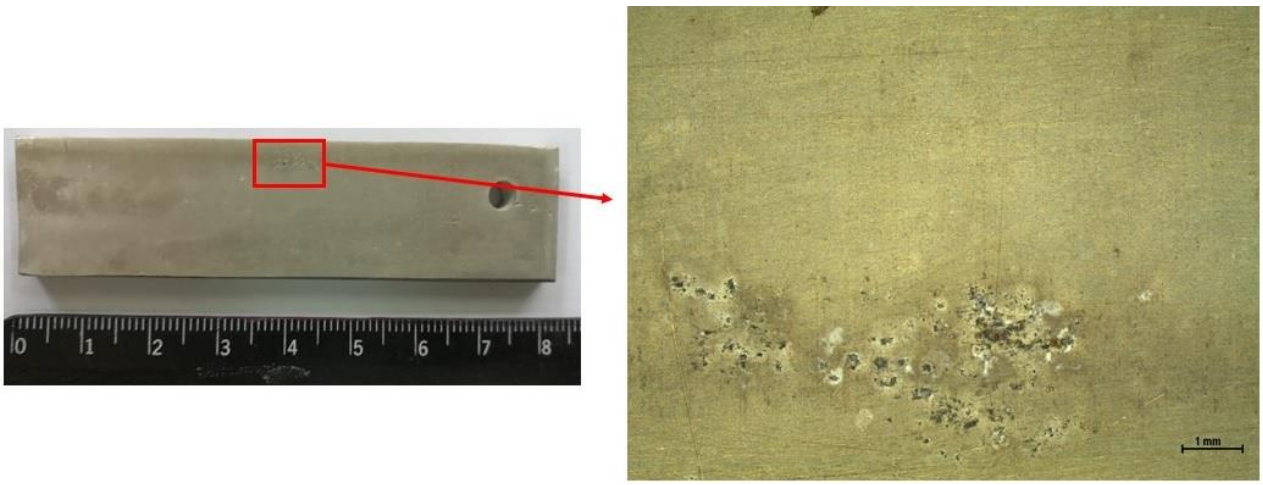
Slika 60 Uzorci postavljeni u slanu komoru

Nakon provedbe ispitivanja, na WAAM uzorcima nije uočeno znatno korozijsko oštećenje, već samo manje površinske promjene, u vidu inicijalne opće korozije, ali nije došlo do probijanja oksidnog filma, osim na uzorku 1 gdje je došlo do rupičaste korozije na jednom lokalitetu. Na glatkim površinama došlo je mjestimično do blage promjene boje. Uzorci su pokazali dobra antikorozivna svojstva u slanoj atmosferi. Na slici 61 prikazani su uzorci nakon 400 h izlaganja u slanoj komori.

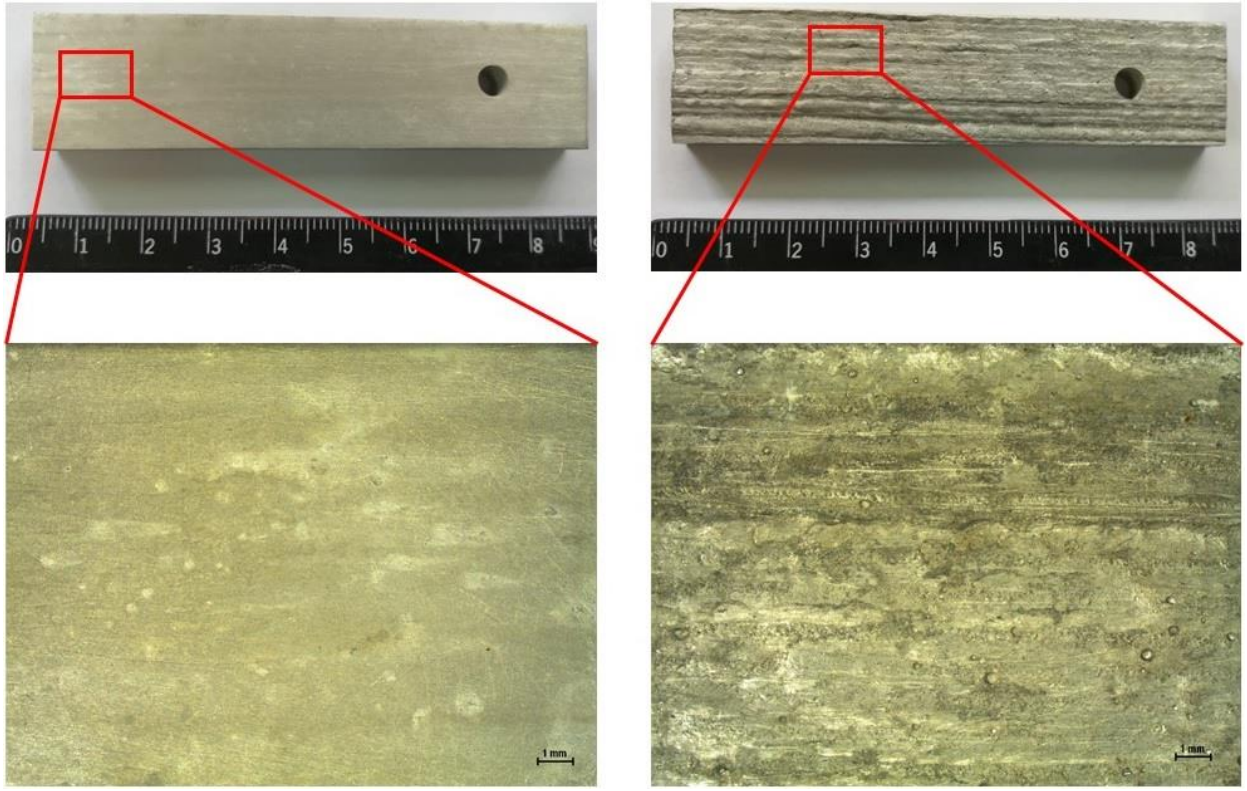


Slika 61 Uzorci nakon 400 h izlaganja u slanoj komori

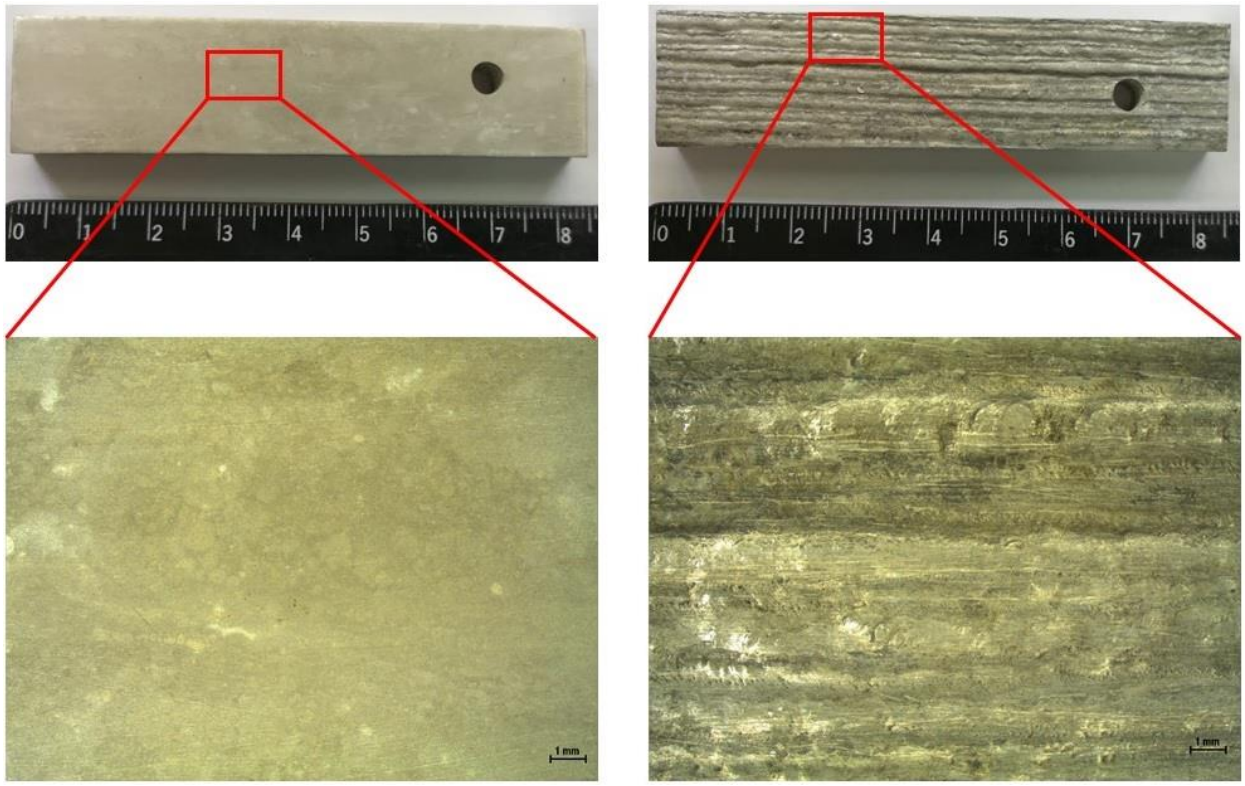
Na slikama 62 do 66 prikazane su obrađene i neobrađene površine uzoraka, na kojima su vidljivi tragovi površinske korozije.



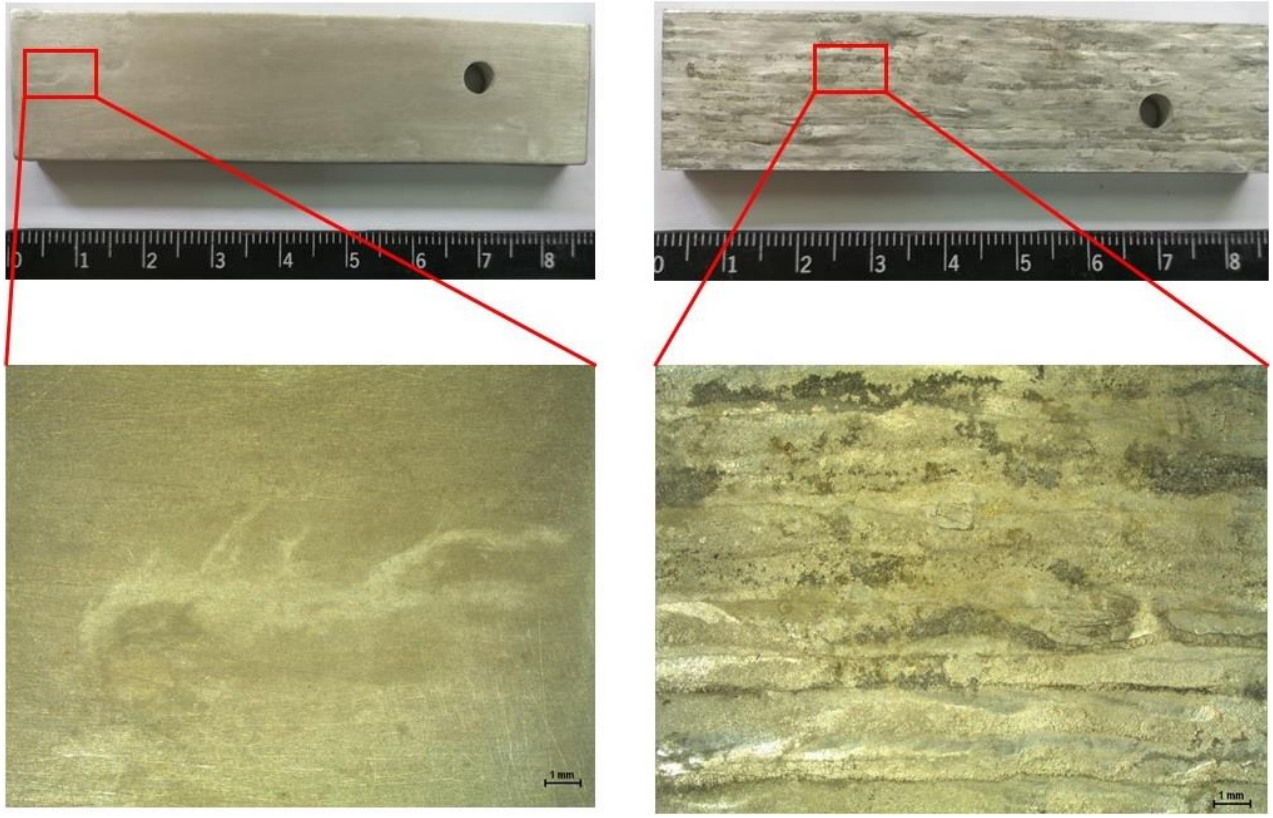
Slika 62 Rupičasta korozija na uzorku 1



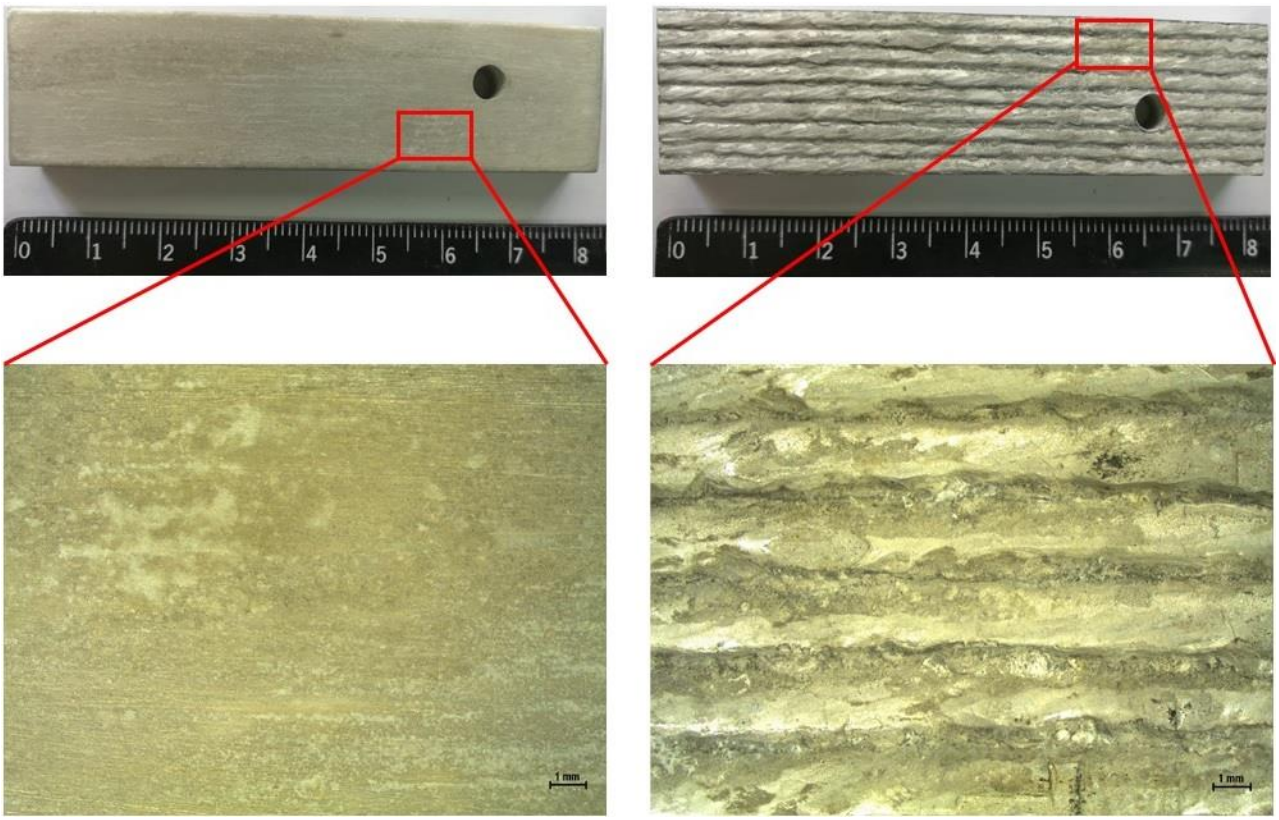
Slika 63 Izgled površine uzorka 2 nakon 400 h



Slika 64 Izgled površine uzorka 4 nakon 400 h



Slika 65 Izgled površine uzorka 5 nakon 400 h



Slika 66 Izgled površine uzorka 6 nakon 400 h

6. ZAKLJUČAK

Aluminij kao konstrukcijski materijal povoljnih korozijskih svojstava, zauzima široku primjenu u raznim granama industrije. Glavno obilježje korozijske postojanosti je stvaranje zaštitnog aluminijevog oksida Al_2O_3 na površini, a koji istodobno stvara poteškoće prilikom zavarivanja. WAAM postupak proizvodnje relativno je nova tehnologija, usko vezana uz proces robotiziranog zavarivanja koja omogućuje jeftiniju izradu proizvoda i manji gubitak materijala u odnosu na obradu odvajanjem čestica. Geometrija dobivenih uzoraka potvrđuje preciznost i kvalitetu izrade, kao i reduciranje čestih pojava prilikom zavarivanja kao što su pore, pukotine i uključci. Cilj eksperimentalnog rada bio je utvrditi korozijsku postojanost uzoraka dobivenih WAAM postupkom. Poradi toga, ispitivano je četiri uzorka od dvije vrste legura koji su izrađeni dvama postupcima zavarivanja te jedan uzorak od osnovnog materijala koji je poslužio za usporedbu. Utvrđivanjem kemijskog sastava, potvrđuje se da se radi od leguri ER 5356 te ER 5183, dok kemijski sastav osnovnog materijala odgovara leguri 5083. Zanimljiva pojava je udio magnezija, koji je oko dvostruko viši na neobrađenim stranama uzoraka nego li na obrađenim, što je vjerojatno uzrok višestrukog zagrijavanja slojeva zida prilikom navarivanja. Analizom mikro i makrostrukture, utvrđena je varijabilna širina zidova te manje nepravilnosti u vidu pora te pogrubljenja zrna, karakteristično za proces zavarivanja. Elektrokemijskim ispitivanjima, provedeno je određivanje potencijala otvorenog strujnog kruga, polarizacijskog otpora, brzine korozije kao i cikličke polarizacije u 3,5 % - tnoj otopini NaCl, zato što su ispitivane legure namijenjene za morsku atmosferu. Najveći polarizacijski otpor ima uzorak od osnovnog materijala, dok je brzina korozije manja kod uzoraka izrađenih CMT tehnologijom, kao i sklonost koroziji što pokazuju grafovi cikličke polarizacije. Izlaganjem slanoj komori u trajanju od 400 sati te izostanak izraženijih korozijskih oštećenja, može se potvrditi upotreba ove legure u morskim uvjetima. Korozijska postojanost proizvoda izrađenih WAAM tehnologijom usko je povezana s parametrima prilikom navarivanja slojeva, odnosno unosom topline, koji je izuzetno povoljan korištenjem CMT postupka, što potvrđuju rezultati provedenih korozijskih ispitivanja. Uzorci dobiveni WAAM tehnologijom pokazuju jednaku, a u određenim slučajevima, veću korozijsku otpornost od osnovnog materijala, što nam samo potvrđuje opravdanost u daljnje ulaganje, u istraživanje i unaprjeđivanje WAAM postupka izrade aluminijskih proizvoda.

7. LITERATURA

[1] Tehnička enciklopedija - svezak 1, Zagreb: JLS, 1988.

[2] N. Dolić, Metalurgija aluminija, Sisak: Sveučilište u Zagrebu, 2015.

[3] »https://sl.wikipedia.org/wiki/Aluminijev_oksid,« [Dostupno 9. 9. 2019.].

[4] Ž. Relja, Aluminijski materijali, Zagreb: Metalbiro, 1985.

[5] T. Filetin, F. Kovačićek i J. Indof, Svojstva i primjena materijala, Zagreb: FSB, 2002.

[6] S. Kralj i Š. Andrić, Savjetovanje: Zavarene aluminijske konstrukcije, Zavarivanje i zavarljivost aluminijskih legura, Šibenik, 1990.

[7] L. Vrsalović, Studija inhibitorskog djelovanja fenolnih kiselina na koroziju Al-Mg legura, Split, 2008.

[8] Z. Gulišija i Č. Lačnjevac, Korozija i zaštita materijala, Beograd, 2012.

[9] C. Vargel, Corrosion of aluminium, Oxford: Elsevier, 2004.

[10] »https://www.sfsb.hr/kth/zavar/tii/al_lg.pdf,« [Dostupno 10. 9. 2019.].

[11] I. Esih i Z. Dugi, Tehnologija zaštite od korozije I, Zagreb: Školska knjiga, 1990.

[12] P. Roberge, Handbook of corrosion engineering, McGraw-Hill, 1999.

[13] N. L. Sukiman, X. Zhou, A. E. Hughes i G. E. Thompson, Durability and Corrosion of Aluminium and Its Alloys: Overview, Property Space, Techniques and Developments, Chicago: INTECH, 2012.

[14] S. D. Cramer i B. S. Covino, ASM Handbook Corrosion: Fundamentals, Testing and Protection, Ohio: ASM, 2003.

[15] K. Mutombo i M. Toit, Corrosion Fatigue Behaviour of Aluminium 5083-H111 Welded Using Gas Metal Arc Welding Method, Pretoria: University of Pretoria.

[16] J. C. Chang i T. H. Chuang, »The Degradation of Corrosion Resistance for Al 5083 Alloy after Thermal and Superplastic Forming Processes,« *Journal of Materials Engineering and Performance,* pp. 253-260, Veljača 2000.

[17] M. Gojić, Tehnike spajanja i razdvajanja materijala, Sisak: Metalurški fakultet , 2008.

[18] »http://www.dtzi.hr/upload/pdf/4.%20SEMINAR/2.%20RAD.pdf,« [Dostupno 11. 9. 2019.].

[19] »https://www.sidexsideworld.com/threads/mig-welding-process-overview.23305/,« [Dostupno 11. 9. 2019.].

[20] »Welding thin with GMAW,« Available: https://www.thefabricator.com/thefabricator/article/arcwelding/welding-thin-with-gmaw. [Dostupno 11. 9. 2019.].

[21] M. Živčić, »TIG zavarivanje - osnovne karakteristike postupka,« *Časopis zavarivanje,* 1985.

[22] »https://www.cs.mcgill.ca/~rwest/wikispeedia/wpcd/wp/g/Gas_tungsten_arc_welding.htm,« [Dostupno 11. 9. 2019.].

[23] »https://www.researchgate.net/figure/a-Principles-of-AC-TIG-welding-b-Robotic-TIG-welding-torch-ABITIG-WH-with_fig1_325062554,« [Dostupno 11. 9. 2019.]

[24] Inženjerski priručnik 4, Zagreb: Školska knjiga, 1996.

[25] ASM Handbook Welding Brazin and Soldering Vol. 6, ASM International, 1993.

[26] G. Vručinić, 5. Seminar DTZI Zavarivanje i zavarljivost aluminija i legura, Pula, 2008.

[27] Q. Liuping, Integrated Deposition and Machining of Aluminium Alloy using, CRANFIELD UNIVERSITY, 2013.

[28] D. Godec i M. Šercer, Aditivna proizvodnja, Fakultet strojarsva i brodogradnje, 2015.

[29] A. Pilipović, Osnovni pojmovi, definicije i podjela postupka aditivne proizvodnje i prototipova, Zagreb: Fakultet strojarstva i brodogradnje, 2013.

[30] M. Šercer i D. Godec, Značaj aditivnih postupaka proizvodnje tvorevina u suvremenom, Zagreb: Fakultet strojarstva i brodogradnje, 2013.

[31] C. Weller, R. Kleer i F. T. Piller, Economic implications of 3D printing: Market structure models in light of, International Journal of Production Economics, 2015.

[32] S. Wiliams, WAAMMat team: Large Scale Metal Wire + Arc Additive, , Cranfield University, 2016.

[33] D. Ding, Z. Pan, D. Cuiri i H. Li, Process Planning Strategy for Wire and Arc Additive Manufacturing, University of Wollongong, 2014.

[34] S. Wiliams , C. Pickin i J. Gu, Aluminium alloy composition optimisation for Wire + Arc Additive Manufacturing, Cranfield University.

[35] A. Busachi, A. Erkoyuncu, F. Martina i J. Ding, Designing a WAAM Based Manufacturing System for Defence Applications, Elsevier, 2015.

[36] S. Wiliams, W. Martina, F. Addison, C. Ding , G. Pardal i P. Colegrove, Wire+Arc Additive Manufacturing; Materials Science and Technology, 2016.

[37] K. F. Ayarkwa, S. Wiliams i J. Ding, Investigation of pulse advance cold metal transfer on, Bedfordshire: Cranfield University, 2015.

[38] D. Ding, Z. Pan, D. Cuiuri i H. Li, Wire-feed additive manufacturing of metal components: technologies, developments and future interests, 2015.

[39] A. Pilipović, Additive Technologies for the SMEs, Zagreb, 2013.

[40] J. Gu, B. Cong, J. Dinga, S. Williams i Y. Zhai, »WIRE+ARC ADDITIVE MANUFACTURING OF ALUMINIUM,« Cranfield University.

[41] K. Srinivasa Rao i K. Prased Rao, »Pitting corrosion of heat-tre aluminium alloys and welds: a review,« Chennai, 2004.

[42] R. Baboian, Corrosion: Test and Standards Application and Interpretation, Philadelphia: ASTM, 1995.

[43] »https://www.sciencedirect.com/topics/materials-science/intergranular-corrosion,« [Dostupno 13. 9. 2019.].

[44] D. Živković, B. Anzulović i D. Delić, »Utjecaj morske korozije na kugličareni sloj aluminijske slitine,« *Naše more,* pp. 206-213, 2005.

[45] M. Županić, Diplomski rad: Primjena aluminijevih legura i CMT postupka zavarivanja za aditivni proizvodnju električnim lukom i žicom, Zagreb: FSB, 2019.

[46] »http://www.ceweld.com/en/product/almg-5,« [Dostupno 13. 9. 2019.].

[47] »https://innovx.ca/,« [Dostupno 22. 10. 2019.].

[48] I. Juraga, V. Alar i I. Stojanović, Korozija i zaštita premazima, Zagreb: Fakultet strojarstva i brodogradnje, 2014.

[49] E. Stupnišek Lisac, Korozija i zaštita konstrukcijskih metala, Zagreb: Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije , 2010.

PRILOZI

I. CD-R disc