Utjecaj kemijskog sastava na značajke Al-Si legure

Prerad, Dario

Master's thesis / Diplomski rad

2015

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

Permanent link / Trajna poveznica: https://urn.nsk.hr/urn:nbn:hr:115:107887

Rights / Prava: In copyright / Zaštićeno autorskim pravom.

Download date / Datum preuzimanja: **2024-03-29**

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU METALURŠKI FAKULTET
UNIVERSITY OF ZAGREB FACULTY OF METALLURGY
SISAK

Repository / Repozitorij:

Repository of Faculty of Metallurgy University of Zagreb - Repository of Faculty of Metallurgy University of Zagreb

zir.nsk.hr

dabar
DIGITALNI AKADEMSKI ARHIVI I REPOZITORIJI

1. UVOD

Kao višenamjenski metal aluminij se prvenstveno koristi legiran s drugim elementima. Aluminijske legure su karakterizirane izvrsnim mehaničkim svojstvima, tj. visokom čvrstoćom, manjom masom u odnosu na iste odljevke drugih metala. Osim navedenog, aluminijske legure posjeduju dobru livljivost, zavarivost, otpornost na koroziju, otpornost prema trošenju i strojnu obradivost. Niska temperatura taljenja i visoka livljivost Al-Si eutektičkih legura i legura sa sastavom u blizini eutektičkog, koje čine 90% proizvodnje odljevaka od aluminijskih legure, omogućuju široku primjenu tih materijala u mnogim industrijskim granama kao npr. u proizvodnji transportnih vozila (automobilska, zrakoplovna industrija, industrija željezničkih vozila), građevinarstvu, strojogradnji, itd. Ove legure posjeduju jedinstvenu kombinaciju svojstava poput niske gustoće, povoljnog odnosa čvrstoće i gustoće, dobre toplinske i električne vodljivošću, izvrsne livljivosti i otpornosti na koroziju, dobre strojne obradivosti i mogućnosti zavarivanja. Mehanička svojstva odljevaka, posebno istezanje i žilavost se poboljšavaju raznim postupcima obrade taljevine poput cijepljenja i modifikacije, te naknadnom toplinskom obradom.

Najveći broj legura aluminija pored osnovnog legirajućeg elemenata poput silicija sadrži i sekundarne legirajuće elemente i elemente u tragovima, koji se namjerno dodaju s ciljem poboljšanja određenih svojstava legure koja dvojne legure na bazi aluminija ne posjeduju. Kao uložak za lijevanje služe primarne i sekundarne sirovine. Zbog visoke cijene primarnih sirovina, sve češće su u upotrebi sekundarne koje su karakterizirane osim nižom cijenom i povišenim udjelom nečistoća. Željezo je jedan od značajnih pratećih utjecajnih elemenata koji poboljšava otpornost na tople pukotine i smanjuje sklonost lijepljenja legure za stjenke alata pri visokotlačnom lijevanju. Ipak, porast sadržaja željeza praćen je znatnim smanjenjem istezanja i žilavosti. Tijekom skrućivanja legura s odgovarajućim sadržajem željeza stvara se ogroman broj netopivih faza u taljevinama aluminijskih legura poput Al_5FeSi, $FeMnAl_6$, $Al_{15}(Mn,Fe)_3Si_2$ $Al_8Mg_3FeSi_6$, $FeAl_3$. Te faze odgovorne su za povećanje čvrstoće, poglavito na povišenoj temperaturi. Kako udio netopive faze raste s porastom sadržaja željeza, to nepovoljno djeluje na svojstva lijevanja, kao što je mogućnost tečenja i sposobnost napajanja.

Legura EN ABAlSi9Cu3(Fe), obzirom na kemijski sastav i postignutu mikrostrukturu, svrstava se u skupinu eutektičkih legura, namijenjenih tlačnom lijevanju. Uz silicij kao osnovni legirajući element, važnu ulogu u razvoju mikrostrukture, kao i postizanje normom zahtijevanih mehaničkih svojstava imaju i prateći elementi poput željeza i bakra. Proces skrućivanja AlSi9Cu3(Fe) legure počinje stvaranjem dendritne mreže primarnog aluminija α_{Al}, zatim slijedi precipitacija $Al_{15}(MnFe)_3Si_2$ i/ili Al_5FeSi faza, koju slijedi osnovna eutektička reakcija ($\alpha_{Al} + \beta_{Si}$). Transformacija igličaste Al_5FeSi faze u razgranatu $Al_8Mg_3FeSi_6$ fazu u suvišku magnezija, odvija se na nižoj temperaturi uz izdvajanje sekundarne eutektičke faze Mg_2Si. Daljnjim hlađenjem, zbog visokog sadržaja sekundarnog legirajućeg elementa Cu precipitira ternarni eutektik Al_2Cu i kompleksne intermetalne faze poput $Al_5Mg_8Cu_2Si_6$.

Često puta garantirani kemijski sastav odgovara onom propisanom normom, međutim to ne uvjetuje apsolutnu sigurnost u ispravnost lijevanih odljevaka zbog interakcija mnogih elemenata, mogućnosti stvaranja uključaka, poroznosti i na taj način, indirektnog utjecaja na mnoga fizikalna, mehanička i tehnološka svojstva odljevaka. Razvoj homogene mikrostrukture, preduvjet je za ispravan odljevak i odgovarajuće vrijednosti mehaničkih svojstava. Povezivanjem

mikrostrukture i mehaničkih svojstava uzoraka moguće je predvidjeti utjecaj kemijskog sastava na konačna svojstva odljevka, te na taj način procijeniti kvalitetu uložnog materijala.

2. TEORIJSKI DIO

Razvoj industrije lijevanja aluminija datira još s kraja 19. stoljeća. Godine 1885. na svjetskoj izložbi u Parizu je prvi put izložen kao metal. Od svih tehnički upotrebljavanih metala u sastavu Zemljine kore ima najviše aluminija 8,1 %, a više od njega ima samo još jedino kisika i silicija.

Aluminij je 13. element (IIIB) skupine periodnog sustava elemenata. Ime aluminij dolazi od latinske riječi alumen koja je označavala alaune (stipse). Vrlo je rasprostranjen u raznim rudama i mineralima, kao što su: boksit ($Al_2O \cdot 3H_2O$), korund (Al_2O_3), kriolit (Na_3AlF_6), gline, glinenci itd., dok ga u prirodi nema u elementarnom stanju Proces odvajanja aluminija od navedenih spojeva je skup i za sada moguć jedino elektrolizom. Oko 16 kWh električne energije je potrebno za proizvodnju 1 kilograma aluminija u procesu elektrolize [1]. Odljevci poput kuhinjskog posuđa i razni dekorativni dijelovi bili su prvi komercijalni proizvodi. Ova rana primjena brzo se raširila usmjeravajući se na zahtjeve širokog područja tehničkih specifikacija. Razvoj legura i karakterizacija fizikalnih i mehaničkih osobina osigurali su osnovu za razvoj novih proizvoda. Razvijeno je nekoliko postupaka lijevanja koji su proširili mogućnosti ljevaonica u novim tehničkim i komercijalnim aspektima primjena. Unaprijeđena je tehnologija obrade rastaljenih metala, skrućivanja, te razvoj svojstava da bi se pomoglo ljevačima u smislu ekonomičnije i pouzdanije proizvodnje odljevaka koji zadovoljavaju specificirane zahtjeve.

Odljevci aluminijskih legura danas se proizvode komercijalnim postupcima lijevanja, uključujući lijevanje u: svježu kalupnu mješavinu, suhu mješavinu, složeni (kompozitni) kalup, gipsani kalup, keramičke školjke s istaljivim modelom, trajne kalupe (kokile), antigravitacijsko lijevanje pri niskom tlaku i visokotlačno lijevanje u matricu ili alat.

Legure se također mogu podijeliti u dvije grupe: legure koje se koriste za lijevanje primjenom tehnologije tlačenja taline i legure prikladne za gravitacijsko lijevanje bilo kojim od postupaka. Postoji i finija podjela legura na one prikladne za lijevanje u trajne kalupe i legure za druge gravitacijske postupke.

Visokotlačno lijevanje je najzahtjevniji postupak lijevanja, s obzirom na raznolikost legura i dobru livljivost. Postupak zahtijeva visoku čvrstoću pri povišenim temperaturama, visok nivo tečljivosti (sposobnosti tečenja), otpornost na vruće pukotine i otpornost alata na ljepljenje.

Visoka livljivost i niska temperatura taljenja Al – Si eutektičkih legura i legura sa sastavom u blizini eutektičkog omogućuje široku primjenu tih materijala osobito u mnogim industrijskim granama kao npr. u proizvodnji transportnih vozila (automobilska, zrakoplovna industrija, industrija željezničkih vozila), strojogradnji, građevinarstvu, itd. Tijekom posljednjih petnaestak godina proizvođači automobila su udvostručili udio u primjeni aluminijskih odljevaka, od čega gotovo 90% čine odljevci od Al – Si legure.

2.1. SVOJSTVA ALUMINIJA I NJEGOVIH LEGURA

Aluminij je mekan, relativno krt, srebrnobijeli i sjajan metal. Lagan je, može se kovati, izvući u fine niti i valjati u vrlo tanke listiće. Po plastičnosti je treći, a po kovkosti šesti od tehnički važnih metala. Dobar je vodič električne struje i topline. Iako spada u skupinu neplemenitih metala, vrlo je otporan prema utjecaju korozivnih tvari. Njegova otpornost prema koroziji zasniva se na prekrivanju metala tankom opnom oksida koja nastaje kao početak oksidacije. Volumen tog oksida nešto je veći od volumena aluminija, pa se stvara gusta površinska opna koja se ne ljušti, izolira unutarnji sloj aluminija od zraka i na taj način štiti metal od daljnje oksidacije.

Aluminij nije otrovan, ali nema niti posebnu biološku funkciju. Već pri sobnoj temperaturi se lako otapa u lužinama – pri čemu nastaju aluminati i u neoksidirajućim kiselinama – kada nastaju soli.

Aluminij ima veliku prednost zbog dovoljno visoke električne vodljivosti, male specifične mase, te značajne otpornosti prema oksidaciji. Najvažnija svojstva aluminija navedena su u tablici 1.

Tablica 1. Svojstva aluminija [2]

Svojstvo	Jedinica	Vrijednost
Specifična masa	kg/dm³	2,7
Specifična vodljivost	S m/mm³	34,8-38
Vlačna čvrstoća	N/mm²	35-200
Granica razvlačenja	N/mm²	20-160
Tvrdoća po Brinellu	N/mm²	180-420
Talište	ºC	660
Vrelište	ºC	2270
Talište aluminijevog oksida (Al_2O_3)	ºC	2060

Neka od značajnih svojstava aluminijskih legura su:

- aluminij i njegove legure su oko 2.9 puta lakše od čelika (gustoća čelika iznosi oko 7850 kg/m^3),
- neke Al-legure imaju čvrstoću i do 700 MPa, dakle kao srednje čvrsti čelici,
- mehaničke karakteristike većine Al legura se ne mijenjaju pri niskim temperaturama, naprotiv pri vrlo niskim temperaturama (do -195 °C) čak se poboljšavaju,
- toplinska vodljivost, ovisno o čistoći je oko 13 puta veća od one kod nehrđajućeg čelika, a 4 puta veća od toplinske vodljivosti valjanog ugljičnog čelika,
- pri istoj masi, električna vodljivost aluminija je skoro 2 puta veća od električne vodljivosti bakra. Pri tome, treba imati u vidu i nemagnetičnost aluminija (manji strujni gubici, manje smetnje izazvane elektro-magnetizmom),
- bez posebne pripreme površine, Al-lim trgovačke kvalitete reflektira 75 - 80% sunčevih zraka i otpusti oko 10% primljene topline,

- aluminij je neotrovan i nema negativnih utjecaja na okoliš,
- aluminij se lako prerađuje plastičnom deformacijom i obrađuje skidanjem strugotine
- prirodno se zaštićuje slojem oksida, čime postiže samozaštitu u normalnoj atmosferi, dok posebnim postupcima (anodizacijom, lakiranjem, i sl.) postiže izvanredan dekorativan izgled površine; oksid Al_2O_3 s kojim se aluminij prevlači jedan je od najstabilnijih kemijskih spojeva,
- aluminijski materijali u potpunosti se mogu obnavljati nakon upotrebe ili uništenja predmeta. Pri tome je potrebno oko 20 puta manje energije nego pri primarnoj proizvodnji aluminija (za pretaljivanje je potrebno 0,8 kWh/kg, a u elektrolizi 16 kWh/kg). Stoga, sakupljanje rabljenog, tzv. sekundarnog aluminija, postaje ekonomski i ekološki sve značajnije, ali se tada dobivaju Al-legure niže čistoće.

Jedna od najznačajnijih osobina aluminija i većine njegovih legura je mogućnost postizanja raznovrsnih toplinskih (metalurških) stanja i lakoća oblikovanja plastičnom deformacijom, a time i mehaničkih svojstava. Relativno mala vlačna čvrstoća tehnički čistog aluminija može se značajno poboljšati legiranjem, odgovarajućom toplinskom obradom i hladnom ili toplom plastičnom deformacijom. Time se, zapravo, aluminij dovodi u određena metalurška stanja koja se manifestiraju raznim mehaničkim i fizikalnim svojstvima. Postizanje nekog od metalurških stanja ovisno je o sastavu legure, veličini i načinu ostvarivanja deformacije i provedenog postupka toplinske obrade. Sve navedene veličine imaju podjednakog utjecaja na konačna svojstva legure i u nastavku će biti pobliže objašnjene.

2.2. DOBIVANJE ALUMINIJA

Budući da su aluminijevi spojevi dostupni i rasprostranjeni i čine značajan sastojak Zemljine kore, aluminij se može izdvojiti iz bilo kojeg od njih. Međutim, komercijalno se primjenjuju samo boksiti koji sadrže visok postotak (najmanje 50%) aluminijevog(III)oksida (Al_2O_3) uz istovremeno nizak sadržaj silicijevog(IV)oksida (do 3%, a u nekim slučajevima do 10%). Boksit je smjesa aluminijem bogatih minerala (bemita i dijaspora, a katkad i hidrargilita), a od primjesa ima silicijevog i željezovih oksida. Bijeli boksiti sadrže do 5% Fe_2O_3 i do 25% SiO_2, a crveni boksiti sadrže 20-25% Fe_2O_3 i 1-5% SiO_2. Da bi se ruda prevela u bezvodni Al_2O_3 (glinicu), potrebno ju je očistiti od primjesa. Koristi se više postupaka, a daleko se najviše upotrebljava mokri postupak po Bayeru.

Fino samljevena ruda u Bayerovom postupku raščinjava se u autoklavu pri temperaturi od 160-170 ºC i tlaku 5-7 atm tijekom 6-8 sati pomoću 35-50%-tne otopine natrijeve lužine.

Otpad poznat kao „crveni mulj“ je neraščinjeni ostatak kojeg tvore uglavnom željezni oksidi i nastali netopljivi spoj natrij aluminijev silikat ($Na_2Al_2SiO_6 \cdot 2H_2O$) koji se odlaže u posebna izgrađena odlagališta. Dolazi do kristalizacije aluminijevog hidroksida iz vrućeg filtrata cijepljenjem otopine kristalima hidrargilita. Aluminijev hidroksid se žarenjem u rotacijskim pećima, na temperaturi iznad 1200ºC, prevodi u glinicu (Al_2O_3) koja se podvrgava elektrolizi.

Pri Bayerovom postupku javlja se značajan gubitak aluminija i osobito natrijeve lužine zbog prisutnosti silicija pa je dobro da ga u rudi ima što manje.

Elektroliza se provodi u elektrolitičkim kupkama s grafitnim elektrodama. Radi sniženja tališta dobivena glinice dobivene Bayerovim postupkom ona se otapa u kriolitu Na_3AlF_6 u svrhu sniženja tališta oko 1000ºC, što je dvostruko niže od tališta same glinice. Na anodi se oslobađa ugljični dioksid dok se aluminij izlučuje na katodi i pada na dno kupke. Sam kriolit ne sudjeluje u elektrolitičkom procesu, pliva na površini jer ima manju gustoću i štiti aluminij od oksidacije.

Dobiveni aluminij sadrži primjese drugih metala (titana, bakra i cinka), a najviše silicija. Pretaljivanjem aluminija u otpornim ili induktivnim električnim pećima provodi se daljnje pročišćavanje, tako da se talina aluminija drži nekoliko sati na temperaturi ~ 700 ºC kako bi primjese isparile ili isplivale na površinu, a pročišćeni aluminij ispušta se na dnu. Za dobivanje aluminija visoke čistoće provodi se naknadna elektrolitička rafinacija ili neki drugi postupak rafinacije aluminija

2.3. PRIMJENA ALUMINIJSKIH LEGURA

Aluminijske legure imaju vrlo široku primjenu u metalurgiji, građevinarstvu, strojogradnjii te velikom broju drugih djelatnosti. Sam elementarni aluminij ima znatno užu primjenu jer je mek i krt. Elementarni aluminij koristi se npr. za naparivanje na glatke plohe gdje stvara visoko reflektirajući sloj – gotovo idealno zrcalo, pa se koristi kao nanos na teleskopskim zrcalima i drugim reflektirajućim plohama.

Kao tehnološki metal aluminij se prvenstveno koristi legiran s drugim elementima. Obično su to višekomponentne legure u kojima su drugi metali u manjim količinama, a tvore čvrstu otopinu s aluminijem ili su dispergirani u sitnim česticama. Legiranjem primarnog aluminija sa **Cu**, **Mn**, **Si**, **Mg**, **Zn** stvaraju se osnovne serije legura aluminija, unutar kojih je, kombinacijom navedenih i dodavanjem drugih elemenata (poput **Fe**, **Mg**, **Cr**, **Ni**, **Zn**, **Ti**, **Ga**, **V)**, moguće dobiti legure različitog kemijskog sastava, a time i svojstava.

Prema načinu prerade aluminija razlikujemo gnječive i ljevačke legure. Radi poboljšanja ljevačkih svojstava, aluminiju se dodaje silicij, magnezij ili bakar, pojedinačno ili u kombinaciji. Ove legure su lagane i imaju vrlo dobra mehanička svojstva, pa se koriste u izgradnji zrakoplova, svemirskih letjelica i strojnih dijelova. Gnječive aluminijske legure sadrže **Cu, Mg, Mn, Zn** i **Ni**. Ove su legure pogodne za prešanje i izvlačenje. Posebno su važni durali kod kojih je termičkim postupkom brzog hlađenja kod legiranja zamrznuta metastabilna faza čvrste otopine legirajućih elemenata.

Velike količine aluminija koriste se za izradu industrijske ambalaže u obliku zatvarača, spremnika hrane, folija i biljnih proizvoda, a također i za izradu kuhinjskog pribora. U građevinarstvu se koristi u velikim količinama u obliku ploča, pokrova, panela i profilnih elemenata najrazličitijih oblika. Prvenstveno se koristi za oblaganje zidova i fasada zgrada (u kombinaciji sa staklom), za izradu pokrova i okvira u obliku aluminijske građevne galanterije. U elektrotehnici aluminij služi za zaštitne oplate raznih namjenskih i specijalnih kablova, za izradu dalekovodnih i telefonskih vodova, , te za podnoške električnih žarulja. Velike količine legiranog aluminija visokih mehaničkih svojstava koristi strojogradnja i industrija transportnih sredstava,

od automobila do zrakoplova. Za izradu zrakoplova aluminij je danas nezamjenjiv materijal, posebno nakon usvajanja novih tehnika varenja i spajanja aluminijskih elemenata. Velika većina svakodnevnih proizvoda sadrži aluminijske elemente u svom sastavu.

2.4. ALUMINIJSKE LEGURE

„Aluminum Association“ (**AA)** [3] i „Euro Norm“ (**EN)** norme koriste sličan način označavanja legura aluminija namijenjenih lijevanju [4]. Razlika među ovim standardima je u tome što **AA** standard propisuje 9 skupina legura i pri tome koristi četveroznamenkastu oznaku u kojoj je posljednja znamenka odvojena decimalnom točkom. Pri tome koriste peteroznamenkastu oznaku.

Europske norme **EN**, ispred brojčane oznake imaju, kao i kod gnječivih legura aluminija, prefiks **EN**, iza kojeg, odvojen praznim mjestom, stoji slovo **A** (*eng. aluminum*). Iza slova **A** daje se još jedan slovni simbol kojim se definira oblik proizvoda. Tako slovo **B** predstavlja legirani aluminijski ingot namijenjen pretaljivanju, slovo **C** predstavlja odljevke *(eng. castings*), a slovo **M** predlegure (*eng. master alloys*). Slovni dio oznake crticom se odvaja od brojčanog dijela. Tipični primjeri oznaka su: EN AB-44000, EN AC-44000 i EN AM-91400.

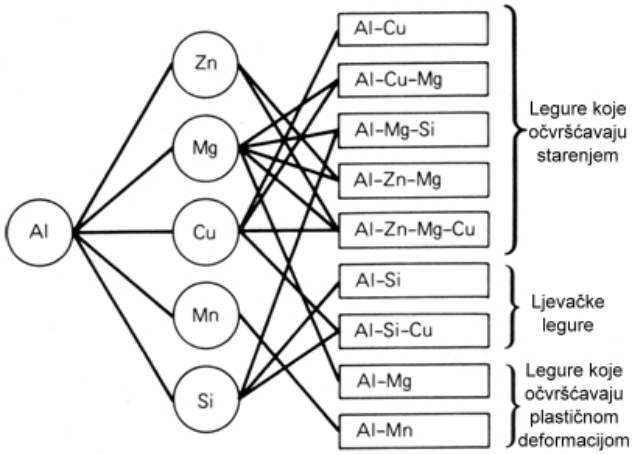
Drugi broj u brojčanoj oznaci prema **EN** pokazuje grupu legure. Treći broj u oznaci može biti bilo koji, a četvrti je uvijek 0. Peti broj je također 0, osim ako legura nije namijenjena primjeni u zrakoplovstvu.

Usporedba brojčanih oznaka prema navedenim standardima dana je u tablici 2.

Tablica 2. Usporedba označavanja glavnih skupina lijevanih Al legura prema **AA** i **EN** normama [3,5].

Glavni legirajući element	**brojčana oznaka legure**	
	AA	**EN**
Aluminij (**Al**)	**1xx.x**	
Bakar (**Cu**)	**2xx.x**	**2xxxx**
Silicij (**Si**) s dodatkom Cu i/ili Mg	**3xx.x**	
Silicij (**Si**)	**4xx.x**	**4xxxx**
Magnezij (**Mg**)	**5xx.x**	**5xxxx**
Cink (**Zn**)	**7xx.x**	**7xxxx**
Kositar (**Sn**)	**8xx.x**	
Ostali elementi	**9xx.x**	
Neuobičajene grupe	**6xx.x**	

Najčešće primjenjivane aluminijske legure na osnovu spomenutih elemenata prikazane su na slici 1.

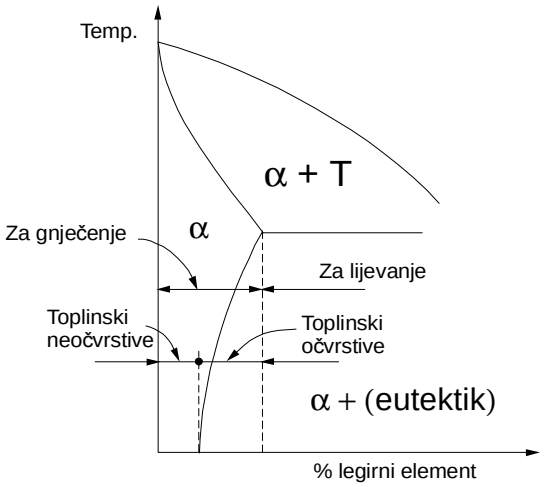


Slika 1. Najčešće primjenjivane aluminijske legure [3]

Kemijski sastav pojedinih legura iz navedenih osnovnih skupina utječe na mogućnost njihovog očvršćivanja toplinskom obradom. Stoga se, ovisno o kemijskom sastavu, može smatrati da postoje dvije osnovne skupine (za gnječenje i za lijevanje) legura aluminija, a to su:

- toplinski neočvrstive i
- toplinski očvrstive legure.

Teorijska granica između toplinski neočvrstivih i toplinski očvrstivih legura aluminija je granica topljivosti legirajućih elemenata ili intermetalnih spojeva pri sobnoj temperaturi. Iz toga slijedi da se toplinski neočvrstive legure nalaze u homogenom području, a toplinski očvrstive u heterogenom području faznog dijagrama. Granica maksimalne topljivosti legirajućih elemenata u rešetci aluminija koja se nalazi pri višim temperaturama ujedno predstavlja granicu podjele legura na one za gnječenje i one za lijevanje. Prema tome, sadržaj legirajućih elemenata u legurama za gnječenje niži je od onog kod legura za lijevanje. Klasifikacija aluminijskih legura s obzirom na količinu legirajućeg elementa i sposobnost strukturnog očvršćivanja prikazana je slikom 2.



Slika 2. Klasifikacija aluminijskih legura prema sadržaju legirajućeg elementa [6]

Legure aluminija bez strukturnog očvršćavanja tzv „toplinski neočvrstive legure“ su: čisti aluminij, Al-Mg, Al-Mn, Al-Mg-Mn, Al-Si. Kombinacijom dodavanja legirajućih elemenata (Mg, Si, Mn, Fe i drugih) i hladne plastične deformacije se u ovom slučaju postiže očvršćavanje. Suprotan efekt postiže se toplinskom obradom žarenja. Postiže se cijela lepeza mehaničkih svojstava od mekog stanja s minimalnim mehaničkim vrijednostima i maksimalnom plastičnosti do tvrdih stanja s maksimalnom čvrstoćom i granicom razvlačenja, te minimalnom plastičnosti.

Legure aluminija sa strukturnim očvršćavanjem tzv. „očvrstive legure“ su: Al-Mg-Si, Al-Zn-Mg, Al-Cu-Mg, Al-Li-Cu-Zr, Al-Li-Cu-Mg-Zr. Očvršćivanje se postiže dodatkom legirajućih elemenata: Cu, Si, Mg, Li, Zn, Sc. Strukturno očvršćavanje se postiže odgovarajućim postupkom toplinske obrade. Prvu fazu toplinske obrade predstavlja otapajuće žarenje (eng. *solution treatment*) kojem je cilj da pri povišenim temperaturama (450 - 550ºC) dođe do otapanja legirajućeg elemenata u čvrstoj otopini aluminija. Slijedeću fazu toplinskog procesa predstavalja naglo hlađenje zvano gašenje (eng. *quenching*) najčešće uranjanjem u hladnu vodu. Gašenjem se omogućava zadržavanje one strukture koju metal ima u zagrijanom stanju pri čemu su legirajući elementi precipitirali (i ostali zarobljeni) u prezasićenoj čvrstoj otopini aluminijevog.recipitata (izlučevina). Naglo hlađena legura je u nestabilnom stanju i teži stabilnijem stanju pri sobnim temperaturama. Metal postepeno dozrijeva. Ova pojava popraćena značajnim povećenjem čvrstoće nazvana je strukturno očvršćavanje. Treća faza toplinskog procesa može se odvijati pri normalnim – sobnim temperaturama i tada se radi o prirodnom starenju (eng. *natural ageing*) metala, a može se odvijati i pri nešto povišenim temeraturama i tada je riječ o umjetnom starenju (eng. *artificial ageing*).

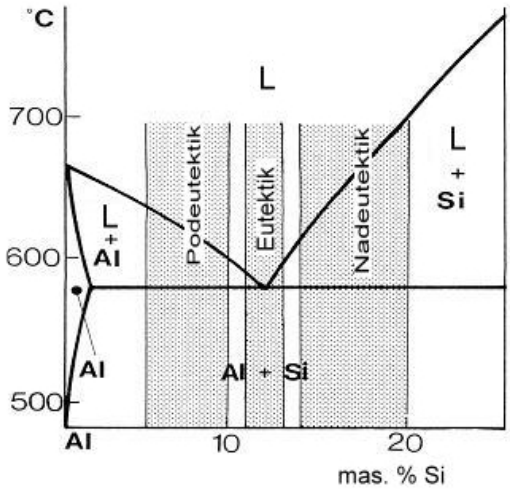
Kod svih legura za lijevanje toplinskom obradom može se povećati čvrstoća, ali s povećanjem sadržaja legirajućih elemenata raste količina eutektika pa stupanj očvršćivanja postaje manji.

Legure aluminija se klasificiraju prema sadržaju glavnih legirajućih elemenata [7]:

- Al-Mn legure za gnječenje; sadrže do 28% Mn
- Al-Mg legure za gnječenje i lijevanje; sadrže do 7% Mg
- Al-Si legure za lijevanje; sadrže do 21% Si
- Al-Si-Mg toplinski obradive legure za gnječenje i lijevanje; sadrže do 5% Si i 2,5% Mg
- Al-Cu toplinski očvrstive legure za gnječenje i lijevanje; sadrže do 12% Cu
- Al-Cu-Mg toplinski očvrstive legure za lijevanje; sadrže do 8% Cu i do 10% Mg
- Al-Zn-Mg toplinski očvrstive legure za gnječenje i lijevanje; sadrže do 8% Zn i do 4% Mn

2.5. ALUMINIJ-SILICIJ (Al-Si) LEGURE

Najčešći sastavi koji se koriste pri većini postupaka lijevanja su oni iz grupe aluminij-silicij. Komercijalne legure obuhvaćaju podeutektike i nadeutektike sve do oko 20 mas. % Si (slika 3). Općenito, ovisno o postupku lijevanja može se odrediti optimalno područje koncentracija silicija. Za postupke sa sporom brzinom hlađenja (lijevanje u jednokratne kalupe kao npr. gips, keramički kalup i pješčanu kalupnu mješavinu), raspon je 5 – 7 mas. %, za trajne kalupe 7 – 9 mas. %, te za tlačno lijevanje 8 – 12 mas. %. Osnova za tu preporuku je odnos između brzine hlađenja, tečljivosti i utjecaja udjela eutektika na sposobnost napajanja. Dodaci silicija su također vezani uz smanjenje specifične mase i koeficijenta toplinske ekspanzije.



Slika 3. Aluminijski kut Al – Si faznog dijagrama s naznačenim rasponima sadržaja silicija prema kojima se klasificiraju legure [8]

2.5.1. Utjecaj legirajućih i pratećih elemenata na svojstva Al-Si legure

Kao uložak za lijevanje služe primarne i sekundarne sirovine. Zbog visoke cijene primarnih sirovina, sve češće su u upotrebi sekundarne, koje su karakterizirane osim nižom cijenom i povišenim udjelom nečistoća. Sekundarne legure se proizvode pretapanjem Al – otpada različitog kemijskog sastava i zbog toga te legure imaju veće tolerancije na sadržaj

elemenata nečistoća od primarnih legura. Kod definiranja kemijskog sastava aluminijskih legura pratimo određeni redoslijed legirajućih elemenata i to: **Si, Fe, Cu, Mn, Mg, Cr, Ni, Zn, Pb,Ti** i ostali. Neki od navedenih elemenata predstavljaju glavne legirajuće elemente, dok se drugi - prateći dodavaju u znatno manjim količinama, s ciljem poboljšanja određenih svojstava legure [7].

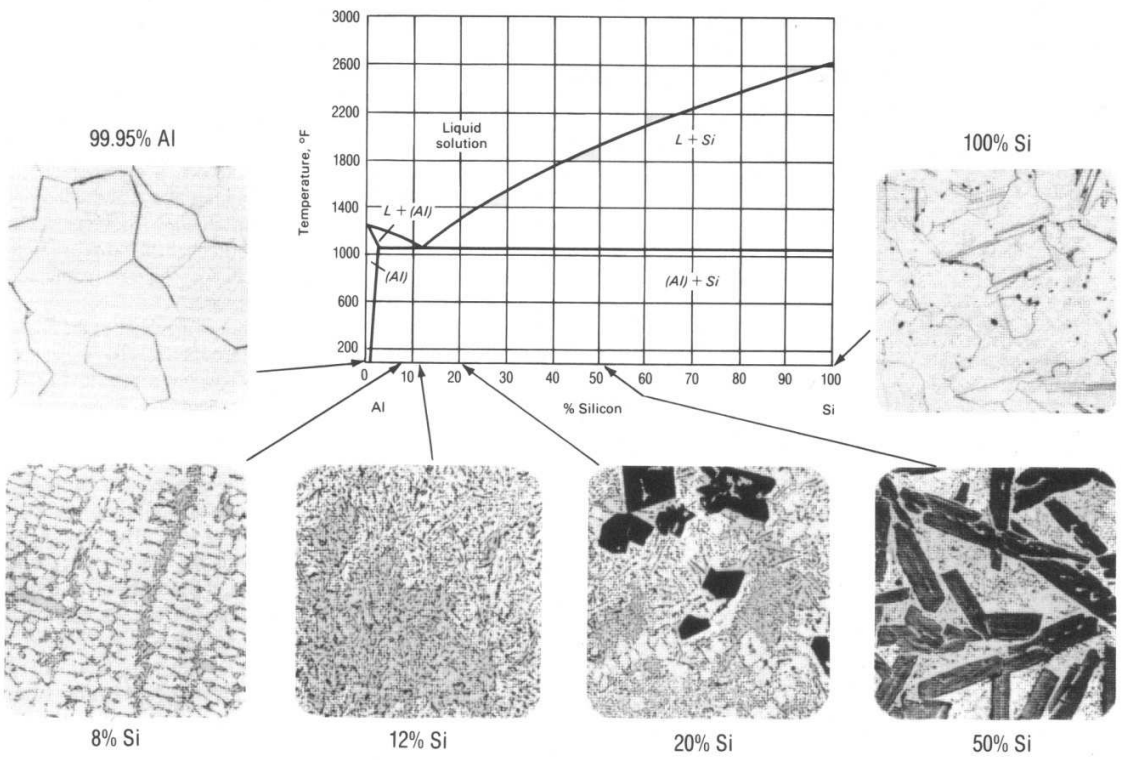
SILICIJ je osnovni legirajući element u Al-Si legurama, pa obzirom na njegovu koncentraciju, legure dijelimo na podeutektičke (4 – 7 mas. % Si), eutektičke (10 – 13 mas. % Si) i nadeutektičke (18 – 24 mas. % Si).

Ovisno od toga o kojoj se od navedenih legura radi, mijenja se i mikrostruktura. Mikrostruktura podeutektičke legure sastoji se od primarno izlučenog α_{Al} i eutektika ($\alpha_{Al}+\beta_{Si}$), eutektička se mikrostruktura sastoji od čistog eutektika ($\alpha_{Al} + \beta_{Si}$), dok se nadeutektička mikrostruktura sastoji od primarno izlučenog β_{Si} i eutektika ($\alpha_{Al} + \beta_{Si}$). Aluminij i silicij čine eutektički sustav s eutektičkom točkom pri 12,6 mas. % Si i temperaturi od 577°C, kako je prikazano faznim dijagramom na slici 3.

Aluminij kristalizira kao plošno centrirani kubični kristal. Maksimalna topljivost Si u Al je 1,5 ± 0,1 at. % pri eutektičkoj temperaturi i smanjuje se do 0,05 at. % pri 300°C. Maksimalna topljivost Al u Si je 0,016 ± 0,003 at. % pri 1190°C. Topljivost Si u Al se može izrazito povećati brzim hlađenjem taljevine. Eutektička temperatura iznosi 576°C. Latentna toplina taljenja Al iznosi 10711 J/mol. [6].

Tablica 3. Karakteristične točke Al-Si sustava. [9].

Reakcija	Sastav, mas. % Si		Temperatura, °C	Tip reakcije
$L \leftrightarrow \alpha_{Al}$	0		660,452	Taljenje
$L \leftrightarrow \alpha_{Al} + \beta_{Si}$	12,2 ± 0,1	1,5 ± 0,1	577 ± 1	Eutektička
$L \leftrightarrow \alpha_{Si}$	100		1414	Taljenje



Slika 4 . Ravnotežni binarni Al – Si dijagram i mikrostrukture lijevanih čistih elemenata i legura različitih sastava [10].

Glavni učinak silicija u aluminijskim legurama je poboljšanje svojstava lijevanja. Dodatak silicija čistom aluminiju znatno poboljšava tečljivost, otpornost na tople pukotine i sposobnost napajanja. Najčešći sastavi koji se koriste pri svim postupcima lijevanja su oni iz grupe aluminij – silicij. Komercijalne legure obuhvaćaju podeutektike i nadeutektike sve do oko 24 mas. % Si.

Silumini čine najpoznatije legure aluminija za lijevanje. Sadržaj silicija kao glavnog legirajućeg elementa je od 6-13% sa sadržajem magnezija od 0,2-0,5% magnezija. Pri tome dolazi do tvorbe očvršćivajućeg spoja Mg_2Si. Silumini nemaju veliku čvrstoću jer se u njima poslije lijevanja nalazi relativno gruba lamelarna struktura s uključcima silicija. Posjeduju osrednje mehaničke vrijednosti. Izvanredno se dobro oblikuju lijevanjem, dobro se zavaruju i posjeduju dobra antikorozivna svojstva. Silumini se s obzirom na kemijski sastav mogu podijeliti na dvije grupe [11]:

1. s višim sadržajem silicija i magnezija uz dodatak mangana, kroma ili cirkonija. Imaju bolja mehanička svojstva. Upotrebljavaju se u nosivim elementima
2. s nižim sadržajem silicija i magnezija, što im omogućuje velike brzine prešanja i odličnu oblikovljivost uz nešto lošija mehanička svojstva. Ova skupina ima široku primjenu kao na primjer za dekoracije, prozore, vrata, fasade, zavarene dijelove, cijevi, transportnu opremu, karoserije i sl.

Prisustvo silicija utječe i na smanjenje koeficijenta toplinske ekspanzije što je u nekim slučajevima vrlo značajno npr. za izradu klipova motora. Nedostatak silumina je njegova izrazita sklonost ka apsorpciji plinova, uslijed čega odljevci mogu postati porozni. Također se nedostatkom može smatrati primjetno opadanje čvrstoće s porastom temperature, pa se preporučuje radna temperatura u primjeni ispod 300 °C [11].

ŽELJEZO poboljšava otpornost na tople pukotine i smanjuje sklonost lijepljenja legure za stjenke matrice pri tlačnom lijevanju. Ipak, porast sadržaja željeza je praćen sa znatnim smanjenjem istezanja i žilavosti, te pojave poroznosti uslijed stezanja u odljevcima. Željezo je jedan od važnijih legirajućih elemenata, ali i glavni element nečistoća u aluminijskim legurama. Pojavljuje se već pri proizvodnji primarnog metala iz sirovinskih materijala koji se upotrebljavaju u elektrolitskom procesu. Osim toga, izvor željeza može biti i otpad koji se ulaže pri pretaljivanju u proizvodnji sekundarnog aluminija, stoga posebnu pažnju treba posvetiti selekciji i klasiranju otpada.

Aluminij stvara niz intermetalnih spojeva s njegovim legirajućim elementima. Intermetalni spojevi su krute otopine sa značajnim kapacitetom za otapanje ostalih elemenata [12]. Njihov sastav, premda izražen kao kemijska formula, varira [13]. Uz to, otopljeni atomi u željezom bogatim intermetalnim spojevima zauzimaju često mjesta Al, Fe i Si. Zamjena (supstitucija) Mn i Cr za Fe je dovoljno uobičajena da se ta tri elementa često grupiraju zajedno u kemijskoj formuli, na primjer $Al_5(Fe,Mn,Cr)Si$.

Željezne nečistoće u Al-Si ljevačkim legurama stvaraju tvrde, krhke intermetalne faze koje smanjuju duktilnost i u manjoj mjeri čvrstoću. Najštetnija željezom bogata faza je β (Al_5FeSi), koja se pojavljuje u obliku pločica. Uz to što djeluje kao izvor naprezanja u metalnoj osnovi, β-faza također povećava poroznost blokirajući kanale napajanja između skrutnutih dendrita. Rezultirajuća poroznost smanjuje trajnu dinamičku čvrstoću. Ostale željezom bogate faze su tvrde i krhke kao β-faza, ali imaju manje štetne oblike. Postoji nekoliko korisnih učinaka željeza poput povećanja čvrstoće kod povišenih temperatura, otpornosti na trošenje i pucanja strugotine tijekom strojne obrade.

Faza Al_5FeSi nastaje kad je sadržaj Fe iznad kritične koncentracije, uzrokujući drastično smanjenje mehaničkih svojstava. Kao funkcija debljine stijenke i brzine hlađenja, kritična koncentracija Fe je oko 0,5 - 0,7% Fe za odljevke lijevane u pješčane kalupe. Procesi lijevanja s bržim hlađenjem dozvoljavaju višu kritičnu koncentraciju Fe, sve do oko 1,1 % za tlačni lijev.

Štetan sadržaj Fe može se djelomično neutralizirati dodatkom Mn većeg od jedne polovine koncentracije Fe. Ostali elementi, kao Cr, Mo i Co mogu biti jednaki ili djelotvorniji od Mn. Međutim, Mn i Cr povećavaju ukupan iznos Fe-bogatih intermetalnih spojeva za oko 3,3 vol.% za svaki mas. % Fe + Mn + Cr. Štetan utjecaj Fe povezuje se s porastom volumnog udjela β-faze [14].

Topljivost željeza u taljevini je prilično visoka (0,05 % pri 660 ^oC), vodeći do eventualnog otapanja željeznih materijala koji su u kontaktu s rastaljenim aluminijem. Premda su čelični alati, koji se rabe za manipulaciju rastaljenim aluminijem, premazani vatrostalnim materijalom (suspenzijom), često se pojavljuje otapajuće trošenje i lijepljenje (prijanjanje). Kao

posljedica toga, minimalizicija trošenja alata u tehnologijama tlačnog lijevanja, moguća je održavanjem sadržaja Fe iznad 0,8 %. Topljivost Fe u krutom aluminiju je daleko niža osobito pri sobnoj temperaturi ili u prisutnosti legirajućih elemenata koji tvore spojeve s Fe. Čestice bogate na željezu izlučuju se kod intermedijarnih temperatura i ne mogu se ponovno otopiti u krutom stanju.

Tablica 4. Intermetalne faze na osnovi željeza u u Al-Si legurama [8].

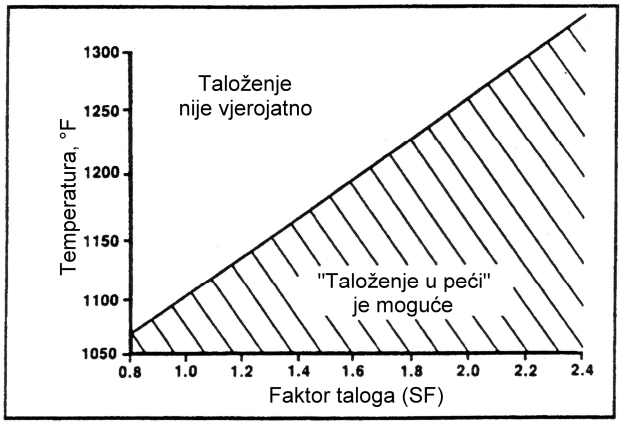
Identifikacija	Kristalna struktura	Temp. taljenja, °C
α - $Al_{15}Fe_3Si_2$	Heksagonalna	860
β - Al_5FeSi	Monoklinska	870
π - $Al_8Mg_3FeSi_6$	Heksagonalna	-
δ - Al_4FeSi_2	Tetragonalna	-

Uvjeti koji kontroliraju (upravljaju) stvaranje α-faze umjesto β-faze nisu dobro razjašnjeni. β-faza je uglavnom povezana sa sadžajem Fe većim od 1%, grubo uzevši mjesto eutektičkog žlijeba na Al-Si-Fe faznom dijagramu. Međutim dovoljno Fe segregira tijekom skrućivanja uzrokujući nastanak β faze, čak i kad je sadržajdaleko niži od 1% [9]. Dokazano je da se pločice β - faze izlučuju u Al-Si binarnim legurama samo pri koncentracijama Fe > 0,5% [15].

Talog *(eng. sludge)*. Željezo, mangan i krom skloni su segregaciji na dno taljevine aluminija u pećima za taljenje i držanje te stvaranje krutih čestica α-faze kao α-$Al_{15}(Fe,Mn,Cr)_3Si_2$. Ta je faza gušća od rastaljenog aluminija i stvara krute čestice taloga, koje mogu biti isprane u odljevke djelujući štetno na strojnu obradivost [16]. Sklonost rastaljene legure, da stvara talog, može se predvidjeti pomoću temperature držanja i faktora taloga. Visok sadržaj Fe i niske temperature držanja legura za tlačno lijevanje čini pećno taloženje stvarnom smetnjom [15].

Dijagram faktora taloga određuje se sljedećom jednadžbom [15]:

$$SF = \% Fe + 2 \% Mn + 3 \% Cr$$



Slika 5. Dijagram faktora taloga (SF) koji pokazuje temperature i sastave pri kojima može nastati talog [16].

Ustanovljeno je sljedeće:
- primjereno nižoj likvidus temperaturi u blizini Al-Si eutektika segregira Fe, Mn i Cr u eutektičkim legurama manje nego u podeutektičkim,
- porastom sadržaja Cu povećava se segregacija,
- Mg, Ti, Ni, Zn, Pb pri uobičajenim koncentracijama nemaju utjecaja na segregaciju.

Neutralizacija djelovanja željeza je poticanje stvaranja kompaktne morfologije kineskog pisma i sprječavanje pločaste morfologije s ciljem poboljšanja čvrstoće, duktilnosti i drugih svojstava [17]. Važan mehanizam za neutralizaciju je sniženje temperature pri kojoj β-faza precipitira prvo iz taljevine. Najdjelotvorniji način sprječavanja stvaranja β-faza su uravnoteženje Mn i Fe sadržaja i povećanje brzine hlađenja [17]

- zadržati udio željeza ispod kritičnog sadržaja: $Fe_{krit} \approx 0.075$ x [%Si] – 0.05.
- pri visokim brzinama hlađenja/skrućivanja dozvoljen je viši sadržaj željeza (1,1 mas.%).
- neutralizacija štetnog utjecaja Fe dodatkom Mn vodeći računa o odnosu udjela Mn:Fe ~ 0,5 radi promoviranja izdvajanja željeznih faza u morfologiji kineskog pisma $Al_{15}(Mn,Fe)_3Si_2$, radije nego u igličastoj morfologiji Al_5FeSi, s maksimalnim udjelom koji minimalizira taloženje

BAKAR. Prve i najčvršće legure aluminija bile su one s 4 – 10 mas. % Cu. Bakar znatno poboljšava čvrstoću i tvrdoću u primarnom (lijevanom) i toplinski obrađenom stanju. Legure s 4 – 6 mas. % Cu odgovaraju više za toplinsku obradu. Bakar općenito smanjuje otpornost na koroziju. Dodaci bakra također smanjuju otpor na tople pukotine i smanjuju livljivost. [8]. Također bakar poboljšava obradivost legura povećavajući tvrdoću matrice. S druge strane, Cu uglavnom smanjuje otpornost prema koroziji aluminija, dok u određenim legurama povećava osjetljivost korozijskog naprezanja. Krajnja vučna sila u legurama je povećana s toplinskom obradom, brzinom hlađenja kalupa (grafitnog) i sadržajem Cu do 1,5 %. Krajnja vučna sila se povećava zbog precipitacije faza bakra u interdendritnom prostoru nastalim povećanjem sadržaja bakra. Najbolja mehanička svojstva postižu se kod sadržaja bakra od 1,5 % u Al-Si-Mg legurama očvrsnutim u grafitnim kalupima [18].

MANGAN se normalno smatra nečistoćom u lijevanju i kontrolira se do niskih granica u većini sastava u gravitacijskom lijevanju. Mangan je važan legirajući element u sastavima namijenjenim gnječivim produktima. Ako nema procesa očvršćavanja hladnom deformacijom, mangan ne pruža značajnu prednost u aluminijskim legurama. Ipak, postoje neki podaci, da veliki udio $MnAl_6$ u legurama koje sadrže više od 0,5 mas. % Mn može povoljno utjecati na unutarnju ispravnost odljevka. Mangan se također može koristiti za mijenjanje sposobnosti kemijske završne obrade i za anodnu zaštitu [8]. Dodavanjem mangana Al legurama također se poboljšava vlačna čvrstoća, kako se značajno poboljšava otpornost na zamor. Otpornost na koroziju također se poboljšava dodavanjem mangana [18].

MAGNEZIJ je osnova za razvoj čvrstoće i tvrdoće u toplinski obrađenim Al – Si legurama, i obično se koristi u mnogo složenijim Al – Si legurama koje sadrže bakar, nikal i druge elemente za iste namjene. Faza očvršćavanja Mg_2Si pokazuje korisno ograničenje topljivosti koje se odnosi na približno 0,70 mas. % Mg, iznad kojeg nema ni daljnjeg

očvršćavanja ni omekšavanja metalne osnove. Obično spoj koji u Al – Si grupi ima najbolju čvrstoću je onaj s 0,070 – 0,40 mas.% Mg [8].

TITAN se upotrebljava za usitnjavanje zrnate strukture aluminijskih legura, često u kombinaciji s malim količinama bora. Dodatak titana s udjelom većim od stehiometrijskog odnosa TiB_2 potreban je za efikasno usitnjavanje zrna. Titan se često koristi u koncentracijama većim od onih potrebnih za usitnjavanje zrna, te za smanjivanje sklonosti nastanka pukotina u sastavima osjetljivima na tople pukotine [8]. Poboljšano svojstvo korozije može se dobiti povećanjem sadržaja Ti u legurama aluminija. Ali povećanje sadržaja Ti od 0.15% iznad peritektičke točke može utjecati na rafiniranost zrna i uzrokovati poteškoće pri lijevanju. Rafiniranost zrna je učinkovitija sa normalnim sadržajem Ti u rasponu od 0,015%. Dodavanjem većeg sadržaja Ti , struktura zrna postaje grublja. Dodatak Ti u Al-Si legurama rezultira precipitacijom intermetalnog spoja Al_3Ti faze, koja izaziva povećanje mikročvrstoće u binarnoj leguri. Toplinska obrada legura koje sadrže Ti na 200°C kroz 6 sati poboljšava otpornost na trošenje [18].

BOR kombiniran s drugim metalima tvori boride, kao AlB_2 i TiB_2. Titanov borid tvori stabilnu nukleacijsku podlogu (klice) za interakciju s aktivnom fazom za usitnjavanje zrna kao $TiAl_3$ u rastaljenom aluminiju. Metalni boridi smanjuju vijek trajanja alata pri strojnoj obradi i u obliku grubih čestica stvaraju uključke sa štetnim djelovanjem na mehanička svojstva i duktilnost. Pri visokim koncentracijama bora, boridi doprinose taloženju u peći, djelomičnoj aglomeraciji čestica i porastu rizika od stvaranja uključaka u odljevku [8].

NIKAL se koristi da bi poboljšao toplo očvršćavanje Al-Si legura. Mikrostruktura Al-Ni legura sadrži tanku i homogenu distribuciju intermetalnih spojeva u aluminijevoj matrici, indentificirana kao Al_3Ni. Sadržaj intermetalnog Al_3Ni raste kako sadržaj Ni raste u leguri. Pokazalo se također da taj spoj poboljšava čvrstoću, te otpornost na sabijanje i savijanje [18].

BERILIJ mijenja oblik željeznih spojeva iz iglica ili tanjurastog oblika u oblik kineskog pisma ili mnogokuta. I spoj obogaćen željezom se nagomilava kada je sastav željeza visok. Također Be-Fe faza nastaje tijekom peritektičke reakcije na dijelovima obogaćenim titanom i lociranim unutar aluminija. To vodi prema boljim mehaničkim svojstvima legure. Dodatak Be mijenja morfologiju spojeva obogaćenih željezom u oblik kineskog pisma i mnogokuta. Sveukupne Be-Fe faze se nalaze u legurama koje imaju visoki sadržaj željeza. Be-Fe faze se nalaze unutar aluminija. Mehanička svojstva legure koje sadrže Be se jako malo mijenjaju.

CINK je prisutan kao prihvatljiva nečistoća u lijevanim legurama. Cink je neutralan, niti poboljšava niti umanjuje svojstva legure. Promatrani su visoko gusti precipitati u legurama koji sadrže cink. Legure koje sadrže 1,8% cinka sadrže precipitate u obliku štapića. Legure s 1,5 % cinka imaju najvišu krajnju vlačnu čvrstoću. [18]

NATRIJ modificira Al – Si eutektik. Njegovo prisustvo pojačava krhkost u Al – Mg legurama. Natrij reagira s fosforom reducirajući njegovu efikasnost u modificiranju eutektika i usitnjavanju primarne silicijske faze.

STRONCIJ se koristi za modificiranje Al – Si eutektika. Djelotvorna modifikacija se može postići pri vrlo niskim koncentracijama, ali je opseg sadržaja stroncija obično 0,008 – 0,040 mas. %. Veći dodaci vezani su uz poroznost odljevaka, poglavito kod debelostjenih komada ili postupaka proizvodnje gdje se skrućivanje odvija puno sporije. Pri višim koncentracijama stroncij može nepovoljno djelovati na učinkovitost otplinjavanja [8].

2.6. VIŠEKOMPONENTNE LEGURE ALUMINIJA

Najveći broj legura aluminija sadrži, pored uobičajenih primjesa željeza i silicija, još dva ili više namjerno dodana legirajuća elementa radi poboljšanja čvrstoće ili otpornosti prema koroziji, ili se pomoću njih postižu svojstva koje dvojne legure na bazi aluminija ne posjeduju. Zbog toga se o tehničkim legurama aluminija ne može govoriti ni kao o dvojnim ni kao trojnim, nego, slično čelicima, o višekomponentnim legurama.

Strukturu lijevanih višekomponentnih legura na bazi aluminija čine najvećim dijelom primarni kristali raspoređeni u višekomponentnom eutektiku. U legurama za gnječenje su krti eutektički ili peritektički kristali izdrobljeni i raspoređeni u osnovi višestruko legirane čvrste otopine.

Primjerice legure tipa **AlSiCu** sadrže pored 12 % Si još i 0,8% Cu i 0,3% Mn, pri čemu dodatak bakra utječe na usitnjavanje zrna i omogućava precipitacijsko očvršćivanje. Dodatkom bakra povećava se i trajna dinamička čvrstoća tako da se legure ovog tipa mogu primjenjivati za izradu složenih odljevaka, kao što su kućišta motora i dr.

2.7. SEKUNDARNI ALUMINIJ

Za razliku od primarnog aluminija, produkta redukcije glinice, sekundarnim aluminijem se smatra onaj dobiven iz otpadaka nastalih preradom i upotrebom aluminija [19]. Ekonomska opravdanost, pogotovo u razdoblju energetske krize, nameće se činjenicom, da potrebna energija za dobivanje aluminija elektrolizom glinice iznosi 15 000 do 18 000 kWh/t, a za dobivanje iz sekundarnih sirovina u prosjeku oko 3 do 5 000 kWh/t [20,21]. Relativna antikorozijska otpornost aluminijskih materijala omogućava da se povrat prerađuje kao visoko vrijedan materijal.

Sekundarni aluminij se prvenstveno usmjerava za proizvodnju ljevačkih legura, jer se u suvremenim topioničkim postrojenjima potpuno ravnopravno proizvodi kao i iz primarnog aluminija [19, 20]. Od 70 do 75 % primarnog aluminija, ugrađenog u potrošnu robu, nakon potrošnje ili upotrebe, može se reciklirati kao sekundarni aluminij.

Vrednovanje povrata provodi se prema sljedećim kriterijima:

- kemijski sastav:
  - povrat čistog Al

- povrat Al - legura
  a) bez Cu ili bez Zn
  b) sa sadržajem Cu, Zn, Si ili Mg

– vrste legura obzirom na prethodnu upotrebu:
  - ljevačke legure
  - gnječive legure

– porijeklo:
  - cirkulacijski otpadak prerađivačke industrije (sortiran)
  - sakupljački otpadak (nesortiran)

– oblik i veličina:
  - veliki komadi
  - sitni komadi, paketirani ili rasuti

– prisutna onečišćenja:
  – željezni dijelovi, teški metali, plastika, guma, papir, ulje, boje, prljavština i oksidi.

2.7.1. Postupak prerade sekundarnog aluminija

Zadatak pripreme aluminijskog otpada sastoji se u tome da se iz njega nakon odstranjivanja nečistoća, proizvede metal jednako vrijedan primarnom aluminiju. Da bi se to postiglo, potrebno je provesti nekoliko operacija kao što su:

- priprema otpatka,
- sortiranje,
- pretaljivanje,
- rafinacija,
- lijevanje očišćenog metala,

Aluminijske sekundarne sirovine razlikuju se po sadržaju nemetalnih uključaka - aluminijskih oksida Al_2O_3, pa tako praksa razlikuje „bijelu“ Al-trosku (eng. *dross*) koja je jako zasićena aluminijskim oksidima, od Al-otpada (eng. *scrap*) u kojem se aluminijski oksid javlja kao oksidna presvlaka ili površinski oksidni odnosno korozijski sloj. Međutim Al-otpad može se dalje podijeliti na različite podvrste: komadni debelostijeni otpad, tankostijeni komadni otpad i usitnjeni otpadi kao što su strugotina i folija.

U proizvodnji sekundarnog aluminija treba razlikovati tzv. "crnu" Al-trosku koja je nusprodukt proizvodnje sirovog sekundarnog aluminija pomoću solne kupke u rotacijskim pećima, od tzv. „bijele“ aluminijske troske koja nastaje pretaljivanjem aluminijskog komadnog otpada ili blokova aluminija u talioničkim i ljevaoničkim agregatima koji ne koriste taljivo kao solnu kupku, već samo praškasta sredstva za osiromašenje taline i radi zaštite taline od odgaranja i slično.

Tijekom sekundarnog pretaljivanja aluminija, primjenjuju se procesi utroskavanja (eng. *fluxing)*, odnosno prevođenja nepoželjnih komponenti u trosku dodatkom sredstva za taljenje, radi prevladavanja problema kao što su nagomilavanje oksida, stvaranje troske i uključaka. Kada se te operacije ne provode mirno, već dolazi do turbulencija u taljevini, može doći do preklapanja tankog površinskog filma i nastaje dvostruki film (eng. *bifilm*) u leguri. Veći udio „bifilmova“ uzrokuje pogoršanje kvalitete odljevka.

Budući aluminij lako oksidira, a stajanjem oksidni film hidratizira, odnosno veže se s vlagom iz atmosfere, pri taljenju otpadaka raste količina oksidnih uključaka i vodika. Zbog toga takav materijal treba neizostavno skladištiti u natkrivenom prostoru.

2.7.2. Obrada taline aluminijskih legura

Aluminij i njegove legure mogu se taliti na različite načine. U svakodnevnoj upotrebi su indukcijske lončaste peći i kanalne indukcijske peći, kružne i plamene peći ložene prirodnim plinom ili mazutom, elektro otporne i radijacijske peći. Uložak peći je raznolik i važan za izbor tipa postupka lijevanja metala. Uložak može varirati od predlegiranih ingota visoke kvalitete, do uloška isključivo od sekundarnih sirovina. Čak i pri optimalnim uvjetima taljenja i držanja taljevine, rastaljeni aluminij podložan je trima tipovima degradacije:

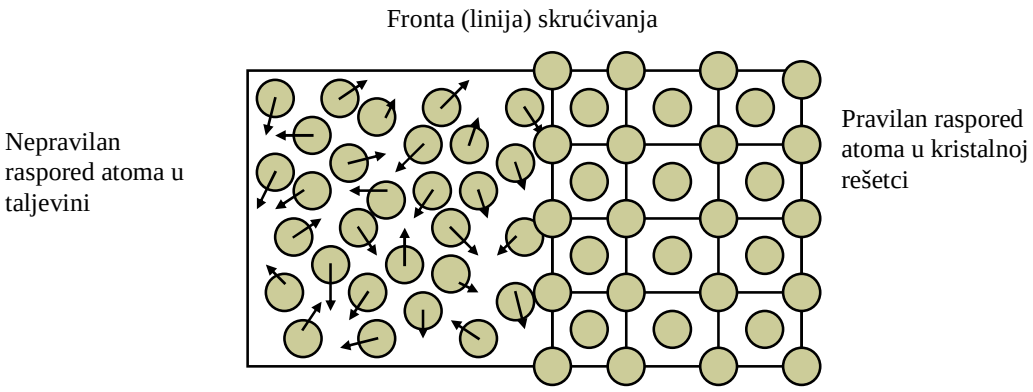
- s vremenom i temperaturom, apsorpcija vodika rezultira porastom otopljenog vodika do ravnotežne vrijednosti za specifični sastav i temperaturu,
- s vremenom se pri temperaturi taljenja javlja oksidacija taljevine; u legurama koje sadrže magnezij ne mogu se sprječiti gubici magnezija oksidacijom,
- udio elemenata karakteriziranih niskim tlakom para i visokom reaktivnošću smanjuje se kao funkcija vremena i temperature; magnezij, natrij, kalij i stroncij koji direktno ili indirektno utječu na mehanička svojstva, primjeri su elemenata koji pokazuju prijelazne karakteristike.

Turbulencija ili miješanje taljevine, te porast temperature držanja taljevine u pećima, značajno povisuju brzinu otapanja vodika, oksidaciju i gubitak pojedinih elemenata. Mehanička svojstva aluminijskih legura uvjetuju prihvatljivost odljevka, na što utječe vodikova poroznost i popratni nemetalni uključci. Smanjenje otopljenog sadržaja vodika i suspendiranih čestica, te korekcije kemijskog sastava provode se postupcima metalurške obrade taljevine prije samog lijevanja.

2.8. SKRUĆIVANJE ALUMINIJSKIH LEGURA

Skrućivanje je proces transformacije odnosno pretvorbe metala iz tekućeg u kruto stanje. Aluminij tijekom procesa taljenja gubi svoju pravilnu kristalnu strukturu, zbog toga što atomi u taljevini imaju nesređenu strukturu. Hlađenjem taline do likvidus temperature atomi počinju zauzimati svoja mjesta u kristalnoj rešetci. Proces skrućivanja obuhvaća nastajanje prvih kristala i njihov rast, odnosno kristalizaciju i formiranje mikrostrukture o čemu ovise konačna svojstva metala. Raspored atoma i struktura tekućeg metala nije u potpunosti pravilna, jer ne postoji uređenost dalekog dosega koja je karakteristična za kristalnu strukturu. Prisutna je uređenost

između najbližih atoma, odnosno postoji uređenost kratkog dosega s koordinacijskim brojem približno kao u kristalu, kao što je prikazano na slici 6. Ove fazne transformacije su osnova za tehnološke aplikacije kao što su: lijevanje ingota, blokova ili odljevaka, te usmjerenog skrućivanja kompozitnih legura i sl. Skrućivanje metala je vrlo važan proces za ljevarstvo kao tehnologiju lijevanja metala u kalupe s ciljem dobivanja željenog oblika u krutom stanju, odnosno odljevka odgovarajuće funkcionalnosti i svojstava.



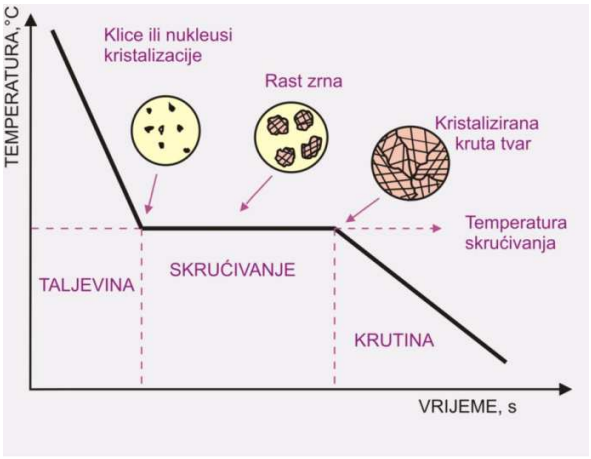
Slika 6. Shematski prikaz ponašanja atoma tijekom skrućivanja [22]

Brzina difuzije iznad temperature taljenja (likvidus temperature) nekoliko je puta veća nego u krutom stanju na temperaturama nešto nižim od temperature skrućivanja (solidus temperature). To se može objasniti pretpostavkom da je brzina difuzije u tekućem metalu povezana sa strukturnim greškama slaganja atoma. U krutom stanju difuzija se odvija preko šupljina (vakancija) i grešaka u kristalnoj strukturi, a kod tekućeg stanja brzina difuzije je promjenjiva i povećava se kao rezultat gibanja atoma.

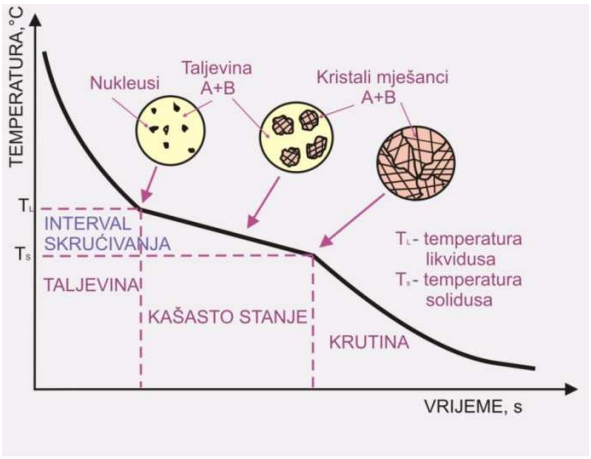
Do skrućivanja metala ili legura dolazi kada su ispunjeni sljedeći uvjeti:

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

Prijelaz iz tekućeg u kruto stanje popraćen je oslobađanjem latentne topline skrućivanja. Latentna toplina skrućivanja je količina topline koja se oslobodi kada tvar, odnosno taljevina promijeni svoje agregatno stanje iz kapljevitog u kruto pri konstantnoj temperaturi. Tijekom ovog procesa potrebno je odvesti toplinu. Ona se odvodi zračenjem, kondukcijom i konvekcijom. Brzina skrućivanja proporcionalna je brzini odvođenja topline. Na slici 7 shematski je prikazana krivulja hlađenja i skrućivanja čistog metala, a na slici 8 krivulja hlađenja i skrućivanja binarne slitine. Na obje slike uočava se zastoj (plato) na krivulji hlađenja, koji predstavlja latentnu toplinu skrućivanja. Plato je na slici 8 strm. Razlog tome nalazi se u činjenici da se skrućivanje binarnih slitina odvija u temperaturnom intervalu (T_L -T_S), dok kod skrućivanja čistih metala, skrućivanje započinje i završava na istoj temperaturi. Nakon što sva taljevina prijeđe u kruto stanje više se ne razvija latentna toplina. Brzina skrućivanja proporcionalna je brzini odvođenja topline.



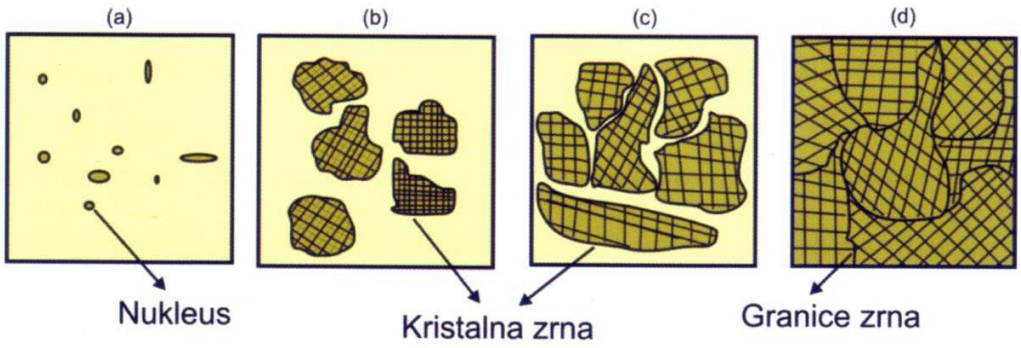
Slika 7. Shematski prikaz krivulje hlađenja i skrućivanja čistog metala [23].



Slika 8. Shematski prikaz krivulje hlađenja i skrućivanja binarne legure [23].

Skrućivanje se odvija u dvije faze:

- prvo se odvija **nukleacija** (fizikalni proces stvaranja nove faze u materijalu),
- zatim **rast kristala** (transport atoma iz taljevine na graničnu površinu kruto/tekuće) [24].



Slika 9. Shematski prikaz skrućivanja metala; (a) nukleacija kristala u taljevini metala; (b) i (c) rast kristala s napredovanjem skrućivanja; (d) skrućivanje je završeno (vide se pojedine granice zrna) [25].

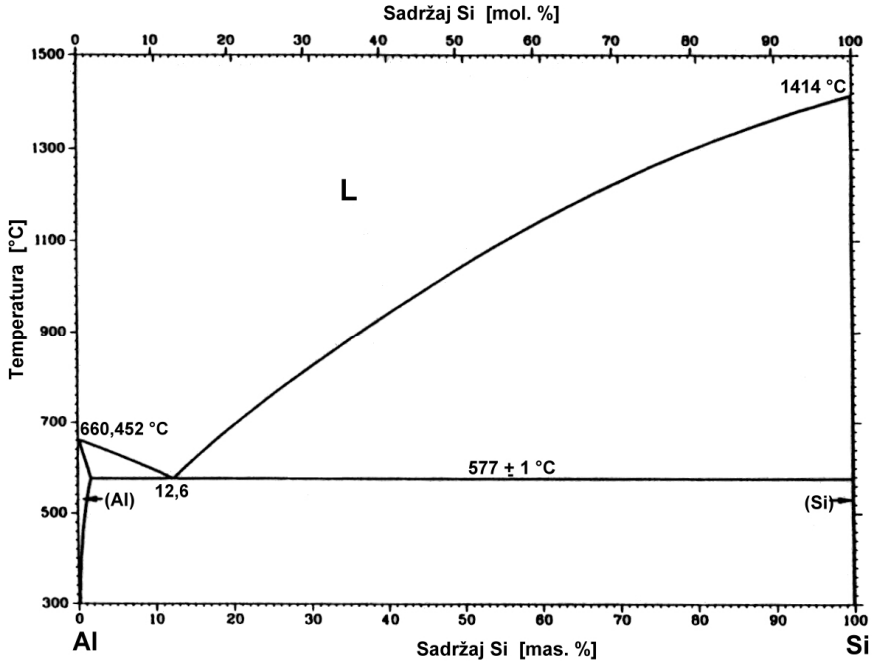
Na slici 9 prikazan je tijek skrućivanja. Uočava se da prvo nastaju klice iz kojih se razvijaju kristalna zrna. Različito orijentirana kristalna zrna (orijentacija ovisi o smjeru odvođenja topline i o kristalnoj strukturi metala) vežu se jedna na druge. Kristali rastu sve dok se ne sudare, nakon čega se njihov rast nastavlja, između njih se javljaju nepravilne granične površine koje nazivamo granicama zrna. Proces skrućivanja je završen kada nestane taljevine.
Izuzetak kod skrućivanja je rast monokristala, gdje se rast omogućava samo jednom zrnu. Postupci proizvodnje monokristala strogo su kontrolirani. Proizvodi dobiveni na ovaj način imaju specijalna svojstva koja nije moguće postići kod skrućivanja polikristaličnih metala (metala s velikim brojem zrna).

Skrućivanje čistih metala rijetko se susreće u praksi. Na skrućivanje legura utječu tri osnovna faktora: kemijski sastav, brzina rasta i temperaturni gradijent ispred fronta skrućivanja kruto/tekuće. Skrućivanje legura dijeli se na:

- skrućivanje jednofaznih primarnih kristala (skrućivanje jednofazne legure, ćelijasto i ćelijasto dendritno skrućivanje, te dendritno skrućivanje,
- skrućivanje višefaznih legura (eutektičko i peritektičko skrućivanje).

2.8.1. Skrućivanje Al-Si legure

Binarne legure Al-Si tvore eutektički sastav s eutektičkom točkom kod masenog udjela silicija 12,6% i temperature 557°C. Slika 10 prikazuje fazni dijagram Al-Si binarne legure. Legure sa sadržajem silicija manjim od 10% su podeutektičke, ako se sadržaj silicija nalazi u intervalu 11-13 % su eutektičke, a ako je sadržaj silicija veći od 13% nazivaju se nadeutektičkim [10]. U strukturi podeutektičkih legura nalazimo primarni aluminij (α-aluminij) i eutektik, u strukturi eutektičkih legura gotovo samo eutektik, a u nadeutektičkim legurama nailazimo eutektik i primarni silicij (β-silicij) [26]. Eutektik se sastoji od α-aliminija i β-silicija [27]. Ovaj eutektik je slabo povezan i nepravilan te raste u obliku eutektičkih kolonija [26].



Slika 10. Fazni dijagram Al-Si [28]

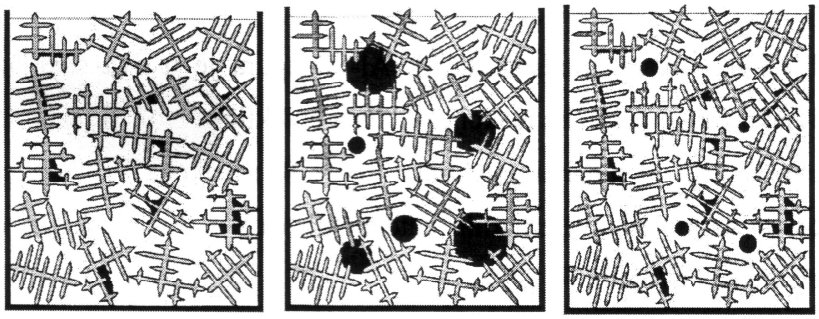
Slijed skrućivanja podeutektičkih Al-Si legura općenito prati trend:

- stvaranje mreže dendrita α-aluminija,
- Al-Si eutektička reakcija,
- precipitacija sekundarnih eutektičkih faza poput Mg_2Si i Al_2Cu

Najčešće primjenjivane Al-Si ljevačke legure su podeutektičke legure koje sadrže između 7 i 11 % silicija.

Mehanička svojstva tih legura su pod izravnim utjecajem načina na koji nastaje Al-Si binarni eutektik. Način nastanka eutektičke ($\alpha_{Al} + \beta_{Si}$) reakcije određuje iznos ,količinu, veličinu i morfologiju eutektičke faze, raspodijelu čestica eutektičkog silicija, nivo mikroporoznosti u mikrostrukturi. Poznato je da primarni α_{Al} dendriti aluminija nemaju veliku mobilnost i da se međusobno isprepliću i rezultiraju dendritnom mrežom. Naknadno se, u točki dendritne koherencije dendriti međusobno sudare. Zbog toga se transport mase, radi kompenzacije volumnog stezanja odvija putem interdendritnog napajanja. Način nukleacije i rasta eutektičke ($\alpha_{Al} + \beta_{Si}$) faze unutar dendritne mreže, značajno će utjecati na specifičnu površinu krute mreže, što će u pravilu, djelovati na napajanje tijekom posljednjih stadija skrućivanja.

Obično se pretpostavlja da nukleacija i rast Al-Si binarnog eutektika započinje na dendritima primarnog aluminija (α_{Al}) i da eutektička ($\alpha_{Al} + \beta_{Si}$) zrna imaju istu kristalnu orijentaciju kao i kolonije Al dendrita. Čistoća taljevine utječe na veličinu i morfologiju eutektičkih zrna, tj. filtrirana taljevina proizvodi grublja i štapićasta eutektička ($\alpha_{Al} + \beta_{Si}$) zrna. Utvrđeno je da veličina eutektičkih ($\alpha_{Al} + \beta_{Si}$) ćelija značajno utječe na napajanje. Tvrdi se da eutektička silicijska faza nukleira na postojećim nečistoćama. Predložena su tri moguća mehanizma eutektičkog ($\alpha_{Al} + \beta_{Si}$) skrućivanja za podeutktičke Al-Si legure: prvi mehanizam je da eutektik ($\alpha_{Al} + \beta_{Si}$) nukleira direktno s površine primarnih α_{Al} dendrita aluminija (slika 11a); drugi mehanizam je da eutektik ($\alpha_{Al} + \beta_{Si}$) nukleira na postojećim supstratima čestica u taljevini (slika 11b) i treći mehanizam je kombinacija prva dva mehanizma (slika 11c).



a b c

Slika 11. Prikaz tri moguća modela (mehanizma) stvaranja eutektika u podeutektičkim Al-Si legurama [29]

Ako eutektik ($\alpha_{Al} + \beta_{Si}$) nukleira na površini primarnih α_{Al} dendrita aluminija, aluminij bi tada u eutektiku imao istu kristalografsku orijentaciju kao i primarni α_{Al} dendriti. Ako eutektik ($\alpha_{Al} + \beta_{Si}$) nukleira s drugih nukleusa u taljevini, aluminij bi u eutektičkom zrnu imao drugačiju kristalografsku orijentaciju od susjednih kolonija aluminijevih α_{Al} dendrita, prouzrokujući tako dualnu mikrostrukturu.

S povećanjem elemenata u tragovima i nivoom nečistoća u nemodificiranim legurama, neka eutektička zrna, nukleirana sa supstrata induciranih nečistoćama, zapažena su u centralnim područjima mikrostrukture, premda je većina eutektičkih zrna nukleirala s Al dendrita.

Postoje dva osnovna mehanizma nukleacije eutektičke faze: jedan je da eutektik (α_{Al} + β_{Si}) nukleira direktno na primarnim α_{Al} dendritima, a drugi je mehanizam da nukleira na postojećim supstratima čestica u taljevini. Prvi mehanizam tipično se pojavljuje kod nemodificiranih legura, a ovaj drugi je djelotvoran kod modificiranih legura. Međutim, ovaj posljednji može se također pojaviti i kod nemodificiranih legura, ovisno o nivou pratećih elemenata i nečistoća u taljevini. Dodatak sredstva za modifikaciju eutektika, poput npr. Sr, mijenja, ne samo mehanizam rasta, već i mehanizam nukleacije eutektika.

U realnim sistemima pri temperaturi taljenja izdvaja se prvo primarni aluminij u obliku mreže dendrita i sekundarna β-(Al,Si,Fe) faza. Pretpostavlja se da prvo nukleira eutektički silicij na dendritima primarnoga aluminija i na sekundarnoj β-(Al,Si,Fe) fazi ili na heterogenim supstratima (sredstva za usitnjavanje zrna) i drugim elementima i česticama koje se nalaze u taljevini (nisu identificirane) [30]. Oblik nuklearnog silicija je pahuljast [31]. Pretpostavlja se da je silicij fasetirana faza (anizotropno raste), te da dolazi do njegovog grananja [27]. U nemodificiranim taljevinama gustoća sraslaca je mala, pa je grananje ograničeno. Dodatkom stranih čestica odnosno modifikatora gustoća sraslaca se povečava [27]. Kako se razvija mreža silicija taljevina postaje siromašnija silicijem, te se na nastale grane silicija veže eutektički aluminij [30]. U taljevini tada rastu istodobno dendritni i eutektički aluminij (konkurentni rast dendrita i eutektika) dok se ne sudare i tada raste samo eutektički silicij dok skrućivanje ne završi [30]. Silicij skrućuje u lameralnom pločastom ili igličastom obliku. Raznim procesima modifikacije taj se oblik nastoji prevesti u nama povoljniji fini vlaknasti oblik, koji poboljšava mehanička svojstva.

2.9. Al-Fe-Cu-Si SUSTAV

U ternarnom Al-Cu-Si sustavu nisu prisutni ternarni spojevi. Samo su Si i Al_2Cu faza u ravnoteži s čvrstom otopinom aluminija. Trojni eutektik se stvara pri 520-525°C i sadrži 26-31% Cu i 5-6% Si [32]. Topljivost bakra u siliciju u čvrstom aluminiju pri eutektičnoj temperaturi od 525°C iznosi 4,5% , dok topljivost silicija iznosi 1,1%. S padom temperature pada i topivost navedenih elemenata kako je to prikazano tablicom 5 [33]

Tablica 5. Sadržaj Cu i Si pri različitim temperaturama [31]

T / °C	500	460	400	300
Cu / %	4,1	3,6	1,5	0,4
Si / %	0,85	0,6	0,25	0,1

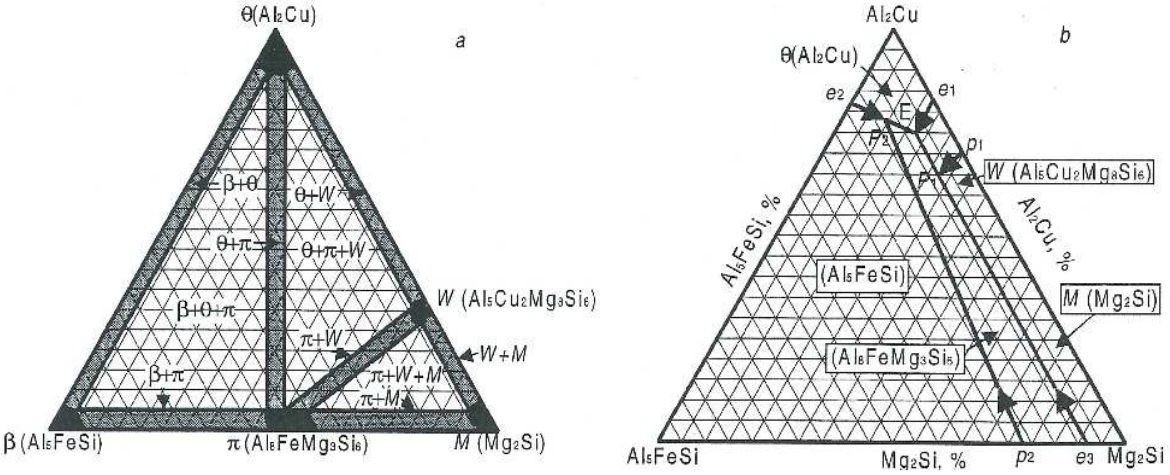
Kvaternarne faze se također ne pronalaze u Al-Fe-Cu-Si sustavu. Faze Al_2Cu, Al_3Fe, $Al_6(FeCu)$, Al_8Fe_2Si, Al_5FeSi i Si mogu egzistirati samo u ravnoteži sa čvrstom otopinom aluminija [32]. U Al-Fe-Cu-Si sustavu mogu se odvijati samo sljedećih pet invarijantnih reakcija, kako je prikazano tablicom 6 [32].

Tablica 6. Peterofazne moguće invarijantne reakcije u Al-Fe-Cu-Si sustavu [31]

Reakcije	**T/°C**	**Sastav taline**		
		Cu/%	**Fe/%**	**Si/%**
$L+Al_3Fe \rightarrow (Al)+Al_6(FeCu)+Al_8Fe_2Si$	612	13,7	1,4	0,65
$L+Al_6(FeCu) \rightarrow (Al)+Al_8Fe_2Si+Al_2FeCu_2$	607	15,2	1,3	0,7
$L+Al_8Fe_2Si \rightarrow (Al)+Al_5FeSi+Al_7FeCu_2$	579	16,7	0,8	3,2
$L+Al_7FeCU_2 \rightarrow (Al)+Al_2Cu+Al_5FeSi$*	534	27,5	0,35	4,1
$L+Al_5FeSi \rightarrow (Al)+(Si)+Al_7FeCu_2$*				
$L \rightarrow (Al)+(Si)+Al_2Cu+Al_5FeSi$**	525	26,2	0,4	5,5
$L \rightarrow (Al)+(Si)+Al_2Cu+Al_7FeCu_2$**	520	26,0	0,5	6,5

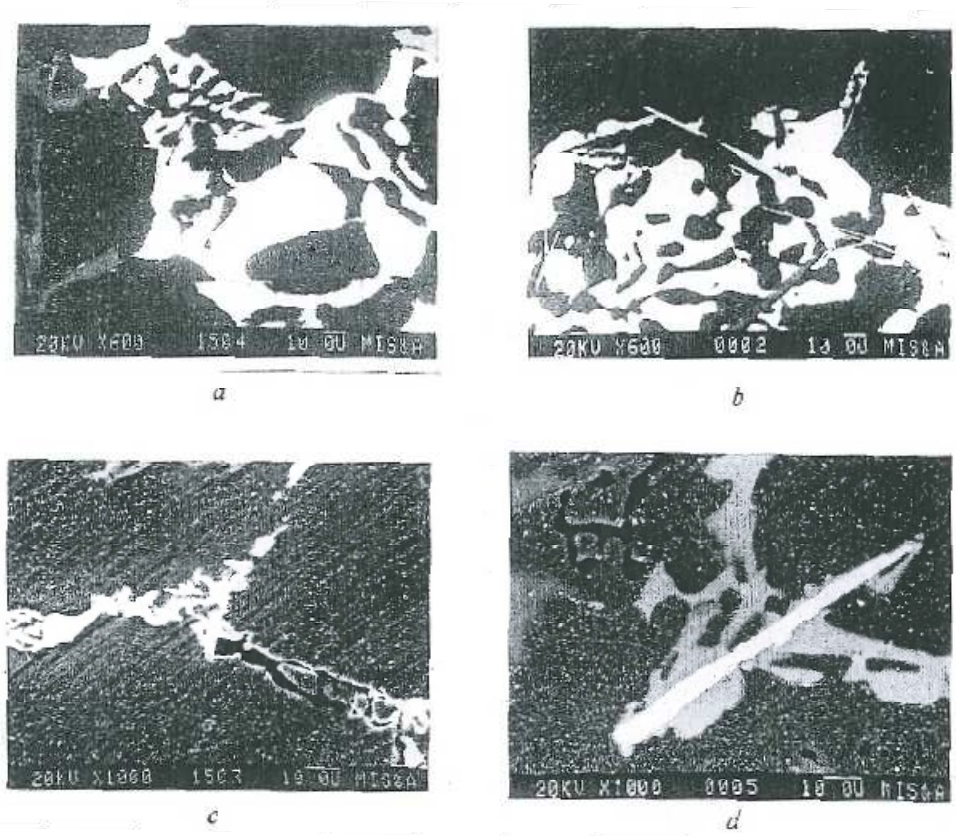
Postoje dvije različite varijante reakcija, zavisno o međusobnom položaju točaka kvaternarnog eutektika(**) i peterofaznoj peritektičkoj transformaciji (*). Također ovisi na kojim se fazama odvija eutektička reakcija, Al_5FeSi ili Al_7FeCu_2, (**). Varijante u tablici prikazane kao prve čine se više vjerojatnima.

U peterokomponentnom Al-Fe-Cu-Mg-Si sustavu bogatom na Si, može se očekivati osim (Al) i (Si) izdvajanje sljedećih faza iz ternarnih i kvaternarnih sustava: $\upsilon(Al_2Cu)$, $M(Mg_2Si)$, $\beta(Al_5FeSi)$, $W(Al_5Cu_2Mg_8Si_6)$ i $\pi(Al_8FeMg_3Si_6)$. Fazni dijagram Al-Fe-Cu-Mg-Si sustava i tipične strukture faza prikazani su slikama 12a i 12b.



Slika 12. Fazni dijagram Al-Fe-Cu-Mg-Si sistema s projekcijom Al-10Si legure [31]:
a) raspodjela faznih područja u krutom stanju;
b) granice površina s projekcijom na skrućivanje četverofaznom eutektičkom reakcijom uz participaciju čvrstih otopina Al i Si.

Karakteristična morfologija pojedinih faza prikazana je mikrostrukturnim slikama s pretražnog elektronskog mikroskopa (SEM) na slici 13.



Slika 13. Mikrostruktura Al-Fe-Cu-Mg-Si sistema (skrućivanje kontroliranim hlađenjem u pećі), SEM slike [31]:

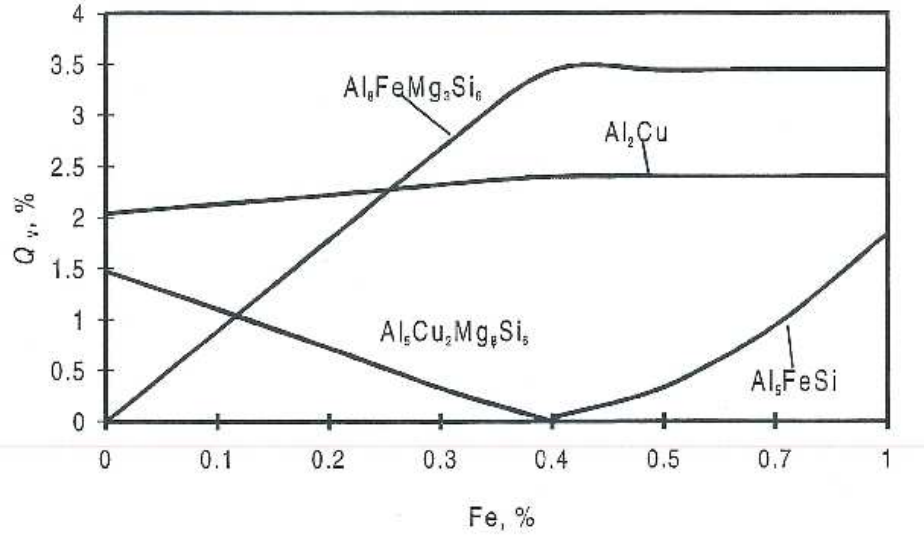
a) Al-10Si-4Cu-1Mg-0,15Fe legura; konglomerat Al_2Cu faze (bijelo), $Al_8FeMg_3Si_6$ (sivo) i (Si) (tamno sivo)

b) Al-10Si-8Cu-0,15Fe legura; Al_2Cu faze (velike bijele čestice) i Al_5FeSi (bijele iglice)

c) Al-10Si-6Cu-0,5Mg-0,5Fe legura; $Al_5Cu_2Mg_8Si_6$ faza (sivo), Mg_2Si faza (crna);

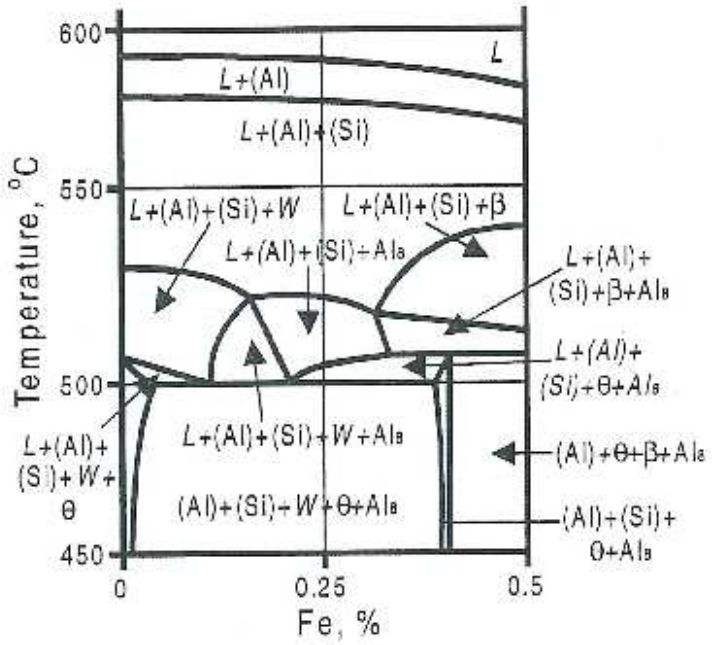
d) Al-10Si-2Mg-0,5Fe legura; $Al_8FeMg_3Si_2$ faza (siva), Al_5FeSi faza (bijela)

Poznavanje pojave faza u kvaternarnom faznom dijagramu (slika 12b) omoguće njihovu identifikaciju na prikazu izotermnog presjeka pri sobnoj temperaturi. Tako za Al-10Si-0,3Mg-Fe-Cu leguru vrijedi da mali dodatci bakra i željeza mogu dovesti do izdvajanja W, β, π i υ faza, uz istovremeno nestajanje M faze. Obzirom na višeznačnost interakcija između elemenata i različitost reakcija, jedna od mogućnosti proračuna volumnog udjela faza W, β, π i υ u ovisnosti od sadržaja Fe u Al-9Si-2Cu-0,5Mg leguri prikazana je dijagramom na slici 14.



Slika 14. Grafički prikaz ovisnosti volumnog udjela faza υ(Al_2Cu), M(Mg_2Si), β(Al_5FeSi), W($Al_5Cu_2Mg_8Si_6$) i π($Al_8FeMg_3Si_6$) od sadržaja Fe pri 20°C u Al-9Si-2Cu-0,5Mg leguri [31].

Sinergijom prethodnih razmatranja moguće je sistem pojednostavniti razmatranjem utjecaja sadržaja Fe na politermni presjek Al-Fe-Cu-Mg-Si faznog dijagrama pri 10%Si, 5%Cu i 0,5%Mg, kako je to prikazano slikom 15.



Slika 15. Politermni presjek Al-Fe-Cu-Mg-Si sustava [31]

Usuglašavanjem svih literaturnih navoda slijede invarijantne rekacije u Al-Fe-Cu-Mg-Si sustavu s participacijom Al_2Cu faze, prikazane tablicom 7.

Tablica 7. Invarijantne reakcije u Al-Fe-Cu-Mg-Si sustavu.

EUTEKTIČKE REAKCIJE
$L \rightarrow (Al)+Al_2Cu+Mg_2Si+Al_7FeCu_2+A_{l2}CuMg$
$L \rightarrow (Al)+(Si)+ Al_2Cu+Al_8FeMg_3Si_6+Al_5Cu_2Mg_8Si_6$
PERITEKTIČKE REAKCIJE
$L+Al_5FeSi \rightarrow (Al)+(Si)+Al_2Cu+Al_8FeMg_3Si_6$
$L+Al_7FeCu_2 \rightarrow (Al)+Al_2Cu+Mg_2Si+Al_5FeSi$
$L+Mg_2Si \rightarrow (Al)+Al_2Cu+Al_8FeMg_3Si_6+Al_5Cu_2Mg_8Si_6$
$L+ Al_5FeSi \rightarrow (Al)+Al_2Cu+Mg_2Cu+Al_8FeMg_3Si_6$

2.9.1. Tijek skrućivanja EN AB AlSi9Cu3(Fe) legure

Slijed skrućivanja eutektičkih Al-Si legura odvija se u dva stadija: stvaranje α_{Al}-dendrita i naknadne eutektičke reakcije. Glavna eutektička reakcija u podeutektičkim Al-Si legurama je Al-Si binarna eutektička ($\alpha_{Al} + \beta_{Si}$) reakcija iza koje slijede relativno mali iznos ternarnih ili kvaternarnih ($\alpha_{Al} + \beta_{Si}$) reakcija, ovisno o sadržaju pratećih elemenata u leguri. Kemijski sastav ispitivane AlSi9Cu3(Fe) legure propisan je normom EN 1706:2010 [4] i prikazan u tablici 8.

Tablica 8. Zahtjevani kemijski sastav AlSi9Cu3(Fe) legure [4].

Element	**Si**	**Fe**	**Cu**	**Mn**	**Mg**	**Zn**	**Ti**	**Ni**	**Cr**	**Pb**
mas. %	8,0-11,0	0,6-1,1	2,0-4,0	0,55	0,15-0,55	1,2	0,20	0,55	0,15	0,35

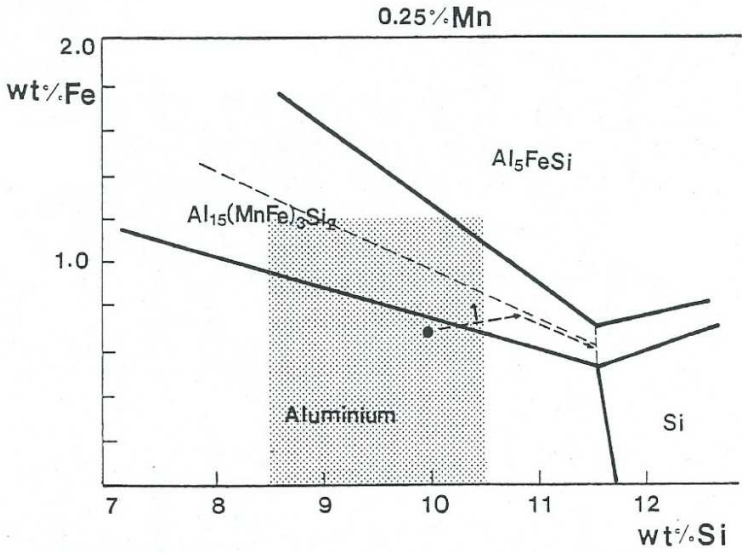
U tablici 9 prikazane su reakcije koje se odvijaju tijekom skrućivanja AlSi9Cu3(Fe) legure [9].

Tablica 9. Reakcije koje se odvijaju tijekom skrućivanja AlSi9Cu3(Fe) legure [9].

Redoslijed odvijanja reakcije	**Opis reakcije**	**Reakcija**	**T /°C [38]**	**T /°C [37]**
1	razvoj dendritne mreže	$L \rightarrow \alpha_{Al}$	609	610
2	precipitacija AlMnFe i AlFeSi faza	$L \rightarrow \alpha_{Al} + Al_{15}(FeMn)_3Si_2$	590	
		$L \rightarrow \alpha_{Al} + Al_{15}(FeMn)_3Si_2 + Al_5FeSi$		
3	osnovna eutektička reakcija	$L \rightarrow \alpha_{Al} + \beta_{Si} + Al_5FeSi$	575	562
4	transfornacija AlFeSi u AlMgFeSi fazu + precipitacija sekundarnog eutektika Mg_2Si	$L \rightarrow \alpha_{Al} + \beta_{Si} + Mg_2Si + Al_6Mg_3FeSi_6$	-	554
5	precipitacija ternarnog eutektika Al_2Cu	$L \rightarrow \alpha_{Al} + Al_2Cu + \beta_{Si}$	525	510
6	precipitacijaAlCuMg faze	$L \rightarrow \alpha_{Al} + \beta_{Si} + Al_2Cu + Al_5Mg_8Cu_2Si_6$	507	490

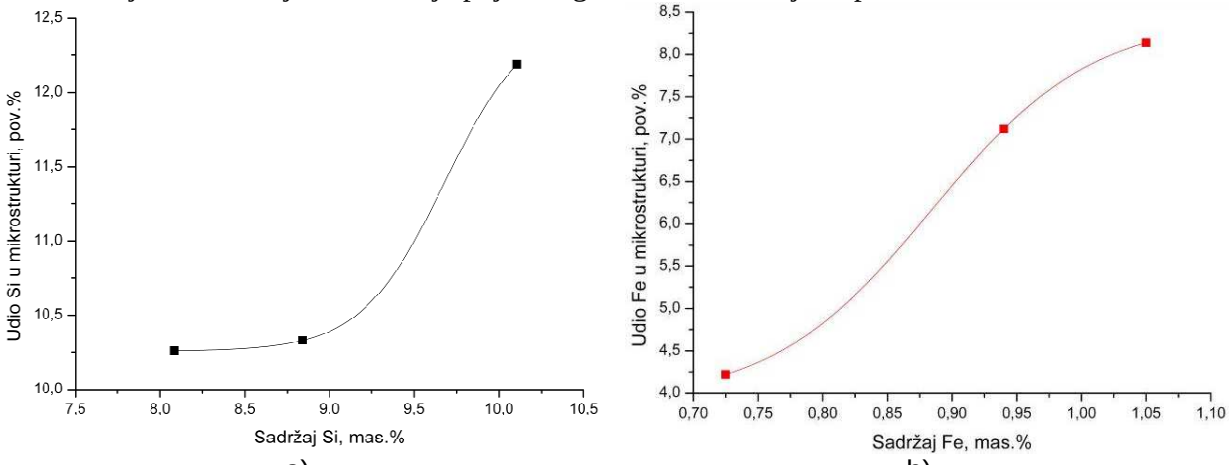
Proces skrućivanja AlSi9Cu3(Fe) legure započinje stvaranjem dendritne mreže primarnog aluminija α_{Al}, potom slijedi precipitacija $Al_{15}(MnFe)_3Si_2$i Al_5FeSi faza. Na nešto nižoj temperaturi dolazi do osnovne eutektičke reakcije (α_{Al} + β_{Si}) i precipitacije silicija i MnFe faza. Daljnjim hlađenjem, zbog visokog sadržaja Cu i Mg precipitiraju Al_2Cu i Mg_2Si faze, i kompleksne intermetalne faze poput $Al_5Mg_8Cu_2Si_6$.

Zbog prisustva drugih elemenata u talini dolazi do nastanka raznih intermetalnih spojeva i faza. Legura AlSi9Cu3(Fe), obzirom na razvoj mikrostrukture, svrstava se u skupinu eutektičkih legura, namijenjenih tlačnom lijevanju. Uz sadržaj mangana od 0,25-0,35 mas.% i raspon sadržaja silicija od 8-11 mas.%, te varijabilni sadržaj željeza od 0,6 – 1,1 mas.% moguće je pretpostaviti preferirani razvoj faza na osnovi željeza [9].



Slika 16. Razvoj intermetalnih željeznih faza obzirom na sadržaj silicija, željeza i mangana [9].

Mikrostrukturnom analizom udjela eutektičkog silicija i željeznih faza moguće je utvrditi ovisnost njihova razvoja od sadržaja pojedinog elementa, kako je to prikazano na slici 17 [34].



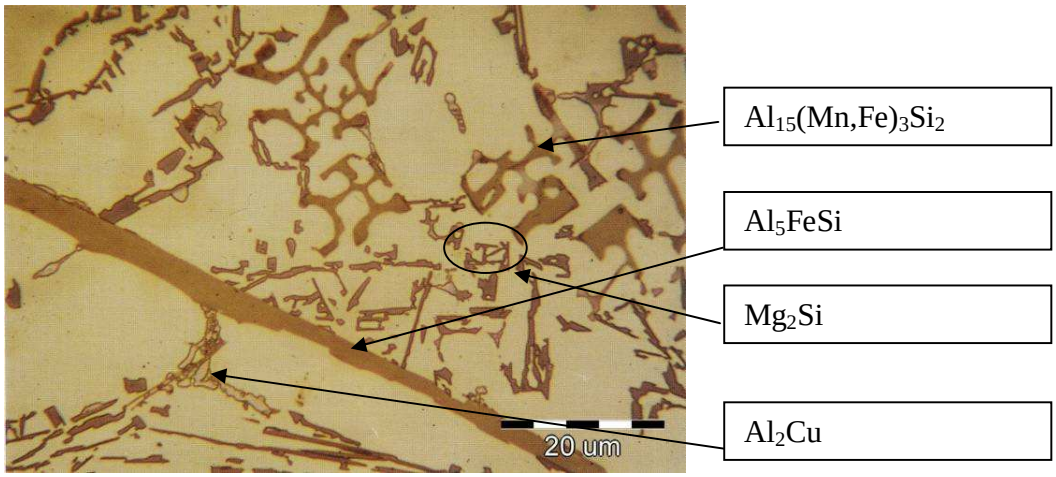
Slika 17. Udio faza na osnovi Si (a) i Fe (b) u mikrostrukturi obzirom na pripadajuće sadržaje kemijskih elemenata [34].

Sadržaj pojedinih faza prati trendove aproksimirane matematičkim modelima jednadžbama (1) i (2) uz visoke koeficijente korelacije:

$f(Si) = 10,26 + (12,53 – 10,26)/(1 + \exp((w(Si)- 9,68)/ 0,25))$, pov.% $R^2=1$ (1)
$f(Si) = 8,43 + (3,89 – 8,43)/(1 + \exp((w(Fe)- 0,88)/ 0.06))$, pov.% $R^2=1$ (2)

Dijagram na slici 17 ukazuje da niži sadržaj silicija omogućava širi interval stabilnosti željeznih faza $Al_{15}(MnFe)_3Si_2$, morfologije kineskog pisma (eng. *Chinese script*). Viši sadržaj silicija i željeza potiču izdvajanje intermetalne željezne faze igličaste morfologije Al_5FeSi koja nepovoljno utječe na mehanička svojstva legure.

Karakteristični mikrokonstituenti AlSi9Cu3(Fe) legure prikazani su slikom 18.



Slika 18. Mikrostruktura uzorka AlSi9Cu3(Fe) legure hlađenog brzinom 5°C/s, pri povećanju 1100x [9].

2.9.2. Svojstva EN AB AlSi9Cu3(Fe) legure

Legura AlSi9Cu3(Fe) ima izvrsna mehanička svojstva. Ima visoku otpornost na koroziju i agresivnost morske vode. Otporne su na povišenu temperaturu, dobro se zavaruju i odlikuju se malom specifičnom masom i odličnom livljivošću.

Legura „eutektičkog“ sastava je za opću primjenu, a najčešće se upotrebljava za izradu tankostojenih odljevaka postupkom visokotlačnog lijevanja, te odljevaka otpornih na vibracije. Odlikuje se visokom zaptivnošću. Legura zahtjeva obradu taline usitnjavanjem zrna i modificiranjem eutektičkog silicija. Usitnjavanje zrna provodi se dodatkom predlegure Al-Ti-B, a za modifikaciju primjenjuju se različiti kemijski modifikatori od kojih su najznačajniji oni na bazi Na, osobito za odljevke lijevane u jednokratne kalupe, dok se za kokilni lijev češće primjenjuje Sr ili Ba. Modifikacijom dolazi do promjene morfologije zrna eutektičkog silicija iz igličastog i pločastog u finiji vlaknasti oblik čime se poboljšava vlačna čvrstoća legure.

Tablica 10. Svojstva AlSi9Cu3(Fe) legure [35].

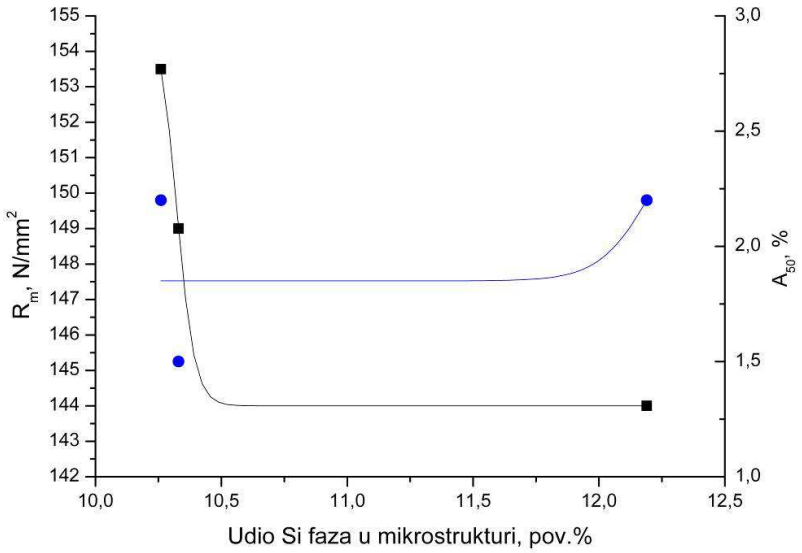
Mehanička svojstva	Jedinica	Vrijednost
Young-ouv modul	MPa	72000-75000
Vlačna čvrstoća	MPa	150-160
Istezanje	%	1-4
Granica plastičnosti	MPa	80-90
Tvrdoća	HB	50-55
Toplinska ekspanzija	K	0.0000021
Specifična toplina	J/kg K	970
Temperatura taljenja	°C	533-580
Gustoća	kg/m³	2650
Otpornost	Ohm mm²/m	0.015-0.022
Elektrokemijski potencijal	V	-1.66

Zahtjevana mehanička svojstva proučavane legure propisana su normom EN 1706:2010 [4] i prikazana u tablici 11.

Tablica 11. Zahtjevana mehanička svojstva odvojeno lijevanih ispitnih uzoraka [4].

R_m/ MPa	$R_{p0,2}$/ MPa	$A_{50\ mm}$/ %	HB
135	90	1	60

Povezivanjem mikrostrukture i mehaničkih svojstava uzoraka moguće je procijeniti kvalitetu uložnog materijala. Homogena mikrostruktura uložnog materijala preduvjet je za ispravan odljevak. Dijagramima na slikama 19 i 20 prikazana je ovisnost mehaničkih svojstava od odgovarajućih površinskih udjela sadržaja Si i Fe u mikrostrukturi [34].

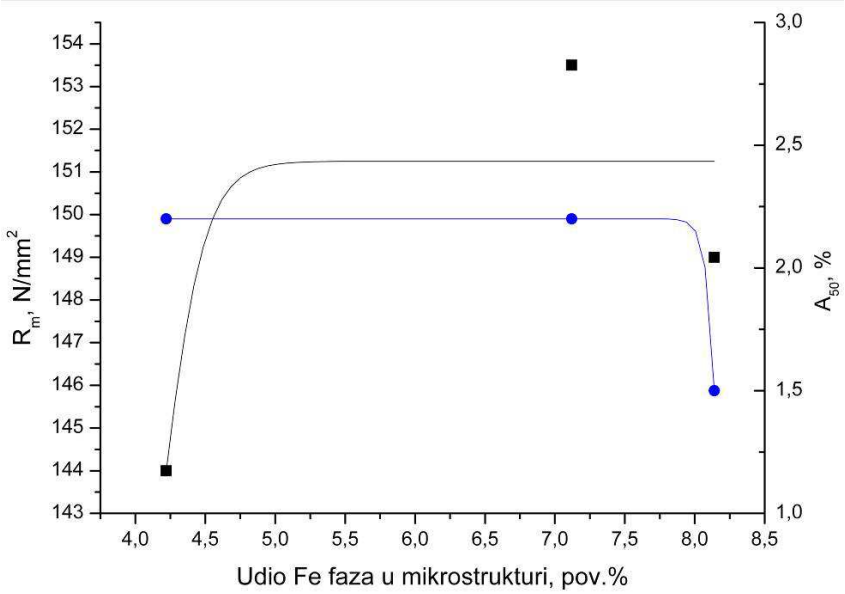


Slika 19. Ovisnost mehaničkih svojstava od površinskog udjela eutektičkog Si [34].

Vrijednosti mehaničkih svojstava prate trendove aproksimirane matematičkim modelima jednadžbama (3) i (4):

$R_m = 144 + (155{,}14 - 144)/(1 + \exp((f(Si) – 10{,}32)/ 0{,}04))$ $R^2 = 1$ (3)
$A_{50} = 2.60 + (1{,}85 – 2{,}60)/(1 + \exp((f(Si) – 12{,}21)/ 0{,}10))$ $R^2 = 0.25$ (4)

Uočavaju se maksimalne vrijednosti vlačne čvrstoće i istezanja pri najmanjem površinskom udjelu faza na osnovi Si u mikrostrukturi (10,26 pov.%) što odgovara ujedno i niskom sadržaju Si u uložnom materijalu (8,08 mas.%) [34].



Slika.20 Ovisnost mehaničkih svojstava od površinskog udjela faza na osnovi Fe [34].

Vrijednosti mehaničkih svojstava prate trendove aproksimirane matematičkim modelima jednadžbama (5) i (6):

$R_m = 151.25 + (135.12\text{-}151.25)/(1 + \exp((f(Fe)\text{- } 4.19)/ 0.15))$ $R^2 = 0.77$ (5)
$A_{50} = -3.4829A2 + (2.2+3.48)/(1 + \exp((f(Fe)\text{- } 8.23)/ 0.05))$ $R^2 = 1$ (6)

Povećanjem udjela željeznih faza u mikrostrukturi, uz preduvjet postizanja povoljne kompaktne morfologije povećava se vlačna čvrstoća ispitinih uzoraka.

3. EKSPERIMENTALNI DIO

U ovom radu ispitan je utjecaj kemijskog sastava na značajke EN AB-AlSi9Cu3(Fe) legure specificiranu sukladno normi HRN EN 1706:2010. Koreliran je utjecaj sadržaja značajnih legirajućih elemenata poput Si i Cu, ali i pratećih elemenata poput Fe i Mn na razvoj mikrostrukture i mehanička svojstva legure. Sadržaj Fe ciljano je variran u rasponu 0,758-0,925 mas.%, dok su se ostali elementi zadržani u relativno uskom intervalu vrijednosti.

Eksperimentalni dio ovoga rada proveden je u ljevaonici CIAL d.o.o., Laboratoriju za željezo, čelik i ljevarstvo na Metalurškom fakultetu i Fakultetu strojarstva i brodogradnje Sveučilišta u Zagrebu. Eksperimentalni dio istraživanja sastojao se od metalurške pripreme, taljenja i lijevanja ispitivane legure, zatim kemijske analize, metalografskih ispitivanja na optičkom mikroskopu i ispitivanja mehaničkih svojstava.

3.1. METODOLOGIJA RADA

U ljevaonici CIAL d.o.o. pripremljeno je deset (10) talina AlSi9Cu3(Fe) legure prema odgovarajućim zahtjevima kemijskog sastava sukladno normi EN 1706:2010 [4].

Na slici 21 prikazana je peć za korekciju kemijskog sastava (TIP), a na slici 22 odljevak od ispitivane legure lijevan u kokilu.



Slika 21. Peć za taljenje legura aluminija u ljevaonici CIAL d.o.o.



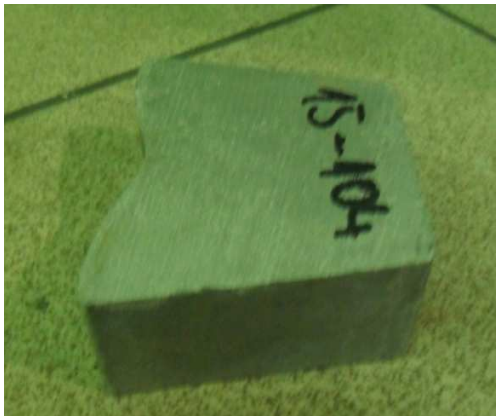
Slika 22. Odljevak od AlSi9Cu3(Fe) legure.

Iz lijevanih odljevaka uzorkovani su ispitni uzorci za vlačna ispitivanja i metalografska ispitivanja. Ispitivanja mehaničkih svojstava provedena su na Fakultetu strojarstva i brodogradnje Sveučilišta u Zagrebu, dok su metalografska ispitivanja provedena u Laboratoriju za željezo, čelik i ljevarstvo na Metalurškom fakultetu.

3.1.1. Kemijska analiza AlSi9Cu3(Fe) legure

Kemijska analiza provedena je na uzorcima lijevanim u specijalne kokile, te na uzorcima izrezanim iz lijevanog odlijevka. Lijevanje ispitnih uzoraka provedeno je pri temperaturama od 720-740 ºC. Uzorci su potom obrađeni na tokarskom stroju OPTIMUM tip Opti Dx 500 G.


Slika 23. Lijevani uzorak za ispitivanje kemijske analize uzorka taline iz peći.


Slika 24. Uzorak za ispitivanje kemijske analize izrezan iz lijevanog ingota AlSi9Cu3 legure.



Slika 25. Tokarski stroj Opti Dx 500 G.

Ispitivanje kemijskog sastava je provedeno na spektrometru tipa SPECTRO MAXx, a provedeno je pomoću programskog paketa Spark Analyzer MX.


Slika 26. Spektrometar tip SPECTRO MAXx.

3.1.2. Metalografska analiza AlSi9Cu3(Fe) legure

Metalografska analiza provedena je u Laboratoriju za željezo, čelik i ljevarstvo na Metalurškom fakultetu na svjetlosnom mikroskopu Olympus GX 51 opremljenom digitalnom kamerom Olympus DP70 i programskim paketom Analysis® Materials Research Lab.



Slika 27. Svjetlosni mikroskop Olympus DP70.

Uzorci za metalografska ispitivanja prikazani na slici 28, prethodno su zaliveni hladno očvršćavajućom masom Varidurom 300. Varidur 300 je masa koja polimerizira na hladno i sastoji se od praškaste i tekuće komponente koje miješamo u omjeru 2:1. Metalografska priprema sastojala se od brušenja i poliranja metalne osnove. Uzorci su brušeni pod mlazom vode na uređaju za automatsku pripremu Vector LC proizvođača Buehler. Korištene su različite gradacije papira 400,600 i 800. Na svakoj gradaciji brusnog papira uzorak je brušen 2 minute pri opterećenju od 10 N i brzine okretanja rotacijskog diska od 150 rpm. Poliranje uzoraka provedeno je na platnu za poliranje Microcloth vodenom otopinom glinice granulacije 0,3 µm kod sile opterećenja 10 N pri brzini okretanja rotacionog diska od 150 rpm u trajanju od 3 minute. Uređaj za brušenje i poliranje uzoraka prikazan je na slici 29.



Slika 28. Uzorci za metalografska ispitivanja



Slika 29. Uređaj za brušenje i poliranje uzoraka.

3.1.3. Mehanička ispitivanja AlSi9Cu3(Fe) legure

Ispitivanje mehaničkih svojstava obuhvatilo je ispitivanje mikrotvrdoće na uzorcima od metalografske analize na mikrotvrdomjeru Leica VMHT prikazanom na slici 30. Ispitivanje mikrotvrdoće provodila su se utiskivanjem dijamantne piramide tijekom 10 s silom od 4,902 N.



Slika 30. Mikrotvrdomjer Leica VMHT.

Ispitivanja mehaničkih svojstava provedena su na strojno obrađenim ispitinim uzorcima legure AlSi9Cu3(Fe). Ispitivanje vlačne čvrstoće provedeno je na kidalici WEB WPM/ EUmod/400 kN, pri brzini ispitivanja od 3 mm/min. Kidalica za ispitivanje vlačnih svojstava prikazana je na slici 31, a ispitni uzorci prije ispitivanja mehaničkih svojstava prikazani su na slici 32.



Slika 31. Kidalica WEB WPM/ EUmod/400 kN.



Slika 32. Ispitni uzorci za vlačna ispitivanja.

4. REZULTATI I DISKUSIJA REZULTATA

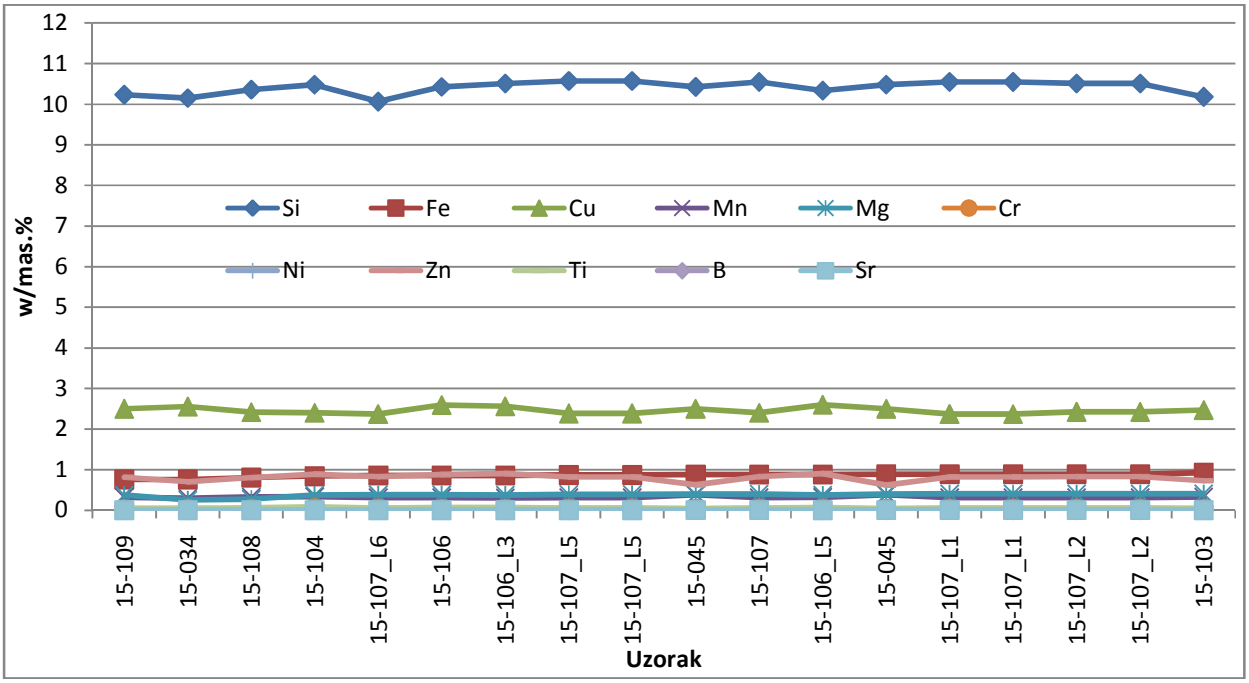
4.1. KEMIJSKA ANALIZA AlSi9Cu3(Fe) LEGURE

Kemijska analiza provedena je na deset uzoraka različitog kemijskog sastava legure AlSi9Cu3(Fe). U tablici 12 prikazane su srednje vrijednosti za svaki ispitani kemijski sastav.

Tablica 12. Kemijski sastav uzoraka AlSi9Cu3(Fe) legure

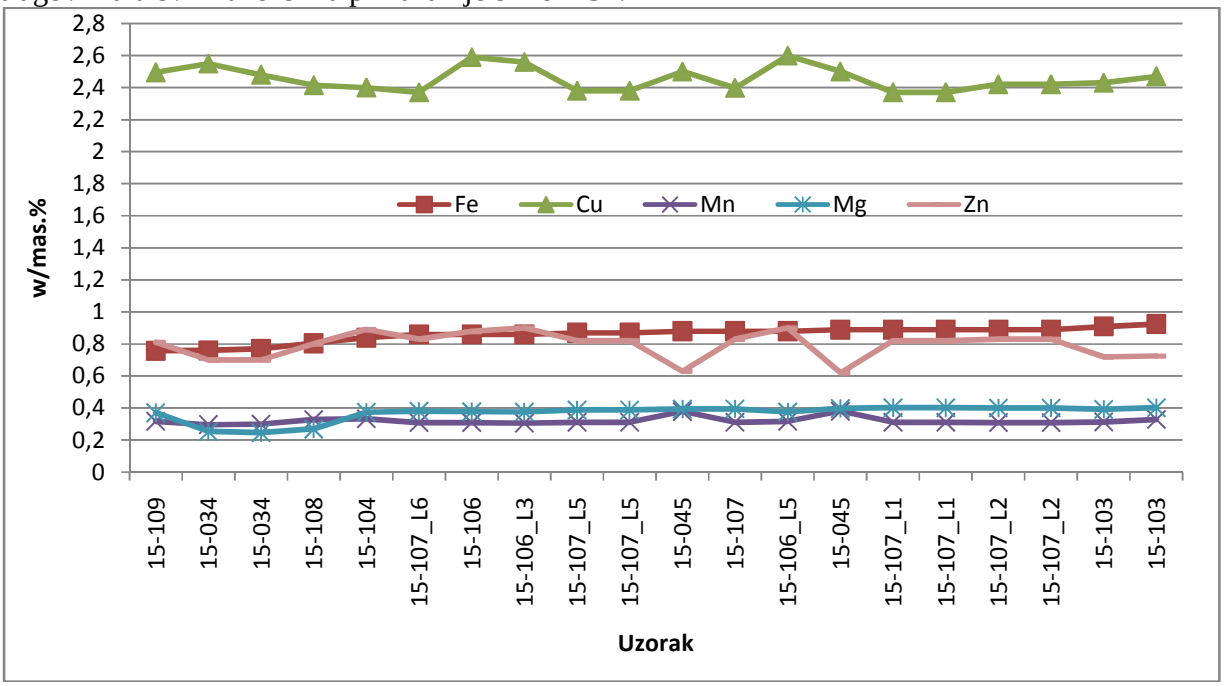
Uzorak	Si	Fe	Cu	Mn	Mg	Cr	Ni	Zn	Ti	B	Sr
15-109	10,230	0,758	2,495	0,319	0,372	0,029	0,031	0,81	0,051	<0,0001	0,002
15-034	10,150	0,760	2,550	0,297	0,254	0,035	0,040	0,70	0,047	0,0001	0,002
15-108	10,355	0,805	2,415	0,330	0,270	0,033	0,026	0,80	0,057	<0,0001	0,004
15-104	10,480	0,840	2,400	0,333	0,373	0,052	0,030	0,89	0,082	<0,0001	0,002
15-107_L6	10,060	0,860	2,370	0,310	0,381	0,043	0,027	0,83	0,054	0,0001	0,003
15-106_L3	10,510	0,860	2,560	0,307	0,376	0,039	0,030	0,90	0,063	0,0001	0,002
15-107_L5	10,570	0,870	2,380	0,313	0,389	0,045	0,026	0,82	0,055	0,0001	0,004
15-106_L5	10,330	0,880	2,600	0,318	0,376	0,040	0,031	0,90	0,067	0,0001	0,002
15-045	10,480	0,890	2,500	0,381	0,399	0,036	0,032	0,62	0,035	0,0001	0,005
15-103	10,175	0,925	2,470	0,329	0,403	0,034	0,026	0,73	0,043	<0,0001	0,002

Sadržaj silicija (Si) zadovoljava zahtjeve norme (8-11 mas.%) i nalazi se u relativno uskim granicama (10,06-10,57 mas.%), što predstavlja fluktuaciju od $\Delta_{min}^{max} = 0{,}51$ mas.%. Sadržaj osnovnog legirajućeg elementa Cu također zadovoljava zahtjeve norme (2-4 mas.%) i kreće se u vrijednostima od 2,37-2,60 mas.% ($\Delta_{min}^{max} = 0{,}23$ mas.%). Slijedom navedenih fluktuacija vrijednosti osnovnih legirajućih elemenata ne očekuje se značajan razlikovni utjecaj na razvoj mikrostrukture AlSi9Cu3(Fe) legure. Ukupni udio osnovnih legirajućih elemenata Si i Cu iznosi od $\sum(Si + Cu) = 12{,}43 - 13{,}07$ mas.% odakle slijedi fluktuacija uzorka od $\Delta_{min}^{max} = 0{,}64$ mas.%. Sadržaj Fe je namjerno variran u sadržaju od 0,758-0,925 mas.% kako bi se detektirao potencijalni utjecaj na razvoj mikrostrukture i konačnih mehaničkih svojstava. Uočava se i raspon sadržaja Zn od 0,62-0,89 mas.%. Cink, iako relativno inertan, pokazuje afinitet ka stvaranju AlFeZn faza. Sadržaj osnovnih legirajućih elemenata u pojedinim uzorcima prikazan je slikom 33.



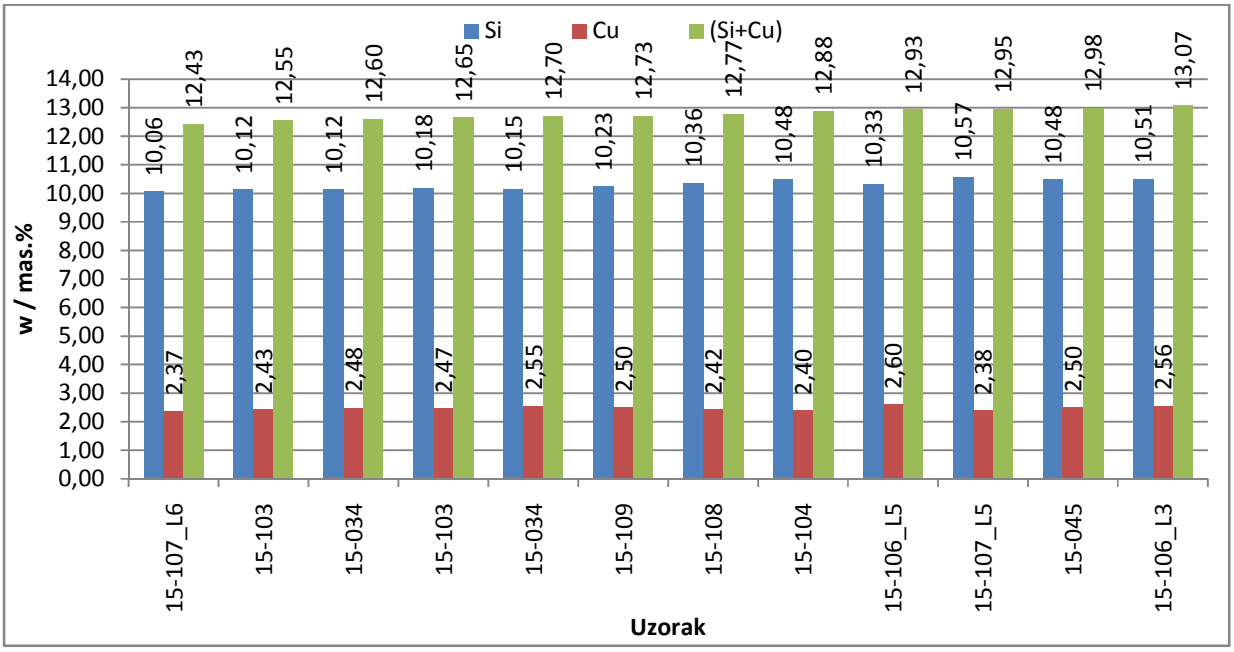
Slika 33. Sadržaj pojedinih elemenata u uzorcima AlSi9Cu3(Fe) legure.

Pregled udjela potencijalno utjecajnih legirajućih elemenata (bez Si) i elemenata u tragovima u svim uzorcima prikazan je slikom 34.



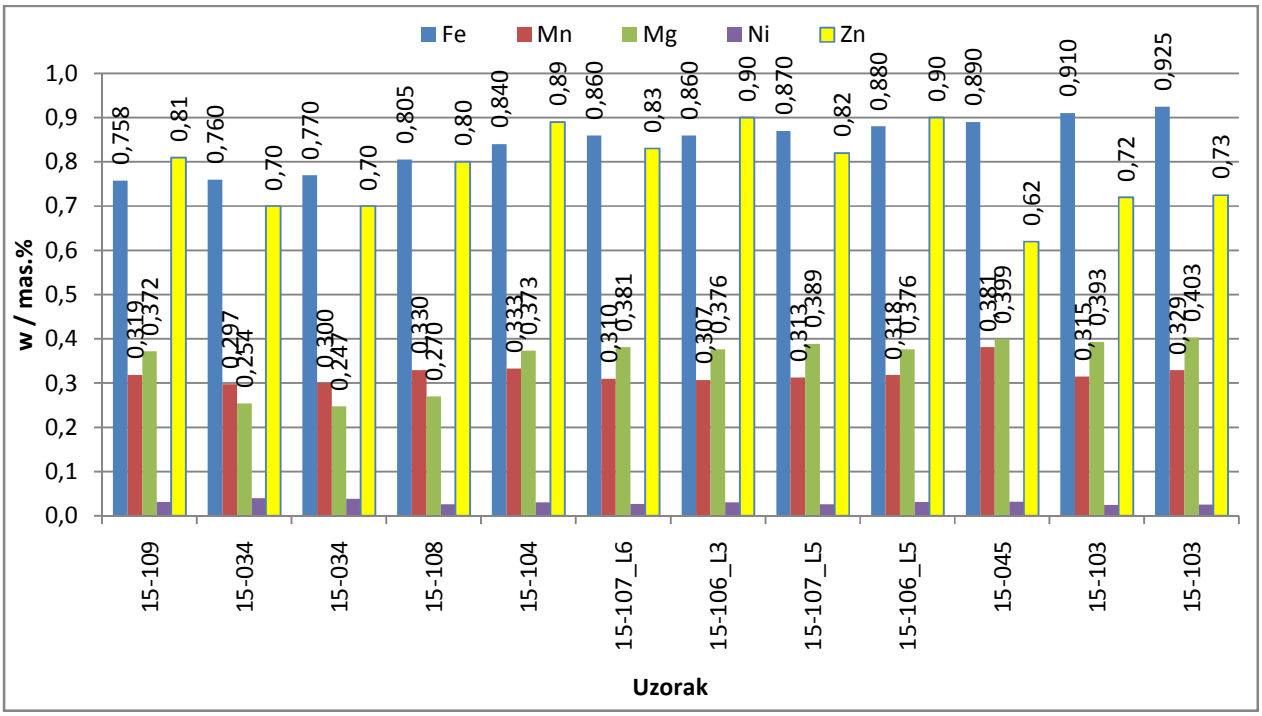
Slika 34. Maseni udio sekundarnih legirajućih i pratećih elemenata u uzorcima AlSi9Cu3(Fe) legure.

Sadržaj silicija fluktuira iako se nalazi u propisanim granicama. Sadržaj željeza je namjerno variran od 0,758-0,925 mas.%.



Slika 35. Maseni udio Cu i Si, te njihovog sumarnog udjela u uzorcima AlSi9Cu3(Fe) legure.

Sadržaj ostalih elemenata je također u zahtjevanim granicama i nije uočena značajna fluktuacija između uzoraka; slijede udjeli minornih legirajućih elemenata: w(Fe)=0,758-0,925 mas.%; w(Mn)=0,297-0,381 mas.%; w(Mg)=0,247-0,403 mas.%, w(Ni)=0,025-0,040 mas.% i w(Zn)=0,62-0,90 mas.%. Komparativni udio navedenih elemenata u svim uzorcima prikazan je slikom 36.

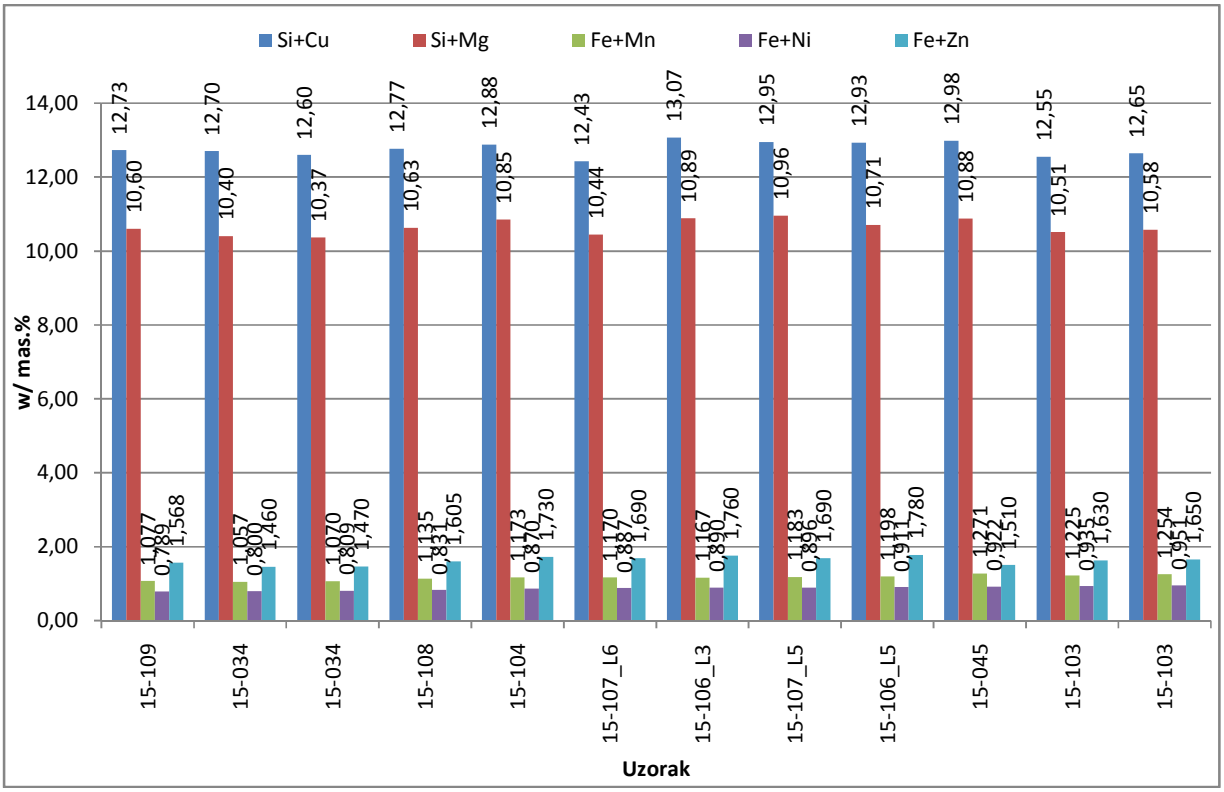


Slika 36. Udio Fe, Mn, Mg, Ni i Zn u uzorcima AlSi9Cu3(Fe) legure.

Tijekom procesa skrućivanja odvijaju se brojne interakcije kemijskih elemenata. Pojednostavljenim pristupom prikazane su sume pojedinih elemenata u svakom od uzoraka u tablici 13 i na slici 37.

Tablica 13. Sume udjela utjecajnih elemenata

Uzorak	Si+Cu	Si+Mg	Fe+Mn	Fe+Ni	Fe+Zn
15-109	12,73	10,60	1,077	0,789	1,568
15-034	12,70	10,40	1,057	0,800	1,460
15-034	12,60	10,37	1,070	0,809	1,470
15-108	12,77	10,63	1,135	0,831	1,605
15-104	12,88	10,85	1,173	0,870	1,730
15-107_L6	12,43	10,44	1,170	0,887	1,690
15-106_L3	13,07	10,89	1,167	0,890	1,760
15-107_L5	12,95	10,96	1,183	0,896	1,690
15-106_L5	12,93	10,71	1,198	0,911	1,780
15-045	12,98	10,88	1,271	0,922	1,510
15-103	12,55	10,51	1,225	0,935	1,630
15-103	12,65	10,58	1,254	0,951	1,650



Slika 37. Sume masenih udjela utjecajnih elemenata u uzorcima AlSi9Cu3(Fe) legure

Uočeno je da nema značajnijih odstupanja od suma masenih udjela pojedinih elemenata. Tablicom 14. prikazane su minimalne i maksimalne vrijednosti udjela pojedinih elemenata, te

suma pojedinih utjecajnih elemenata i maksimalno odstupanje udjela u leguri, te standardna devijacija sadržaja pojedinih elemenata i njihovih karakterističnih suma.

Tablica 14. Udjeli pojedinih elemenata u kemijskom sastavu, te sume i odnosi pojedinih elemenata.

w/Σ(w) mas.%	Si	Fe	Cu	Mn	Mg	Ni	Zn	Si+Cu	Si+Mg	Fe+Mn	Mn/Fe	Fe+Ni	Fe+Zn
min	10,060	0,758	2,370	0,297	0,247	0,025	0,620	12,430	10,367	1,057	0,346	0,789	1,460
max	10,570	0,925	2,600	0,381	0,403	0,040	0,900	13,070	10,959	1,271	0,428	0,951	1,780
Δw_{min}^{max}	0,510	0,167	0,230	0,084	0,156	0,015	0,280	0,640	0,592	0,214	0,082	0,162	0,320
St.dev. w	0,179	0,058	0,074	0,022	0,059	0,005	0,091	0,195	0,204	0,070	0,028	0,055	0,109

Minimalni i maksimalni udjeli, kao i njihova razlika ukazuju da nema značajnih razlika između uzoraka, što potvrđuje i standardna devijacija rezultata. Sume pojedinih utjecajnih elemenata također ne ukazuju na značajna odstupanja. S obzirom na varijabilni sadržaj Fe, a u sinergiji s literaturnim preporukama proizlazi da je $Fe_{krit} \approx 0{,}075 \times [\%Si] - 0{,}05$, te da je preporučeni omjer udjela Mn/Fe ~ 0,5. Proračun navedenih preporuka upućuje na sljedeće odnose prikazane tablicom 15.

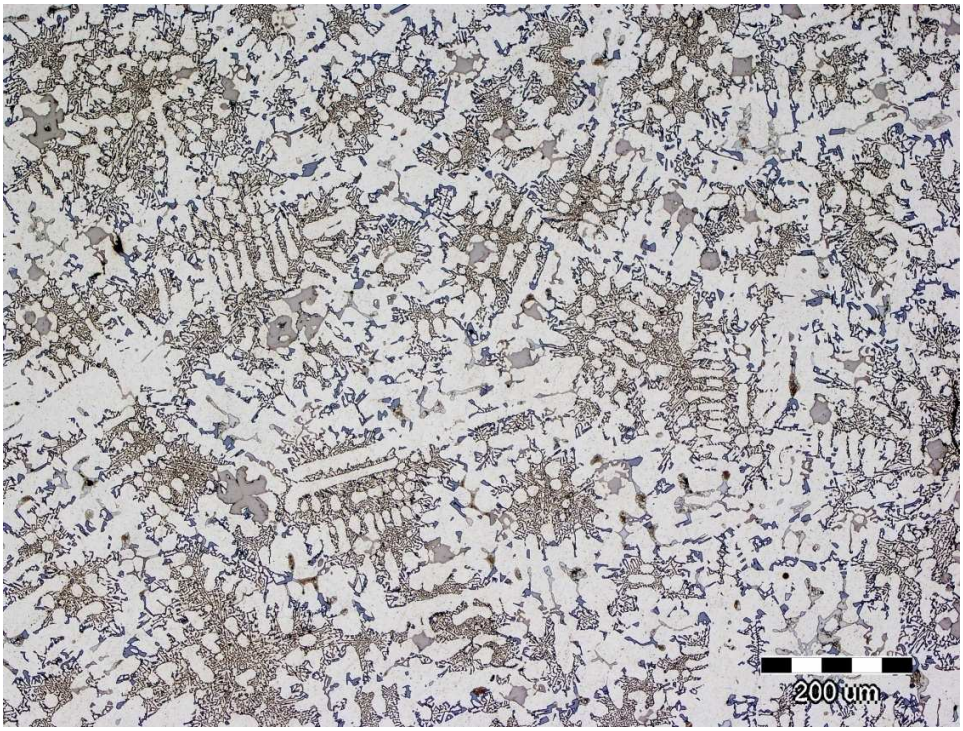
Tablica 15. Kritični maseni udio Fe i omjer Mn/Fe za sve ispitane uzorke AlSi9Cu3(Fe) legure.

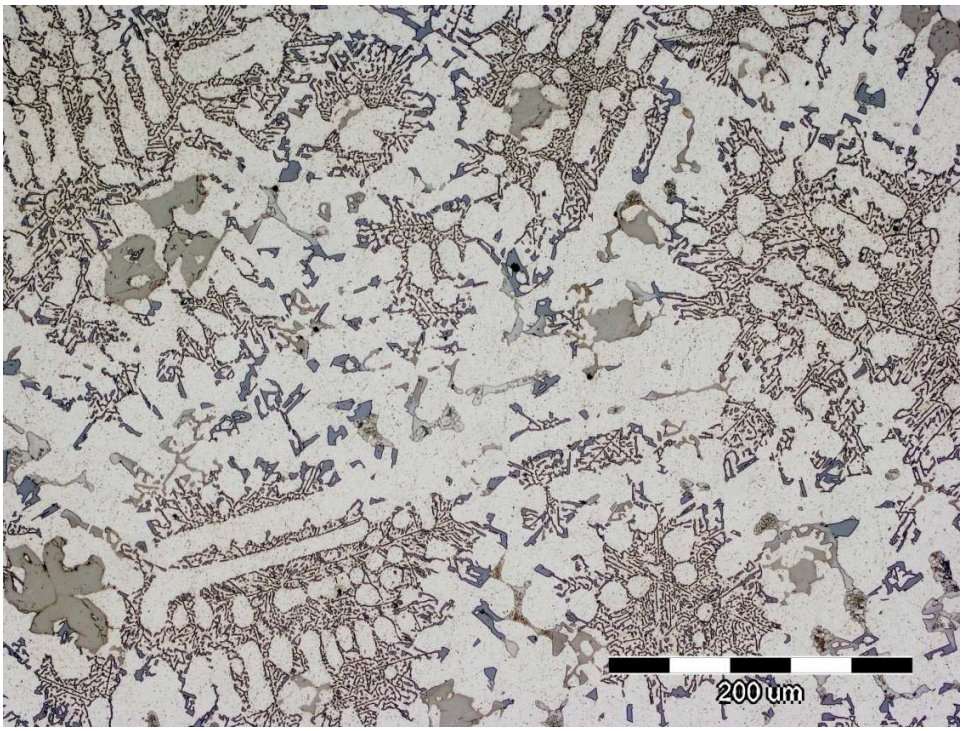
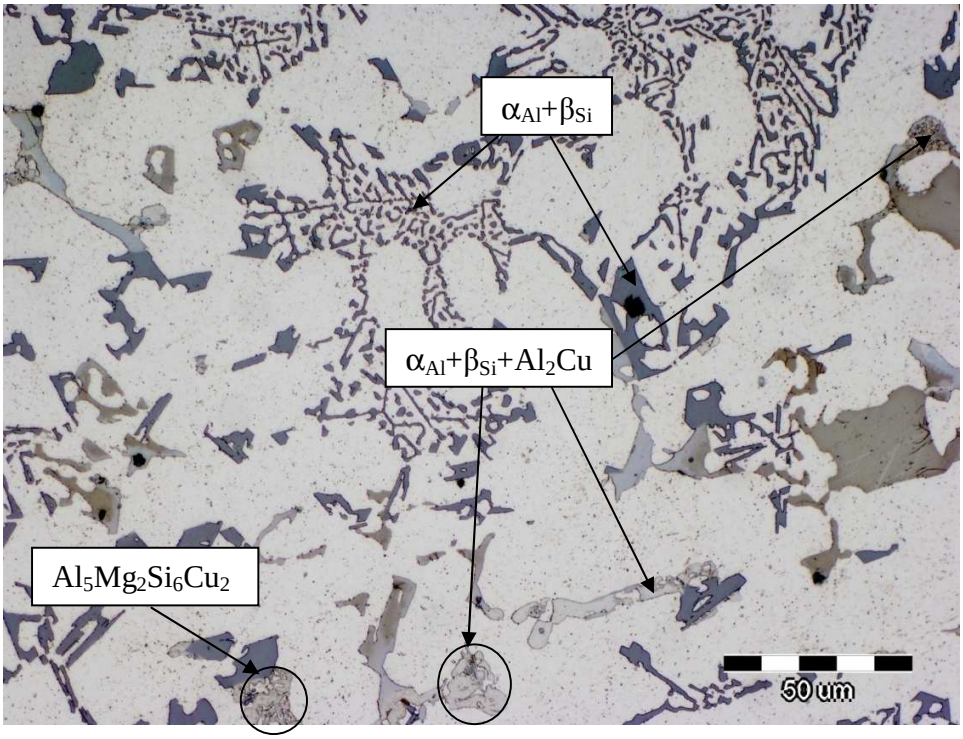
Uzorak	**Si**	**Fe**	**Mn**	**Fe_{krit}**	**Mn/Fe**
15-109	10,230	0,758	0,319	0,717	0,42
15-034	10,150	0,760	0,297	0,711	0,39
15-108	10,355	0,805	0,330	0,727	0,41
15-104	10,480	0,840	0,333	0,736	0,40
15-107_L6	10,060	0,860	0,310	0,705	0,36
15-106_L3	10,510	0,860	0,307	0,738	0,36
15-107_L5	10,570	0,870	0,313	0,743	0,36
15-106_L5	10,330	0,880	0,318	0,725	0,36
15-045	10,480	0,890	0,381	0,736	0,43
15-103	10,175	0,925	0,329	0,713	0,36

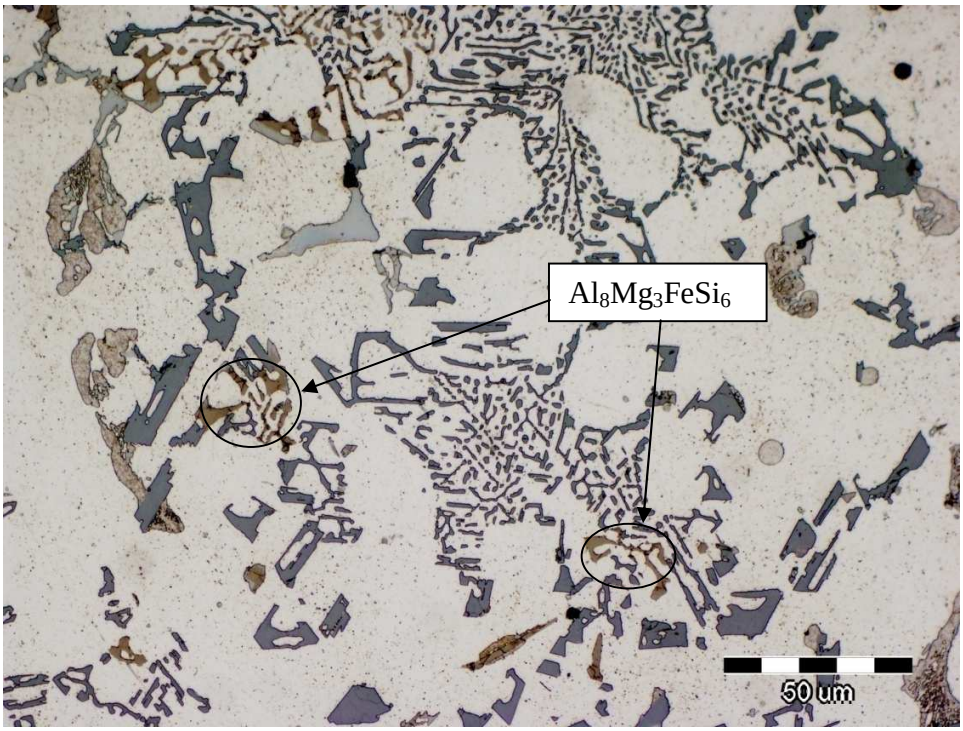
Uočava se da je preporučeni varirani sadržaj Fe, a s obzirom na sadržaj Si u svim uzorcima iznad preporučenog kritičnog sadržaja, međutim dodatak Mn, iako još uvijek nedostatan, taj negativni utjecaj ublažava.

4.2. METALOGRAFSKA ANALIZA AlSi9Cu3(Fe) LEGURE

Provedena je vizualna identifikacija mikrostrukturnih konstituenata na različitim uzorcima ispitivane AlSi9Cu3(Fe) legure pri povećanjima, 200x i 500x, kako je prikazano slikom 38.

Uzorak	w(Fe) mas.%	w(Cu) mas.%	Mikrostrukture
15-045	0,890	2,500	

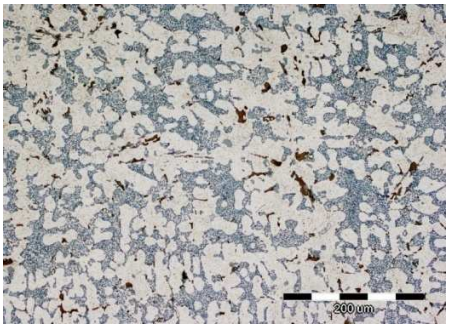
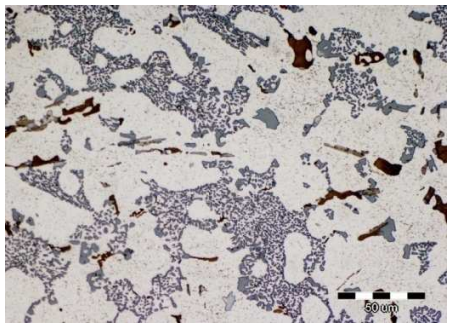
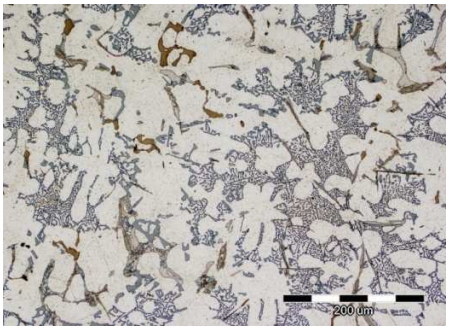
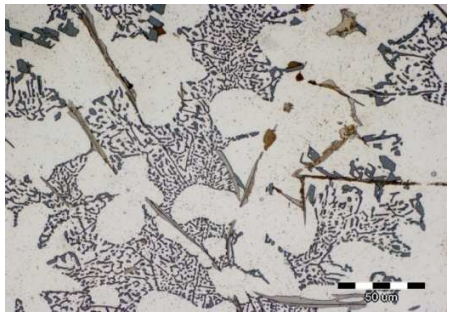
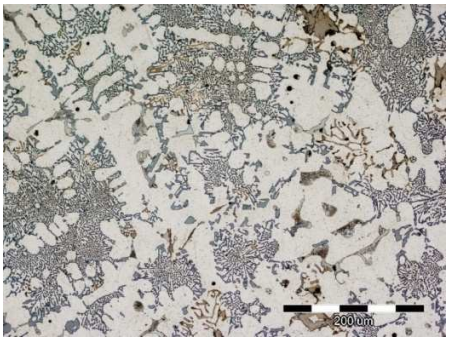
15-045	**0,890**	**2,500**	
15-045	**0,890**	**2,500**	

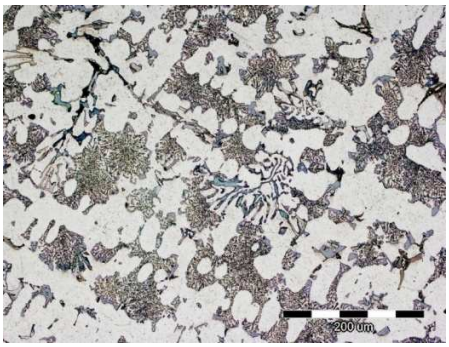
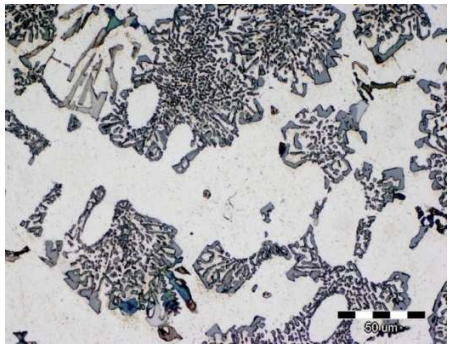
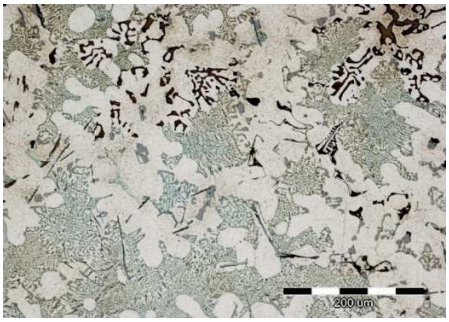
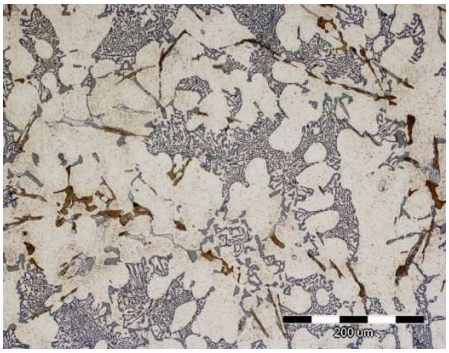
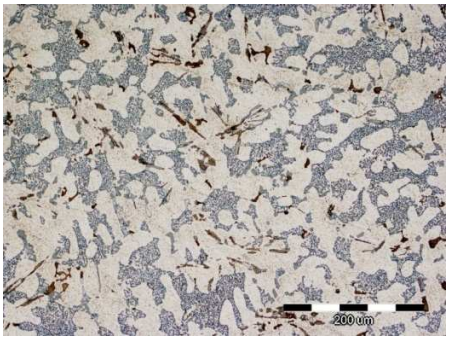
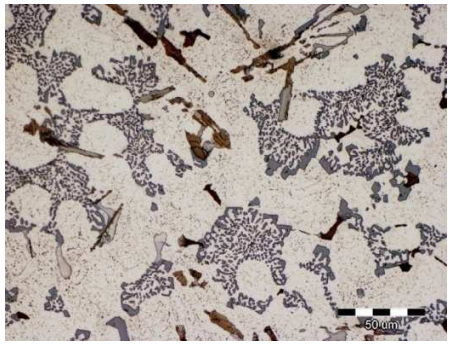
15-108	**0,805**	**2,415**	
15-103	**0,925**	**2,470**	

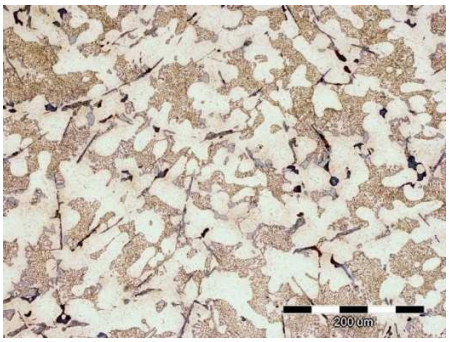
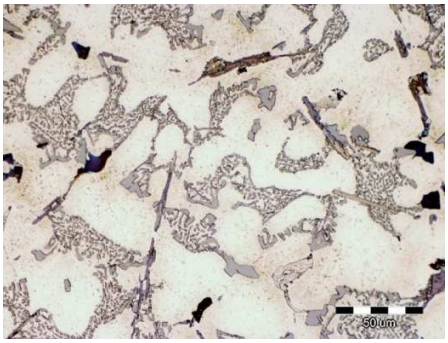
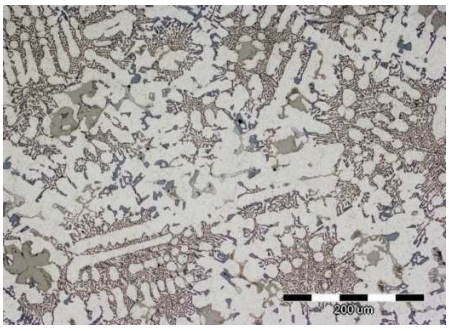
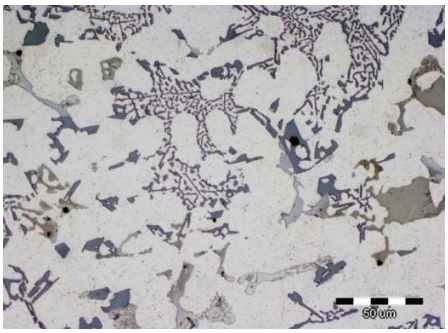
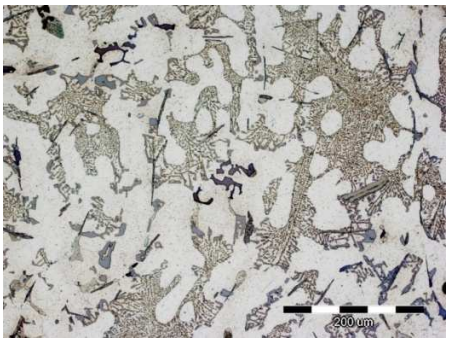
Slika 38. Identifikacija mikrokonstituenata AlSi9Cu3(Fe) legure

Vizualna identifikacija intermetalnih faza usporedbom s atlasom mikrostruktura [9] provedena je na mikrostrukturama svih uzoraka AlSi9Cu3(Fe) legure. Uz uvažavanje pretpostavljenog slijeda skrućivanja za istraživanu leguru, te na osnovu morfologije, raspodjele i boje pojedinih faza definirani su mikrokonstituenti. Mikrostrukture uzoraka otkrivaju razvoj primarnog aluminija (α_{Al}), visokotemperaturnih intermetalnih željeznih faza (Al_5FeSi), sekundarnog eutektika (α_{Al}+Mg_2Si), intermetalnih faza koja nastaje pretvorbom Al_5FeSi uz visoke koncentracije Mg u razgranatu $Al_8Mg_3FeSi_6$, te ternarnog eutektika (α_{Al}+β_{Si}+Al_2Cu) i s njim povezan razvoj intermetalnih faza ($Al_5Mg_8Cu_2Si_6$/ $Al_5Mg_2Si_6Cu_2$).

Na slici 39 usporedno je dat prikaz za sve uzorke AlSi9Cu3(Fe) legure pri različitim povećanjima (200x, 500x) uz naznačen maseni udio Fe.

Uzorak	**w(Fe)/ mas.%**	**Povećanje 200x**	**Povećanje 500x**
15-109	**0,758**		
15-034	**0,760**		
15-108	**0,805**		

15-104	**0,840**		
15-107 L6	**0,860**		
15-106 L3	**0,860**		
15-107 L5	**0,870**		

15-106 L5	**0,880**		
15-045	**0,890**		
15-103	**0,925**		

Slika 39. Mikrostruktura uzoraka AlSi9Cu3(Fe) legure

Svi ispitivani sastavi imaju visokorazvijenu dendritnu mrežu tj. metalnu osnovu primarnog aluminija (α_{Al}). Također, za sve sastave uočava se izdvajanje eutektičkog silicija u kolonijama ($\alpha_{Al}+\beta_{Si}$).

Intermetalne faze bogate željezom izlučuju se kao tvrde i krte iglice i/ili pločice stehiometrije Al_5FeSi i kompaktnije morfologije kineskog pisma $Al_{15}(MnFe)_3Si_2$. S porastom udjela željeza izraženiji je i udio intermetalnih željeznih faza. Budući da je u ispitivanim uzorcima omjer Mn/Fe<0,5 uočava se značajni udio izlučivanja intermetalne visokotemperaturne željezne faze u obliku iglica Al_5FeSi. Intermetalne faze navedene morfologije nepovoljno utječu na kompaktnost odljevaka jer fizički blokiraju napajanje interdendritnih prostora, te čine djelotvorno mjesto nukleacije pora. Na taj način one oslabljuju mikrostrukturu i snižavaju mehanička svojstva – prvenstveno čvrstoću i žilavost.

U realnim sustavima poželjno je izdvajanje morfologije kineskog pisma $Al_{15}(MnFe)_3Si_2$ stoga što navedene formacije ne prekidaju metalnu osnovu i povoljno utječu na mehanička svojstva. Na njihov razvoj utječe se velikom brzinom hlađenja i povoljnim odnosom Fe/Mn

Mikrostruktura otkriva razgranate eutektičke kolonije s djelomično modificiranim, eutektikom mješovite listićavo-vlaknaste morfologije i potpuno modificiranim eutektikom vlaknaste morfologije.

Napredovanjem skrućivanja uočava se pretvorba igličaste Al_5FeSi uz visoke koncentracije Mg u razgranatu $Al_8Mg_3FeSi_6$ fazu morfologijom vrlo sličnu kineskom pismu.

U mikrostrukturi je zastupljena i razgranata Mg_2Si faza karakteristične crne boje. Navedena faza izlučuje se u obliku sekundarnog eutektika (α_{Al}+Mg_2Si) u interdendritnim prostorima i po granicama eutektičkih kolonija. Budući da sadržaj Mg ne fluktuira, njegovo je izdvajanje ravnomjerno u svim uzorcima.

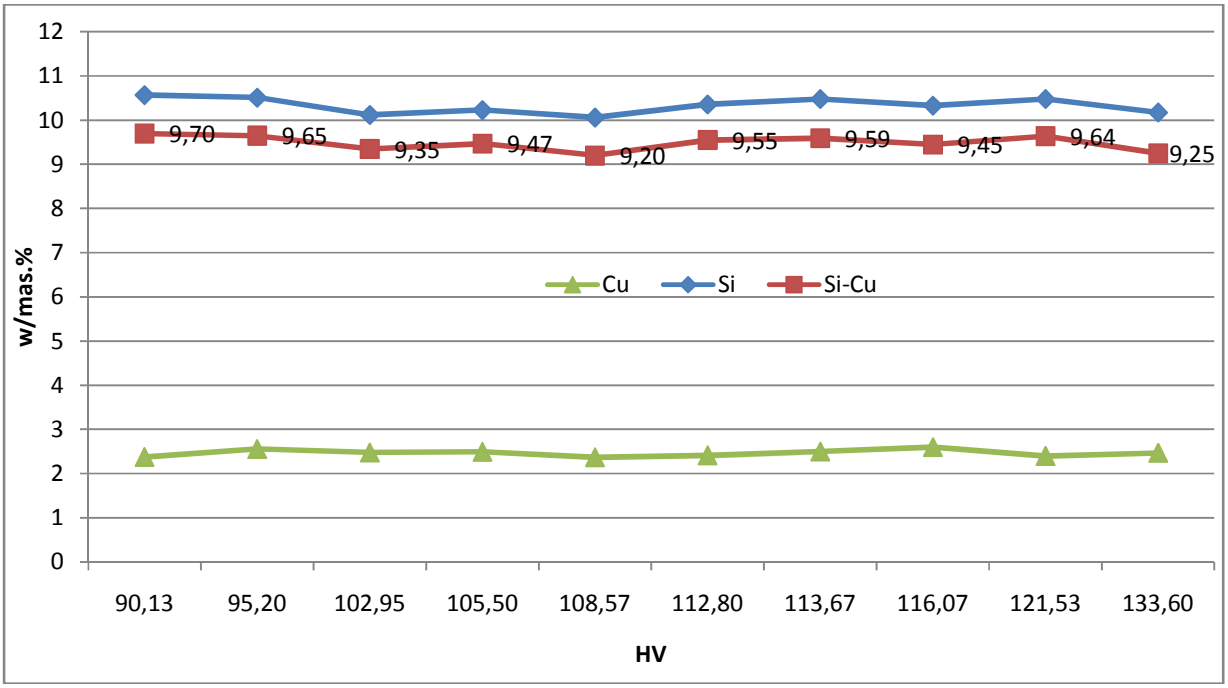
Izražene su bakrene faze (Al_2Cu) u obliku bijelih grozdastih nakupina po granicama zrna. Pritom se radi o niskotemperaturnoj fazi koja se izlučuje u posljednjim stadijima skrućivanja u obliku ternarnog eutektika (α_{Al}+β_{Si}+Al_2Cu).

S obzirom na značajni udio Fe, Mg i Cu, te uvidom u mikrostrukturu uočavaju se i karakteristične intermetalne faze $Al_5Mg_2Si_6Cu_2$ i $Al_5Mg_8Si_2Cu_2$, pri čemu je njihova precipitacija povezana s prethodno izlučenim ternarnim eutektikom (α_{Al}+β_{Si}+Al_2Cu).

Usporedba svih sastava ne ukazuje na značajne razlike povezane sa sadržajem osnovnih legirajućih elemenata Si i Cu, već se te razlike odnose na udio, morfologiju i distribuciju željeznih faza.

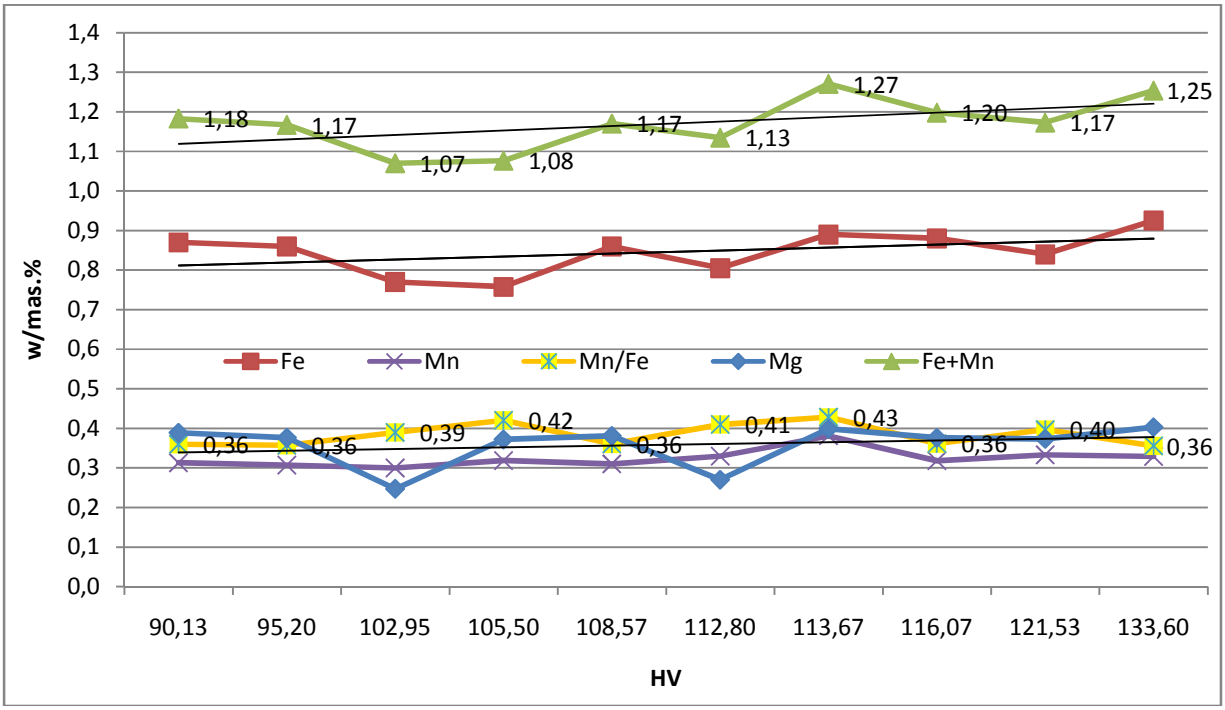
4.3. ISPITIVANJA MEHANIČKIH SVOJSTAVA AlSi9Cu3(Fe) LEGURE

Ispitivanja mikrotvrdoće rezultirala su uskim rasponom vrijednosti od 90,13-133,60 HV. Grafički prikaz utjecaja masenih udjela utjecajnih sekundarnih legirajućih i pratećih elemenata, te omjeru udjela Mn/Fe na mikrotvrdoću, vidljiv je na slikama 40 i 41.



Slika 40. Utjecaj masenog udjela legirajućih elemenata Si i Cu na mikrotvrdoću uzoraka AlSi9Cu3(Fe) legure

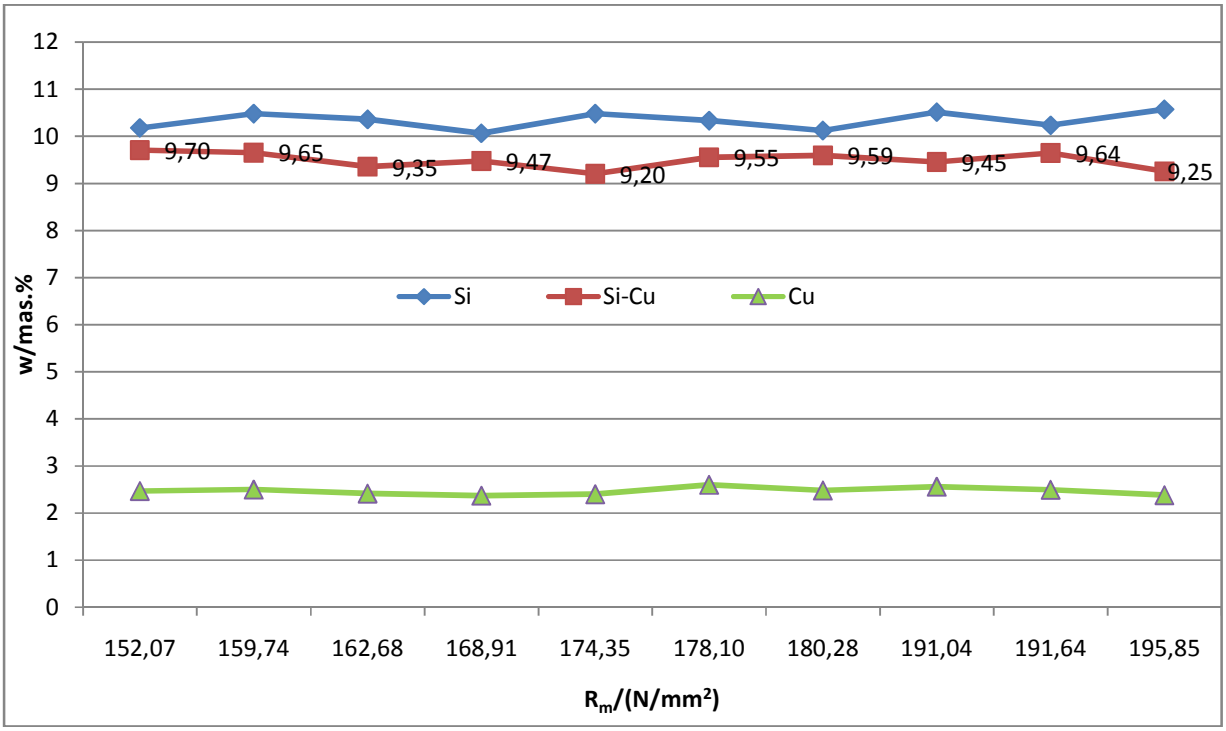
Uočavaju se blagi trendovi porasta mikrotvrdoće sa smanjenjem masenog udjela Si (10,06-10,57 mas.%), te porastom masenog udjela Cu (2,37-2,60 mas.%). Korelacija razlike sadržaja Si i Cu ukazuje na povoljniji razvoj mikrotvrdoće pri nižoj vrijednosti razlike legirajućih elemenata (Si-Cu). U ispitivanoj AlSi9Cu3(Fe) leguri najpovoljniju razliku predstavlja razlika masenih udjela od 9,25; odnosno pri masenim udjelima 10,175 mas.%Si i 2,470 mas.%Cu.



Slika 41. Utjecaj masenog udjela pratećih elemenata Fe, Mn i Mg na mikrotvrdoću uzoraka AlSi9Cu3(Fe) legure

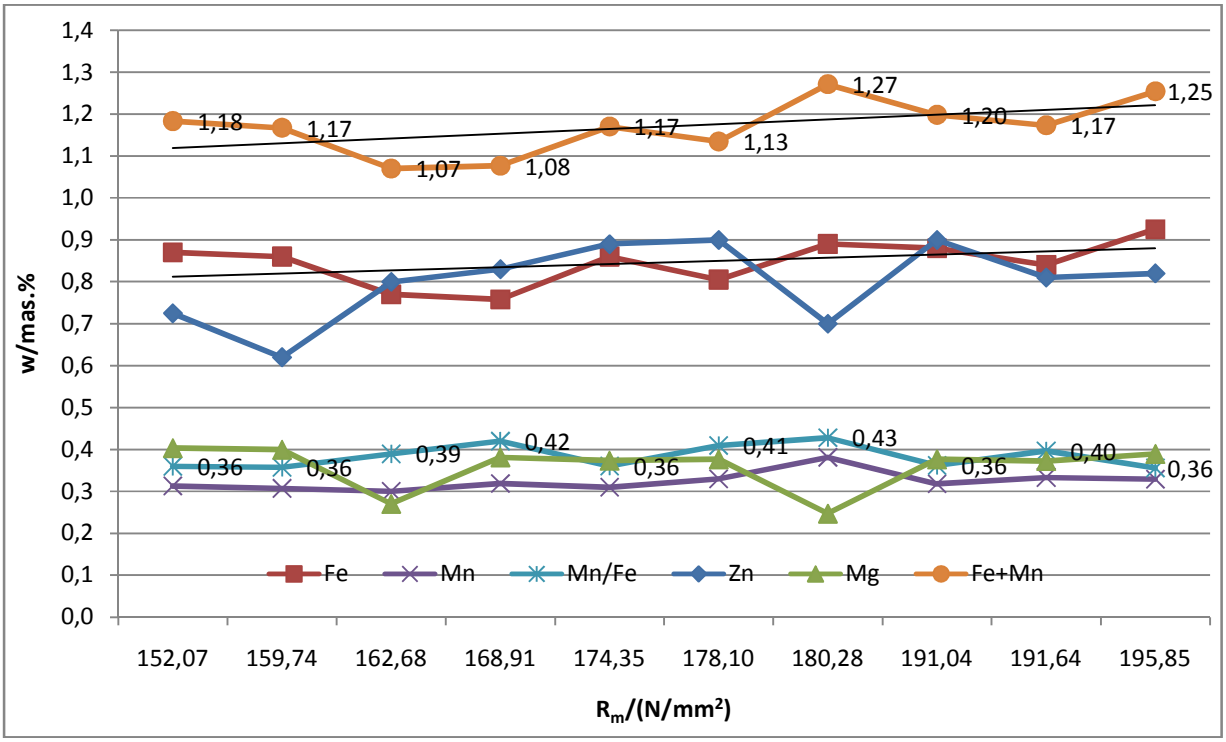
Uočava se blagi trend porasta mikrotvrdoće uzoraka s porastom masenog sadržaja pratećih elemenata Fe, Mn i Mg, koji čine osnovu za poboljšanje mehaničkih svojstava legure. Također je prikazana ovisnost mikrotvrdoće od omjera udjela (Mn/Fe), te njihove sume (Fe+Mn). Budući da je variran samo sadržaj Fe (0,758-0,925 mas.%), omjer Mn/Fe se kretao u uskom i nedostatnom preporučenom omjeru [(0,36-0,43)<0,5]. S porastom vrijednosti sume masenih udjela (Fe+Mn), raste i vrijednost mikrotvrdoće što je u skladu s prethodnom preporukom (Mn/Fe~0,5).

Ispitivanja mehaničkih svojstava uzoraka rezultirala su relativno širokim rasponom vlačne čvrstoće od R_m=152,07-195,85 N/mm^2 koji zadovoljava zahtjeve propisane normom EN 1706:2010. Grafički prikaz utjecaja masenih udjela utjecajnih sekundarnih legirajućih i pratećih elemenata, te omjeru udjela Mn/Fe na vlačnu čvrstoću, vidljiv je na slikama 42 i 43.



Slika 42. Utjecaj masenog udjela legirajućih elemenata Si i Cu na vlačnu čvrstoću uzoraka AlSi9Cu3(Fe) legure

Uočavaju se blagi trendovi porasta vlačne čvrstoće s porastom masenog udjela Si (10,06-10,57 mas.%) što je povezano s razvojem eutektičkih kolonija koje svojom ravnomjernom raspodjelom osiguravaju kompaktnost metalne osnove. Smanjenje masenog udjela Cu (2,37-2,60 mas.%) također povoljno utječe na razvoj čvrstoće materijala, jer se time ograničava udio intermetalnih faza na osnovi Cu koje se izlučuju po granicama zrna. Korelacija razlike sadržaja Si i Cu ukazuje na povoljniji razvoj mikrotvrdoće pri nižoj vrijednosti razlike legirajućih elemenata (Si-Cu). U ispitivanoj AlSi9Cu3(Fe) leguri najpovoljniju razliku predstavlja razlika masenih udjela od 9,25; odnosno pri masenim udjelima 10,570 mas.%Si i 2,380 mas.%Cu, što odgovara maksimalnom ispitivanom sadržaju Si i minimalnom ispitivanom sadržaju Cu.



Slika 43. Utjecaj masenog udjela pratećih elemenata Fe, Mn i Mg na vlačnu čvrstoću uzoraka AlSi9Cu3(Fe) legure

Uočava se blagi trend porasta vlačne čvrstoće uzoraka s porastom masenog sadržaja pratećih elemenata Fe, Mn i Mg, koji čine osnovu za poboljšanje mehaničkih svojstava legure. Također je prikazana ovisnost vlačne čvrstoće od omjera udjela (Mn/Fe), te njihove sume (Fe+Mn). Budući da je variran samo sadržaj Fe (0,758-0,925mas.%), omjer Mn/Fe se kretao u uskom i nedostatnom preporučenom omjeru [(0,36-0,43)<0,5]. S porastom vrijednosti sume masenih udjela (Fe+Mn) raste i vrijednost vlačne čvrstoće što je u skladu s prethodnom preporukom (Mn/Fe~0,5). Cink, iako se smatra inertnim elementom do visokih vrijednosti udjela (>1,8mas.%) ovdje ipak ukazuje na trend povećanja vlačne čvrstoće s povećanjem njegova sadržaja.

5. ZAKLJUČAK

U ovom je radu ispitana EN AB AlSi9Cu3(Fe) namijenjena visokotlačnom lijevanju uglavnom automobilskih dijelova. Uz silicij kao osnovni legirajući element, važnu ulogu u razvoju mikrostrukture, kao i postizanje normom zahtijevanih mehaničkih svojstava imaju i sekundarni legirajući elementi poput Cu, ali i prateći elementi poput Fe, Mn i Mg . Korelacijom kemijskog sastava s ciljano promjenjivim sadržajem Fe s proučavanjem razvoja mikrostrukture, te postignute mikrotvrdoće i vlačne čvrstoće slijede zaključci:

- utvrđeni su sljedeći mikrostrukturni konstituenti primarni aluminij α_{Al} visokotemperaturne željezne faze Al_5FeSi, modificirani osnovni eutektik (α_{Al} + β_{Si}), razgranata $Al_8Mg_3FeSi_6$ faza, sekundarna eutektička faza Mg_2Si, te ternarni eutektik Al_2Cu i kompleksna intermetalna faza $Al_5Mg_8Cu_2Si_6$

- omjer Mn/Fe<0,5 što potvrđuje i razvoj mikrostrukturnih konstituenata izlučivanjem značajnog udjela intermetalne visokotemperaturne željezne faze u obliku iglica Al_5FeSi, koje nepovoljno utječu na kompaktnost odljevaka

- razvoj sekundarnog eutektika (α_{Al}+Mg_2Si) povezan je s transformacijom intermetalne Al_5FeSi faze uz visoke koncentracije Mg u razgranatu $Al_8Mg_3FeSi_6$ fazu koja se odvija peritektičkom reakcijom

- izdvajanje ternarnog eutektika (α_{Al}+β_{Si}+Al_2Cu) povezan je s peritektičkim razvojem intermetalnih faza ($Al_5Mg_8Cu_2Si_6$/$Al_5Mg_2Si_6Cu_2$)

- ispitivanja mikrotvrdoće rezultirala su rasponom vrijednosti od 90,13-133,60 HV

- ispitivanja mehaničkih svojstava uzoraka rezultirala su rasponom vrijednosti vlačne čvrstoće od R_m=152,07-195,85 N/mm^2

- blagi trend porasta mikrotvrdoće sa smanjenjem masenog udjela Si (10,06-10,57 mas.%), te porastom masenog udjela Cu (2,37-2,60 mas.%). Maksimalna vrijednost mikrotvrdoće od 133,60 HV izmjerena je pri masenim udjelima 10,175 mas.%Si i 2,470 mas.%Cu, odnosno razlici (Si-Cu)=9,25

- blagi trend porasta vlačne čvrstoće s porastom masenog udjela Si (10,06-10,57 mas.%) i smanjenjem masenog udjela Cu (2,37-2,60 mas.%). Maksimalna vrijednost vlačne čvrstoće od 195,85 N/mm^2 izmjerena je pri makismalnom masenom udjelu 10,570 mas.%Si i minimalnom masenom udjelu 2,380 mas.%Cu, odnosno identičnoj razlici (Si-Cu)=9,25

- blagi trend porasta mikrotvrdoće i vlačne čvrstoće uzoraka s porastom masenog sadržaja pratećih elemenata Fe, Mn i Mg, koji čine osnovu za poboljšanje mehaničkih svojstava legure. S porastom vrijednosti sume masenih udjela (Fe+Mn) rastu i ispitana mehanička svojstva.

6. LITERATURA

[1] Lj. Kovačević, Kemijski elementi, Znastveno-popularna literatura, Zagreb, 1999
[2] T. Luketić, Tehnologija elektrotehničlih materijala, Školska knjiga, Zagreb, 1999
[3] Aluminum standards and data 1978 Metric SI, Aluminum Association, 1978.
[4] EN 1706:2010 Aluminum and aluminum alloys – Castings – Chemical compositions and mechanical properties
[5] Handbook of International Alloy Compositions and Designations, Metals and ceramics informations center, Battelle Memorial Institute, 1976
[6] EN 573-3:2002, Aluminium and Aluminium Alloys – Chemical composition and Form of Wrought Products – Part 3: Chemical Composition, European Comitee for Standardization, Brussels, 2002.
[7] ASM Handbook, Volume 15, Casting, Nonferrous Alloys Casting, Aluminum and Aluminum Alloys Castings, ASM International®, Ohio, 2008.
[8] L. Bäckerud, G. Chai, J. Tamminen: Solidification Characteristics of Aluminium Alloys, Volume 2, Foundry Alloys. AFS/SKANALUMINIUM. Departmet of Structural Chemistry – Arrhenius laboratory, University of stockhlom, 1990.
[9] L. Kuchař, J. Drápala, Binary systems of aluminium – admixture and their importance for metallurgy, Ostrava, 2003., p. 136 – 138
[10] ASM Specialty Handbook, Molten Aluminum Processing and Casting, Aluminum and Aluminum Alloys, ur. J. R. Davis, ASM International®, Ohio, 2002
[11] http://www.scribd.com/doc/47882886/Aluminij-i-njegove-legure, 28.07.2015
[12] R. E. Reed-Hill, Physical Metallurgy Principles, Van Nostrand Company, New York, 1973
[13] J. G. Barlock, L.F. Mondolfo, Zeitscrifft für Metallkunde, 60 (1975), p. 605
[14] J. E. Hatch, Aluminum: Properties and Physical Metallurgy, ASM International, Metals Park, Ohio, 1984
[15] J. Czikel, W.D. Pfeiffer, G. Sabath, B. Steinhaufl, Aluminum, 61 (1985), p. 917
[16] A. Couture, AFS International Cast Metals Journal, 6 (1946), p. 9
[17] L. A. Narayananm F. H. Samuel, J.E. Gruzleski, Metallurgical Transaction A, 25A, 1994, p. 1761
[18] R. S. Sana, R. Purohit, S. Das, Reviews on the influences of alloying elements on the microstructure and mechanical properties of aluminum alloys and aluminum alloy composites, Department of mechanical engineering, Maulana Azad National Institute of Technology, Bhoapl-462051, India
[19] J. D. Hunt, K. A. Jackson, Transactions of the Metallurgical Society of AIME, 236 (1966), p. 843
[20] W. Kurz, D. J. Fisher, Fundamentals of Solidification, Trans Tech Publications, Switzerland, 1986.
[21] D. J. Fisher, W. Kurz, A Theory of Branching Limited Growth of Irregular Eutectics, Acta Metallurgica, 28(1980), p. 777 – 794.
[22] D. M. Stefanescu, Science and engineering of casting solidification, New York, 2002
[23] www.riteh.hr/zav_katd_sluz/zvd_pro_strpj/djelatnici/acukor_predavanja/ 25.05.2015
[24] G. Dube, TAC-A Novel Proces sfor the Removal of Lithium and other Alkalis in Primary Aluminum, Light Metals, The Metallurgical Society, 1983, p. 991
[25] www.pfri.hr/~tomac/TMO/TMO%209%20%204_4.07.PDF/ 12.06.2015

[26] G. K. Sigworth, AFS Transcation, 66(1983), p. 7-16
[27] R.Cook, Modification of aluminium-silicon foundry alloys, London amd Scandinavian mettalurgical Co. Limited, 1998 (www.mettalurgal.com)
[28] H. Backer: Alloy Phase Diagrams, ASM Handbook, Vol. 3, ASM International, Materials Park, Ohio, 1992
[29] Q. G. Wang, D. Apelian, L. Arnberg, S. Gulbrandsen-Dahl, J. Hjelen, Solidification of Eutectic in Hipoeutectic Al-Si Alloy, AFS Transactions 99-149,p.249-256.
[30] L. Lu, K. Nogita, S. D. McDonald, A. K. Dahle, Eutectic solidification and it's role in casting porosity formation, JOM, (2004)11, p.52-58
[31] N. A. Belov, A. A. Aksenov, D. G. Eskin, Iron in aluminum alloys, London and New York, Taylor & Francis 2002
[32] L. F. Mondolfo, Aluminum Alloys, Structure and Properties, Butterworths, London, 1976
[33] M. E. Drits, E. S. Kadaner, E.M.Padezhnova, Diagrammy sostoyaniya sistem na osnove alyuminiya i magniya (Phase Diagrams of aluminum and Magnesium Based Systems) Moscow, Nauka, et al.1977
[34] Z. Zovko Brodarac, D. Prerad, B. Dekanić, Utjecaj kemijskog sastava na mikrostrukturna i mehanička svojstva sekundarne Al-Si legure, 12th International Foundrymen Conference, Proceedings book: Sustainable Development in Foundry Materials and Technologies, Dolić, N.; Glavaš, Z.; Zovko Brodarac, Z. (ur.)., Opatija, 2012., p.471-482
[35] http://www.matbase.com/material-categories/metals/non-ferrous-metals/cast-%20aluminium/material-properties-of-g-alsi8cu3-380-0-cast-aluminiumgrade.html, 14.08.2015