

Slabljenje učinka obrade taline na razvoj mikrostrukture i mehanička svojstva AlSi12 legure

Sekulić, Matea

Master's thesis / Diplomski rad

2021

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

Permanent link / Trajna poveznica: <https://um.nsk.hr/um:nbn:hr:115:480850>

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

Download date / Datum preuzimanja: **2025-02-08**



Repository / Repozitorij:

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



SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
METALURŠKI FAKULTET

Matea Sekulić

DIPLOMSKI RAD

Sisak, 2021.

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
METALURŠKI FAKULTET

Matea Sekulić

SLABLJENJE UČINKA OBRADNE TALINE NA RAZVOJ
MIKROSTRUKTURE I MEHANIČKA SVOJSTVA AlSi12 LEGURE

DIPLOMSKI RAD

Mentor: prof. dr .sc Zdenka Zovko Brodarac

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

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

Članovi ispitnog povjerenstva

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

Član: prof.dr.sc. Zdenka Zovko Brodarac

Član: doc.dr.sc. Ivan Jandrlić

Zamjenski član: izv.prof.dr.sc. Anita Begić Hadžipašić

Sisak, rujan 2021.



KLASA: 602-04/21-04/14
URBROJ: 2176-78/21-04-*111*
Sisak, 14. srpnja 2021.

Temeljem točke IX. Naputka o diplomskom radu i diplomskom ispitu Pravilnika o studiranju na preddiplomskim studijima i diplomskom studiju Metalurškog fakulteta i članka 23. Statuta Metalurškog fakulteta, Fakultetsko vijeće na svojoj 10. redovitoj sjednici od 14. srpnja 2021. (t. 3), a na prijedlog Povjerenstva za nastavu, donosi

ODLUKU

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

I.

Studentici diplomskog sveučilišnog studija *Metalurgija* **MATEI SEKULIĆ** (M-60/17) za mentoricu diplomskog rada pod naslovom "Slabljenje učinka obrade taline na razvoj mikrostrukture i mehanička svojstva AlSi12 legure" ("Melt treatment fading effect on the development of microstructure and mechanical properties of AlSi12 alloy") imenuje se **prof.dr.sc. Zdenka Zovko Brodarac**, a za stručnog voditelja s Metalurškog fakulteta **Franjo Kozina, mag.ing.met.** te za stručnog voditelja iz tvrtke Dalekovod d.o.o. **Ivan Perković, dipl.ing.**

II.

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

1. izv.prof.dr.sc. Natalija Dolić, Sveučilište u Zagrebu Metalurški fakultet – predsjednica,
2. prof.dr.sc. Zdenka Zovko Brodarac, Sveučilište u Zagrebu Metalurški fakultet – članica,
3. doc.dr.sc. Ivan Jandrić, Sveučilište u Zagrebu Metalurški fakultet – član,
4. izv.prof.dr.sc. Anita Begić Hadžipašić, Sveučilište u Zagrebu Metalurški fakultet – zamjenska članica.

III.

Ova Odluka stupa na snagu danom donošenja.

IV.

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

Dostavljeno:

- 1 x Matea Sekulić
- 6 x mentorica, stručni voditelji, članovi Povjerenstva
- 1 x Studentska referada
- 1 x Tajništvo
- 1 x pismohrana Fakultetskog vijeća
- 1 x pismohrana


Dekanica Metalurškog fakulteta
Zdenka Zovko Brodarac
prof.dr.sc. Zdenka Zovko Brodarac



SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
METALURŠKI FAKULTET

UNIVERSITY OF ZAGREB
FACULTY OF METALLURGY

IME: Matea

PREZIME: Sekulić

MATIČNI BROJ: M-60/17

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

IZJAVU O IZVORNOSTI

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

Slabljenje učinka obrade taline na razvoj mikrostrukture i mehanička svojstva AlSi12 legure

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

Sisak, _____

(vlastoručni potpis)

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

Posebno se zahvaljujem mentorici diplomskog rada prof. dr. sc. Zdenki Zovko Brodarac i stručnom suradniku Franji Kozini, mag. ing. met., na razumijevanju, strpljenju i velikoj pomoći pri izradi rada.

Također se zahvaljujem stručnom voditelju Ivanu Perkoviću, dipl. ing. iz tvrtke Dalekovod. Zahvaljujem dečku, obitelji i prijateljima na podršci i strpljenju.

SAŽETAK

SLABLJENJE UČINKA OBRADE TALINE NA RAZVOJ MIKROSTRUKTURE I MEHANIČKA SVOJSTVA AlSi12 LEGURE

Aluminijske legure zbog povoljnog omjera mehaničkih, fizikalno-kemijskih i tehnoloških svojstava pronalaze primjenu u gotovo svim industrijskim granama. Na mehanička svojstva aluminijskih legura utječu parametri poput veličine i oblika zrna, veličine i raspodjele primarnih i sekundarnih faza, udaljenosti između dendritnih grana te veličine i raspodjele uključaka. Odabirom adekvatnog kemijskog sastava dodatkom glavnih i sporednih legirajućih elemenata, elemenata koji utječu na razvoj mikrostrukture te prisutnih nečistoća postiže se fina sitnozrnata struktura, dok se metalurškom obradom taline utroskivanjem, cijepljenjem, otplinjavanjem i modifikacijom osigurava učinkovito izlučivanje eutektika (α -Al + β -Si) vlaknaste morfologije.

Cilj ovog rada je utvrditi utjecaj vremena zadržavanja taline na slabljenje učinka cjepiva i modifikatora te razvoj mikrostrukture i mehaničkih svojstava ljevačke AlSi12 legure za proizvodnju gravitacijski lijevanih zateznih stezaljki tvrtke Dalekovod d.o.o. Vrijeme zadržavanja taline značajno utječe na učinkovitost tehnološke obrade taline, odnosno na djelovanje cjepiva i modifikatora. Istraživanje se temelji na hipotezi da će vrijeme zadržavanja taline utjecati na slabljenje učinka obrade taline, odnosno da će negativno utjecati na razvoj mikrostrukture i mehaničkih svojstava legure

Ključne riječi: AlSi12 legura, metalurška obrada taline, modifikacija eutektika (α -Al + β -Si), cijepljenje

ABSTRACT

MELT TREATMENT FADING INFLUENCE ON THE DEVELOPMENT OF MICROSTRUCTURE AND MECHANICAL PROPERTIES OF ALSI12 ALLOY

Aluminum alloys are used in almost all branches of industry because of their favorable ratio of mechanical, physico-chemical and technological properties. The mechanical properties of aluminum alloys are influenced by parameters such as size and shape of the grain, size and distribution of primary and secondary phases, distance between dendrite branches, and size and distribution of inclusions. By selection of adequate chemical composition by the addition of major and minor alloying elements, elements influencing the development of microstructure, and present impurities, while metallurgical melt treatment by fluxing, grain refinement, degassing and modification provides effective solidification of eutectic (α -Al + β -Si) fibrous morphology.

The aim of this paper is to determine the influence of retention time of the melt on the fading of the effect of the grain refining elements and modifiers, and development of microstructure and mechanical properties of casting AlSi12 alloy for gravitational casting of

tension clamps from the company Dalekovod d.o.o. Retention time of the melt has significant influence on the efficiency of metallurgical melt treatment, that is the impact of the grain refining elements and modifiers. The research is based on the hypothesis that the retention time of the melt will influence the fading of the melt treatment, that is it will negatively affect the development of microstructure and mechanical properties.

Keywords: AlSi alloy, metallurgical melt treatment, modification of eutectic (α -Al + β -Si), grain refinement

SADRŽAJ

1. UVOD	1
2. TEORIJSKI DIO	2
2.1. Aluminij i aluminijske legure	2
2.1.1. Sustav označavanja Al legura.....	5
2.1.2. Aluminij-silicij legure	5
2.2 Utjecaj legirajućih elemenata na ljevačke Al-Si legure.....	7
2.2.1. Silicij	7
2.2.2. Željezo.....	7
2.2.3. Bakar	7
2.2.4. Mangan.....	8
2.2.5. Magnezij	8
2.2.6. Titan.....	8
2.2.7. Bor.....	8
2.2.8. Nikal	9
2.2.9. Berilij.....	9
2.2.10. Cink	9
2.2.11. Natrij.....	9
2.2.12. Stroncij	9
2.2.13. Krom.....	10
2.2.14. Kositar	10
2.3. Skrućivanje metala i legura	10
2.3.1. Termodinamika skrućivanja	12
2.3.2. Pothlađenje metala.....	13
2.3.3. Osnove nukleacije	16
2.3.4. Rast kristala i formiranje kristalnih zrna	19
2.3.5. Rast primarnog zrna Al	23
2.4. Obrada taline	30
2.4.1. Obrada pod troskom	31
2.4.2. Usitnjenje zrna.....	33
2.4.3. Otplinjavanje i filtracija.....	35
2.4.4. Modifikacija	37
2.4.5. Greške na odljevcima	43
3. EKSPERIMENTALNI DIO.....	45

3.1. Metalurška obrada taline	45
3.2. Lijevanje.....	47
3.3. Kemijska analiza	48
3.4. Određivanje gustoće	48
3.5. Thermo-Calc analiza	49
3.6. Metalografska analiza.....	49
3.6.1. Priprema uzoraka za mikrostrukturna ispitivanja.....	50
3.6.2. Mikrostrukturna ispitivanja	51
3.7. Ispitivanja mehaničkih svojstava.....	52
4. REZULTATI I DISKUSIJA.....	54
4.1. Rezultati analize kemijskog sastava	54
4.2. Rezultati određivanja gustoće.....	55
4.3. Rezultati jednostavne toplinske analize.....	56
4.4. Rezultati Thermo-Calc analize	56
4.5. Rezultati metalografske analize.....	57
4.6. Rezultati mehaničkih ispitivanja	63
5. ZAKLJUČAK	66
6. LITERATURA.....	67
7. ŽIVOTOPIS	70

POPIS SLIKA

Slika 1. Najčešće primjenjivane Al legure [2]

Slika 2. Aluminijski kut Al-Si dijagrama s naznačenim rasponima Si prema kojem se klasificiraju legure [7]

Slika 3. Ravnotežni binarni Al-Si dijagram [8]

Slika 4. Shematski prikaz krivulja hlađenja: a) čistog metala, b) binarne legure [13]

Slika 5. Prikaz dendrita [15]

Slika 6. Shematski prikaz pravilnog rasporeda: a) dugog dosega, b) kratkog dosega [15]

Slika 7. Dijagram promjene slobodne energije u ovisnosti o temperaturi [13]

Slika 8. Promjena slobodne energije pri nastanku nukleusa radijusa r [16]

Slika 9. Promjena kritičnog radijusa nastajanja nukleusa s pothlađenjem [16]

Slika 10 Heterogena nukleacija klice u obliku odsječka kugle [16]

Slika 11. Shematski prikaz slobodne energije homogene i heterogene nukleacije [16]

Slika 12. Heterogena nukleacija u šupljini kalupa: a) početak rasta, b) normalan rast nukleusa u donjoj i ograničeni rast klice u gornjoj pukotini [17]

Slika 13. Modeli fazne granice krutina/talina: a) difuzijska granica, b) atomski ravna granica [18]

Slika 14. Vrste kristalnih ravnina: a) $\{111\}$, b) $\{100\}$ [18]

Slika 15. Rast kristala u talini [17]

Slika 16. Temperaturna inverzija tokom skrućivanja [18]

Slika 17. Shematski prikaz dendritnog rasta [18]

Slika 18. Shematski prikaz nastajanja sekundarnih dendritnih grana: a) rast primarnih dendritnih grana, b) rast sekundarnih dendritnih grana [18]

Slika 19. Shematski prikaz razvoja lijevane strukture [13]

Slika 20. Shematski prikaz raspodjele atoma u dva susjedna zrna [13]

Slika 21. Shematski prikaz nastajanja ćelijaste strukture [13]

Slika 22. Konstitucijsko pothlađenje [18]

Slika 23. Dendritni rast ćelijaste strukture: a) dendritni rast, b) fotografija ćelijaste strukture [18]

Slika 24. Shematski prikaz vrsta eutektika: a) rast pravilnog lamelnog dvofaznog eutektika, b) rast nepravilnog eutektika [20]

Slika 25. Shematski prikaz temperature i koncentracije u blizini eutektika: a) prikaz difuzijskih puteva, b) krivulja promjene koncentracije na granici α/β , c) ovisnost temperature o koncentraciji [20]

Slika 26. Shematski prikaz vrsta nestabilnosti eutektičke granice: a) nestabilnosti unutar jedne faze, b) nestabilnosti unutar obje faze [20]

Slika 27. Shematski prikaz peritektskog skrućivanja [20]

Slika 28. Dijagram povezanih zona Al-Si legure [21]

Slika 29. Shematski prikaz nastajanja eutektika prema postojećim mehanizmima; a) eutektik nastao prema mehanizmu 1, b) eutektik nastao prema mehanizmu 2 [22]

Slika 30. Obrada taline aluminijskih legura [23]

Slika 31. Elektromagnetsko miješanje [26]

Slika 32. Nukleacija α -Al na Al_3Ti česticama [27]

Slika 33. Otplinjavanje pomoću poroznog čepa [23]

Slika 34. Efikasnost različitih metoda otplinjavanja [23]

Slika 35. Utjecaj brzine rasta na morfologiju Si faze: a) potpuno listićava morfologija Si faze nastala brzinom rasta od 308 $\mu\text{m/s}$, b) mješovita listićava i vlaknasta morfologija Si faze nastala brzinom rasta od 505 $\mu\text{m/s}$, c) potpuno vlaknasta morfologija Si faze nastala brzinom rasta od 807 $\mu\text{m/s}$ [29]

Slika 36. Nastala morfologija Si kao funkcija brzine rasta i temperaturnog gradijenta u povezanoj zoni [29]

Slika 37. Shematski prikaz razvoja morfologije nemodificirane i modificirane strukture Al-Si eutektika [34]

Slika 38. Usporedba morfologije eutektičke β -Si faze: a) nemodificirana lamelarna struktura, b) struktura modificirana dodatkom Sr = 300 ppm, c) struktura modificirana dodatkom Sb = 2400 ppm [35]

Slika 39. Krivulje hlađenja jednostavne toplinske analize za modificiranu i nemodificiranu leguru [38]

Slika 40. Greške u odljevcima: a) plinska poroznost [42], b) poroznost uslijed stezanja pri skrućivanju [42], c) pukotina [41], d) mjehur [41]

Slika 41. Peć za: a) taljenje s FDU-uređajem za otplinjavanje, b) održavanje temperature

Slika 42. Lijevanje AlSi12 legure nakon pripreme i obrade taline: a) kokila za zateznu stezaljku, b) odljevnik ASTM probe

Slika 43. Uređaj za odrađivanje gustoće Hydralvac 6000

Slika 44. Rezalica Buehler ABRASIMET 2

Slika 45. Uređaj za zalijevanje uzoraka SimpliMet 1000

Slika 46. Uređaj za brušenje i poliranje Vector LC

Slika 47. Svjetlosni mikroskop Olympus GX51

Slika 48. Kidalica proizvođača ZWICK

Slika 49. Mikrotvrdomjer Leica VMHR [43]

Slika 50. Makrostruktura i mikrostruktura ASTM Δ probe lonca 1

Slika 51. Makrostruktura i mikrostruktura ASTM Δ probe lonca 2

Slika 52. Makrostruktura i mikrostruktura ASTM Δ probe lonca 3

Slika 53. Makrostruktura i mikrostruktura ASTM Δ probe lonca 4

Slika 54. Mikrostruktura uzoraka ASTM Δ proba pri povećanju 500x: a) 31 D, b) 41 D

Slika 55. Odljevak nakon kidanja: a) lonac 1, b) lonac 2, c) lonac 3, d) lonac 4

POPIS TABLICA

Tablica 1. Svojstva aluminija [2]

Tablica 2. Svojstva nekih elemenata koji se koriste za modifikaciju Al-Si legura [32]

Tablica 3. Prikaz sastava uložnog materijala i metalurške obrade taline po loncima

Tablica 4. Oznake uzoraka za mehanička ispitivanja

Tablica 5. Analiza kemijskog sastava uzoraka iz peći za taljenje

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

Tablica 7. Rezultati određivanja gustoće u odnosu na vrijeme lijevanja

Tablica 8. Rezultati toplinske analize za odljevke zatezne stezaljke

Tablica 9. Reakcije ravnotežnog skrućivanja za taline modificirane Na

Tablica 10. Reakcije ravnotežnog skrućivanja za taline modificirane Sr

Tablica 11. Rezultati mjerenja SDAS za ASTM Δ probe

Tablica 12. Rezultati vlačne čvrstoće odljevaka zatezne stezaljke

Tablica 13. Rezultati vlačne čvrstoće odljevaka ASTM Δ proba

Tablica 14. Rezultati mjerenja mikrotvrdoće odljevaka ASTM Δ proba

1. UVOD

Od svih tehnički upotrebljivanih metala, aluminij (Al) je najzastupljeniji u sastavu Zemljine kore s oko 8%. Aluminij se prvi puta pojavljuje na svjetskoj izložbi u Parizu 1855. godine. Prije je Al bio vrlo rijedak metal, a danas je po uporabi odmah iza čelika. Aluminij i njegove legure posjeduju brojna povoljna svojstva poput male gustoće, dobre električne i toplinske vodljivosti, otpornosti na koroziju i dobrih mehaničkih svojstava pri niskoj temperaturi što objašnjava ubrzan i održiv rast njihove uporabe.

Primarni Al dobiva se tako da se njegova ruda boksit ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2 \cdot \text{TiO}_2$) preradi u aluminijev oksid (Al_2O_3), koji se zatim podvrgava elektrolizi. Sekundarni Al dobiva se recikliranjem povratnog materijala, pri čemu ne dolazi do narušavanja njegove kvalitete, a štedi se 95% energije potrebne za proizvodnju primarnog Al.

Aluminij i aluminijske legure primjenjuju se u brojnim područjima ljudske djelatnosti kao što su brodogradnja, avioindustrija, automobilska industrija, informatička industrija, izrada ambalaže, prijenos električne energije dalekovodima, svemirska industrija i brojne druge. Budući da je Al relativno mekan metal, s niskom vlačnom čvrstoćom, njegova svojstva poboljšavaju se legiranjem. Glavni legirajući elementi u Al legurama su silicij (Si), bakar (Cu) i magnezij (Mg). Osnovna podjela Al legura je na ljevačke i gnječive legure. Ljevačke legure Al namijenjene su izradi poluproizvoda i proizvoda različitim postupcima lijevanja te sadrže veće količine Si, Cu i Mg od legura za gnječenje. Gnječive legure sadrže manje količine legiranih elemenata te se koriste za izradu proizvoda i poluproizvoda plastičnom deformacijom u hladnom ili toplom stanju.

Utjecaj legirajućih elemenata i prisutih nečistoća u određenim koncentracijama te njihove interakcije može značajno utjecati na konačna svojstva legure. Zbog toga su legiranje i metalurška obrada taline, uz kontrolu uvjeta skrućivanja, iznimno važni za dobivanje željenog kemijskog sastava. Metalurška obrada taline obuhvaća postupke izdvajanja troske, cijepljenja, otplinjavanja te modifikacije, a njen glavni cilj je uklanjanje prisutnih nečistoća i plinova, usitnjenje zrna te modifikacija oblika izlučenog β -Si.

U ovom radu ispitan je utjecaj vremena zadržavanja taline na slabljenje učinka obrade taline na razvoj mikrostrukture i mehaničkih svojstava AlSi12 legure. Glavna hipoteza je da će vrijeme zadržavanja taline utjecati na slabljenje učinka obrade taline, a time i negativno utjecati na razvoj mikrostrukture i mehanička svojstva AlSi12 legure.

2. TEORIJSKI DIO

2.1. Aluminij i aluminijske legure

Aluminij je srebrno bijeli metal, treći po zastupljenosti u Zemljinoj kori, odmah iza kisika (O) i Si, i najprimjenjivaniji neželjezni metal u svijetu. Mekan je, relativno krt te se može kovati, izvući u fine niti i valjati u vrlo tanke listiće. Zbog visokog afiniteta prema kisiku, Al se na zraku brzo prevlači slojem oksida, što uzrokuje visoku otpornost na djelovanje korozivnih sredstava iako se ubraja u skupinu neplemenitih metala. Volumen nastalog oksidnog sloja nešto je veći od volumena Al, pa se nastali sloj ne ljušti, izolira unutarnji sloj Al od kisika iz zraka i sprječava daljnju oksidaciju. Aluminij i njegovi oksidi su amfoterni [1].

Aluminij je neotrovan, nema posebnu biološku funkciju, ali nema ni negativan utjecaj na okoliš. Pri sobnoj se temperaturi lako otapa u lužinama pri čemu nastaju aluminati te u neoksidirajućim kiselinama uz nastanak soli. Po plastičnosti se nalazi na trećem, a po kovkosti na šestom mjestu od tehnički važnih metala. Glavne prednosti uporabe Al su dovoljno visoka električna vodljivost, značajna otpornost prema oksidaciji, mala specifična masa te toplinska stabilnost [2]. Najvažnija svojstva Al prikazana su u tablici 1.

Tablica 1. Svojstva aluminija [2]

Svojstvo	Vrijednost
Specifična masa [kg/dm^3]	2,7
Atomska težina	26,98
Električna provodljivost [Sm/mm^2]	34,8-38
Temperaturni koeficijent istezanja [$1/\text{K}$]	24×10^{-6}
Talište [$^{\circ}\text{C}$]	660
Vrelište [$^{\circ}\text{C}$]	2470
Toplinska vodljivost [W/Km]	209,3
Latentna toplina taljenja [kWs/kg]	396
Temperaturni koeficijent otpora [$1/\text{K}$]	$4,2 \times 10^{-3}$
Vlačna čvrstoća [N/mm^2]	35-200
Granica razvlačenja [N/mm^2]	20-160

Iz tablice 1 vidljivo je da je specifična masa Al samo $2,7 \text{ kg}/\text{dm}^3$, odnosno gotovo tri puta manja od mase željeza. Temperatura tališta Al je $660 \text{ }^{\circ}\text{C}$, a temperatura vrelišta $2470 \text{ }^{\circ}\text{C}$. Vlačna čvrstoća Al dostiže vrijednosti do $200 \text{ N}/\text{mm}^2$, a granica razvlačenja dostiže vrijednosti do $160 \text{ N}/\text{mm}^2$. Pri istoj masi, električna vodljivost Al je skoro dva puta veća od električne vodljivosti bakra. Aluminij je nemagnetičan, što rezultira manjim gubitcima struje i manjim brojem smetnji uzrokovanim elektro-magnetizmom. Ovisno o čistoći, toplinska vodljivost Al legura je oko 13 puta veća od one nehrđajućih čelika, odnosno 4 puta veća od one valjanog ugljičnog čelika. Aluminij također posjeduje odlično svojstvo reflektiranja

svjetlosti i topline. Čisti Al reflektira 90% svjetlosti iz ultraljubičastog i infracrvenog dijela spektra, a dodatnom površinskom obradom refleksija se povećava [2].

Aluminijske legure su sve legure koje posjeduju minimalno 50 mas.% Al, dok ostatak čine ciljano dodani legirajući elementi koji poboljšavaju mehanička i tehnološka svojstva. Glavni legirajući elementi su Si, Cu i Mg, a sekundarni su nikal (Ni) i kositar (Sn).

Neka od najvažnijih svojstava aluminijskih legura su:

- aluminijske legure su oko 2,9 puta lakše od čelika,
- neke Al legure posjeduju čvrstoću do 700 MPa (kao srednje čvrsti čelici),
- mehanička svojstva su postojana pri niskim temperaturama, čak se pri vrlo niskim (do -195°C) poboljšavaju,
- bez posebne površinske obrade aluminijski lim trgovačke kvalitete reflektira do 80% sunčevih zraka i otpušta 10% primljene topline,
- lako se plastično deformiraju i obrađuju postupcima odvajanja čestica,
- neotrovne su i ne štete okolišu,
- aluminijske legure mogu u potpunosti reciklirati, pri čemu se troši samo 5% energije potrebne za proizvodnju primarnog Al [2].

Aluminij i Al legure klasificiraju se prema kemijskom sastavu i načinu prerade. Podjela prema kemijskom sastavu je jednostavna, dijele se na nelegirani Al i Al legure. Čisti Al ima prilično usko područje primjene jer je mekan i krt, a najčešće se koristi za napanje na glatke plohe pri čemu stvara visoko reflektirajući sloj odnosno gotovo idealno zrcalo [2].

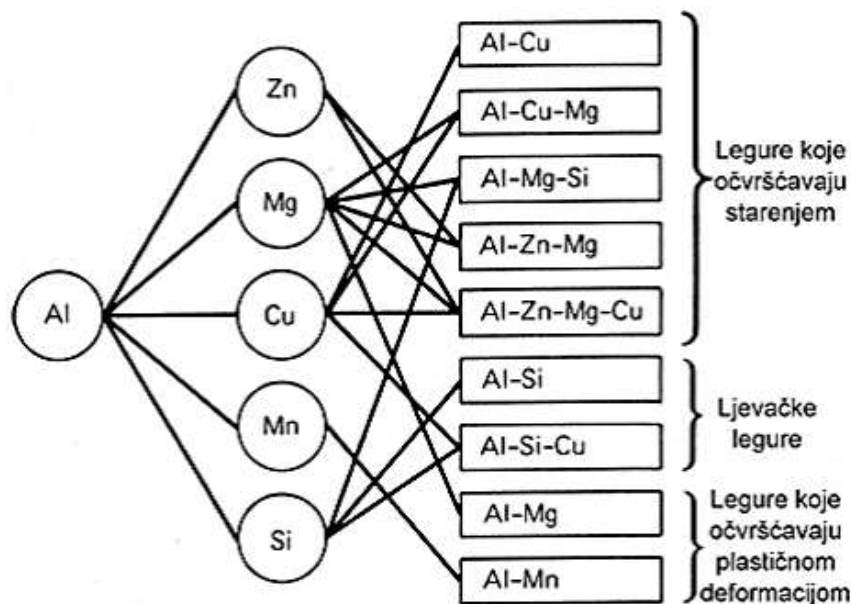
Nelegirani aluminij se dijeli na:

1. primarni Al (Al dobiven elektrolizom glinice),
2. Al posebne čistoće (primarni Al sadržaja Al iznad 99,995%),
3. Al visoke čistoće (primarni Al sadržaja Al između 99,9 i 99,995%),
4. Al tehničke čistoće (primarni i sekundarni Al sadržaja Al minimalno 99,9%),
5. sekundarni Al (otpadni Al nastao u procesu prerade i potrošnje).

Kao tehnički metal, Al se zbog dobre livljivosti, lake obrade plastičnom deformacijom te otpornosti na koroziju i djelovanje drugih kemijskih agensa koristi u obliku legura. Al legure obično su višekomponentne legure, u kojima legirajući elementi s Al tvore čvrstu otopinu ili precipitiraju kao intermetalne faze. Legure Al se prema načinu prerade dijele na gnječive i ljevačke, odnosno na:

1. legure koje očvršćavaju starenjem,
2. ljevačke legure,
3. legure koje očvršćavaju plastičnom deformacijom,

kako je prikazano slikom 1.



Slika 1. Najčešće primjenjivane Al legure [2]

Ljevačke Al legure namijenjene su izradi poluproizvoda i proizvoda različitim postupcima lijevanja te sadrže više količine legirajućih elemenata (>6,0%) u odnosu na legure za gnječenje. U ljevačke legure ubrajaju se Al-Cu, Al-Si, Al-Mg i Al-Zn legure. Najčešći postupci lijevanja legura Al su lijevanje u pijesak, gravitacijsko lijevanje, niskotlačno i visokotlačno lijevanje u trajni kalup te centrifugalno lijevanje.

Udio legiranih elemenata u gnječivim Al legurama je od 0,5 do 6,0%, a u ovu skupinu ubrajaju se Al-Mg, Al-Mg-Si, Al-Zn-Mg, Al-Cu-Mg i Al-Mn legure. Gnječive Al legure su legure pogodne za obradu plastičnom deformacijom u hladnom ili toplom stanju, najčešće valjanjem, istiskivanjem, kovanjem, provlačenjem, savijanjem i dubokim vučenjem. Prvo se lijevanjem izrađuju blokovi i trupci, koji se kasnije valjaju ili istiskuju. Neki od valjanih poluproizvoda su limovi, trake i folije, a od poluproizvoda dobivenih istiskivanjem su profili, šipke, žice i cijevi. Limovi dobiveni valjanjem dalje se mogu obraditi savijanjem i dubokim vučenjem [3].

Al legure primjenjuju se u gotovo svim granama industrije, od ambalaže u prehrambenoj industriji pa sve do automobilske i svemirske industrije. Najveća prednost Al legura je niska temperatura lijevanja (650-750°C) i uski interval skrućivanja. Modul elastičnosti ljevačkih Al legura iznosi 65-80 GPa, što znači da se mogu deformirati tri puta lakše od čelika, dok je vlačna čvrstoća manja od vrijednosti za prosječne čelike. Aluminijske legure, pri istoj masi, imaju gotovo dva puta veću električnu vodljivost od bakra, a ovisno o čistoći, posjeduju puno bolju toplinsku vodljivost od većine čelika [2].

2.1.1. Sustav označavanja Al legura

Aluminij i Al legure proizvode se u skladu s AA normom (engl. *Aluminium Association*) kod koje prva znamenka definira glavne sastavnice legure. Prema AA normi postoje sljedeće kategorije:

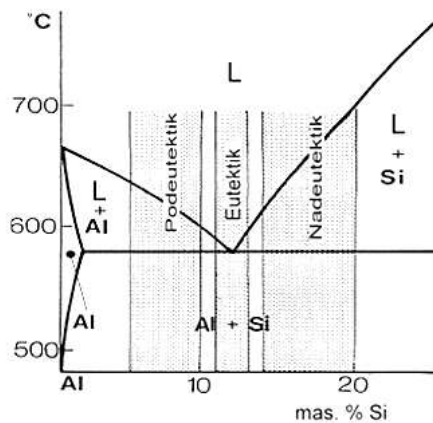
- 1xx.x - čisti Al čistoće 99,9% ili više,
- 2xx.x - bakar,
- 3xx.x - silicij i bakar i/ili magnezij,
- 4xx.x - silicij,
- 5xx.x - magnezij,
- 7xx.x - cink,
- 8xx.x - kositar,
- 9xx.x - Al i drugi elementi,
- 6xx.x - neiskorištene serije.

Druga i treća znamenka u oznakama tipa 1xx.x označavaju minimalni sadržaj Al (99,9% ili više) izražen na najbližu 0,01% decimalu. U oznakama od 2xx.x do 8xx.x druga i treća znamenka nemaju numerički značaj, već samo proizvoljno identificiraju pojedine legure u kategoriji. Četvrta znamenka u oznakama ljevačkih legura označava oblik proizvoda i to 0 za odljevak, 1 za standardni ingot te 2 za ingot s rasponom sastava koji je uži od standardnih ingota [5].

Europska norma EN ispred brojčane oznake imaju prefiks EN iza kojeg stoji slovo A (engl. *Aluminium*). Iza slova A stoji još jedna slovna oznaka koja definira oblik proizvoda, pri čemu B predstavlja legirani aluminijski ingot namijenjen pretaljivanju, C predstavlja odljevke, a M predlegure. Slovni dio oznake se od brojčanog dijela odvaja crticom. Drugi broj u brojčanom dijelu oznake prema EN pokazuje grupu legure, treći može biti bilo koji, a četvrti je uvijek 0. Peti broj je 0 osim ako legura nije namijenjena primjeni u zrakoplovstvu [6]. Primjerice, službena oznaka uložnog materijala Al-Si legure s 12% Si može biti EN AC 44100.

2.1.2. Aluminij-silicij legure

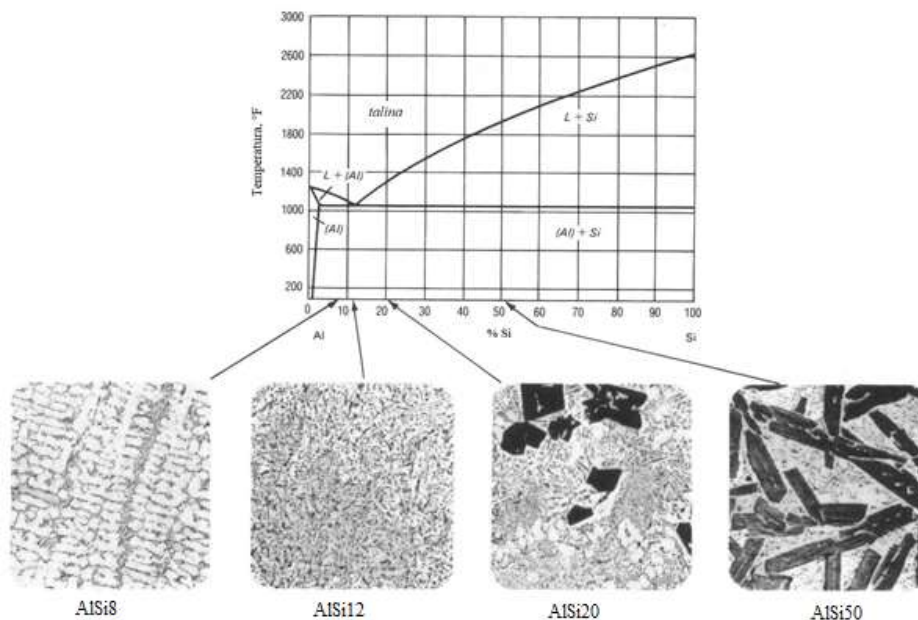
Legure AlSi najprimjenjivanije su ljevačke legure, zbog odlične livljivosti, mogućnosti izrade odljevaka kompleksne geometrije, odličnih mehaničkih svojstava, otpornosti na koroziju i dobre zavarljivosti. Glavni legirajući element je Si, čiji udio ovisi o samom postupku lijevanja. Za postupke sa niskom brzinom hlađenja poput lijevanja u jednokratne kalupe raspon Si je 5-7 mas.%, za lijevanje u trajne kalupe 7-9 mas.%, a za tlačno lijevanje 8-12 mas.%. Ovi rasponi baziraju se na odnosu između brzine hlađenja tečljivosti i utjecaja udjela eutektika (α -Al + β -Si) na sposobnost napajanja. Na slici 2 prikazan je aluminijski kut Al-Si dijagrama, pri čemu su naznačeni rasponi Si prema kojima se klasificiraju legure.



Slika 2. Aluminijski kut Al-Si dijagrama s naznačenim rasponima Si prema kojem se klasificiraju legure [7]

Obzirom na koncentraciju Si, legure se dijele na podeutektičke (4-7 mas.% Si), eutektičke (10-13 mas.% Si) i nadeutektičke (18-24 mas.% Si), kako je prikazano slikom 2. Eutektička se reakcija odvija na temperaturi od 576 +/- 1°C pri udjelu od 12,2 +/- 0,1 mas.% silicija [3].

Od eutektičkih legura najviše se primjenjuje eutektička legura AlSi12, koja je pogodna za izradu kompliciranih odljevaka, odljevaka otpornih na koroziju, plinskih ventila, nepropusnih odljevaka i sl. Pri lijevanju u jednokratne kalupe i gravitacijskom lijevanju u trajne kalupe neophodno je provesti usitnjavanje zrna i modifikacija oblika eutektički izlučenog Si, koji poboljšava livljivost, otpornost na tople pukotine i sposobnost napajanja. Uz Si, mogu se dodati i neki drugi legirni elementi. Ravnotežni binarni Al-Si dijagram s pripadajućim mikrostrukturama za različiti udio Si prikazan je na slici 3.



Slika 3. Ravnotežni binarni Al-Si dijagram [8]

Iz dijagrama na slici 3 vidljivo je da će se struktura podeutektičke legure sastojati od dendritne mreže α -Al i eutektika (α -Al + β -Si), eutektička će se legura sastojati od (α -Al + β -Si), a nadeutektička od primarnog β -Si pločaste morfologije i eutektika (α -Al + β -Si). Eutektik (α -Al + β -Si) nastaje iz taline pri eutektičkoj temperaturi od 577 °C i 12,2% Si.

2.2 Utjecaj legirajućih elemenata na ljevačke Al-Si legure

Legirajući elementi odabiru se ovisno o njihovom utjecaju na svojstva legure, odnosno ovisno o tome kakva se svojstva legure žele postići. Najčešća podjela legirajućih elemenata je na glavne, sporedne, elemente koji utječu na razvoj mikrostrukture i nečistoće, iako nečistoće iz nekih legura mogu biti glavni legirni elementi u drugima [9]. Glavnim legirajućim elementima smatraju se Si, Cu i Mg, a sporednima Ni i Sn. Na razvoj mikrostrukture utječu titan (Ti), bor (B), stroncij (Sr), krom (Cr), mangan (Mn) i berilij (Be), a nečistoćama se smatraju željezo (Fe) i cink (Zn) [10]. Pri definiranju kemijskog sastava Al legura prati se sljedeći redoslijed legirajućih elemenata: Si, Fe, Cu, Mn, Mg, Cr, Ni, Zn, Pb, Ti i ostali [3].

2.2.1. Silicij

Najvažniji učinak Si u legurama Al je poboljšavanje tečljivosti i smanjenje toplinske ekspanzije. Također, zbog male gustoće pomaže u smanjenju mase odljevaka, a zbog relativno niske topljivosti u Al precipitira i time povećava otpornost na abraziju. Dodatak Si značajno povećava otpornost Al legura na tople pukotine i otpornost na koroziju te poboljšava sposobnost napajanja. Problem koji se javlja pri dodatku većih udjela silicija je njegovo širenje prema granicama zrna, što dovodi do nastanka interkristalne korozije. Komercijalno se proizvode Al legure s do 30% Si. Silicij u reakciji sa Fe stvara netopljive intermetalne faze $Al_{15}(Mn,Fe)_3Si_2$ i $Al_8Mg_3FeSi_6$ [3, 9].

2.2.2. Željezo

Dodatak Fe smanjuje ljepljenje legure za stijenke alata pri tlačnom lijevanju i poboljšava otpornost na tople pukotine, ali smanjuje istezanje i žilavost. Također, Fe u Al-Si legurama može uzrokovati pojavu poroznosti uslijed stezanja upri skrućivanju. U Al-Si legurama preporuča se što niži udio Fe jer njegove faze narušavaju duktilnost i žilavost loma stvarajući tvrde i krhke intermetalne faze. Najštetnija Fe bogata faza je β -(Al_5FeSi) koja se pojavljuje u obliku pločica te djeluje kao izvor naprezanja u metalnoj osnovi i povećava poroznost uslijed stezanja pri skrućivanju, blokirajući kanale napajanja između skrutnutih dendrita. Druga najčešća i manje štetna Fe faza je oblika kineskog pisma α -($Al_{15}(Fe,Mn)_3Si_2$), a dobiva se dodatkom Mn u količini nešto većoj od polovine koncentracije Fe. Mogu se pojavljivati i druge intermetalne faze poput $FeAl_3$, $AlFeSi$, $FeMnAl_6$ i $Al_8Mg_3FeSi_6$. Ove faze se ne otapaju u talini, pa se povećanjem njihovog udjela stvara talog koji otežava lijevanje i sposobnost napajanja kalupa. Zbog prilično visoke topljivosti željeza u rastaljenom Al, svi čelični alati koji se koriste za manipulaciju talinom moraju biti premazani zaštitnim premazom kako ne bi došlo do eventualne degradacije metala [3, 9].

2.2.3. Bakar

Bakar povećava čvrstoću i tvrdoću u lijevanom i toplinski obrađenom stanju, čak i pri povišenim temperaturama. Al legure s 4-5,5% Cu najbolje reagiraju na postupke toplinske

obrade. Cu se u legurama nalazi otopljen u metalnoj osnovi ili izlučen kao intermetalne faze poput CuAl_2 . Također, dodatak bakra poboljšava obradivost legura povećanjem tvrdoće metalne osnove. Bakar u Al legurama smanjuje korozivnu postojanost, otpor na tople pukotine i livljivost. U određenim legurama Cu povećava osjetljivost na korozivno naprezanje [3].

2.2.4. Mangan

Dodatak Mn do 0,5 mas.% povoljno djeluje na unutarnju ispravnost odljevka, povećava otpor na zamor, korozivnu postojanost i vlačnu čvrstoću. Mangan se može koristiti za modifikaciju intermetalnih faza bogatih Fe, čime poboljšava duktilnost i stezanje pri skrućivanju. Mn prevodi igličastu fazu β - (Al_5FeSi) u manje štetnu i kompaktniju α - $(\text{Al}_{15}(\text{Fe},\text{Mn})_3\text{Si}_2)$ i time smanjuje krhkost. Dodatak Mn u Al legurama se također može koristiti za anodnu zaštitu. Kod gravitacijskog se lijeva Mn najčešće smatra nečistoćom te se kontrolira do niskih granica u većini legura [3, 9].

2.2.5. Magnezij

Magnezij je jedan od glavnih legirajućih elemenata u Al legurama čiji dodatak povećava čvrstoću i tvrdoću stvaranjem čvrste otopine i Mg_2Si faze. Poboljšava duktilnost, korozivnu otpornost te zavarljivost i obradivost legure. Najbolje čvrstoće Al-Si legura postižu se dodatkom 0,07-0,40 mas.% Mg. Dodatak $>0,7\%$ Mg ne doprinosi poboljšanju čvrstoće. Dodatak Mg također poboljšava očvršćivanje u toplinski obrađenim AlSi legurama [3, 9].

2.2.6. Titan

Titan se primjenjuje za usitnjavanje zrna primarnog Al, najčešće u kombinaciji s manjim količinama B. Dodatak Ti smanjuje sklonost nastanku toplih pukotina i poboljšava korozivnu postojanost. Dodatak Ti iznad peritektičke točke, odnosno udjela od 0,15% može uzrokovati pogrubljanje zrna i otežati lijevanje. Dodatak do 4 mas.% Ti Al-Si legurama rezultira precipitacijom intermetalne Al_3Ti faze koja povećava mikrotvrdoću, ali smanjuje otpornost na trošenje. Otpornost na trošenje nakon dodatka Ti moguće je poboljšati toplinskom obradom pri 200°C u trajanju od 6 sati [3, 9].

2.2.7. Bor

Bor u kombinaciji s drugim metalima tvori boride poput AlB_2 i TiB_2 . Metalni boridi smanjuju vijek trajanja alata pri strojnoj obradi te stvaraju uključke u obliku grubih čestica koji štetno djeluju na mehanička svojstva i duktilnost. B se za usitnjavanje zrna može koristiti sam, ali je znatno učinkovitiji u kombinaciji s Ti. TiB_2 tvori klice za interakciju s aktivnom fazom za usitnjavanje zrna kao TiAl_3 u rastaljenom Al. Pri višim koncentracijama, boridi se talože u peći, povećavaju rizik od stvaranja uključaka u odljevku te pridonose djelomičnoj aglomeraciji čestica. Dodatak B poboljšava vodljivost legure jer uzrokuje stvaranje borida V, Ti, Cr i Mo koji u udjelima tipičnim za komercijalne legure narušavaju električnu vodljivost. Metalni boridi smanjuju vijek trajanja alata i mogu štetno utjecati na mehanička svojstva i duktilnost. Dodatak B u kombinaciji s Ti, Zr i V poboljšava čistoću i električnu vodljivost legure [3, 9].

2.2.8. Nikal

Dodatak nikla poboljšava toplo očvršćivanje Al-Si legura i čvrstoću na povišenim temperaturama. Također smanjuje koeficijent ekspanzije u Al-Cu i Al-Si legurama. U Al-Ni legurama stvara intermetalni spoj Al_3Ni koji se homogeno raspoređuje u metalnoj osnovi i poboljšava čvrstoću, otpornost na sabijanje i savijanje. U kombinaciji s Cu, Ni povećava postojanost svojstava pri povišenim temperaturama te smanjuje koeficijent toplinske ekspanzije [3, 9].

2.2.9. Berilij

Dodatak od minimalno 0,04% Be modificira β -(Al_5FeSi) i α -($Al_{15}(Fe,Mn)_3Si_2$), čime poboljšava čvrstoću i duktilnost. Osim što mijenja oblik netopljive faze, Be mijenja i njen sastav mijenjajući Mg u Al-Fe-Si fazi, što dodatno omogućava povećanje čvrstoće. Tijekom peritektičke reakcije na dijelovima bogatim Ti nastaje Be-Fe faza koja neznatno poboljšava mehanička svojstva legure. Manji dodatci Be (nekoliko ppm) mogu smanjiti oksidacijske gubitke i nečistoće u legurama koje sadrže Mg [3, 9].

2.2.10. Cink

Cink ima vrlo visoku topljivost u Al, poboljšava tečljivost i čvrstoću Al legura, modificira intermetalne faze na osnovi željeza te poboljšava mehanička svojstva nakon toplinske obrade. Također, omogućava precipitacijsko očvršćivanje, ali smanjuje duktilnost, korozivnu postojanost i zavarljivost. Zn poboljšava strojnu obradivost Al-Si legura [9].

2.2.11. Natrij

Natrij modificira Al-Si eutektik te reagira s P što smanjuje efikasnost Na u modificiranju eutektika te efikasnost P u usitnjavanju β -Si. Brzo gubi efikasnost, pa su potrebni periodički dodatci kako bi se osigurala potpuna modifikacija eutektika (α -Al + β -Si). Natrij se u talinu dodaje u obliku soli ili u elementarnom obliku. Dodatak Na koji je bio pohranjen pod kerozinom može povećati površinsku napetost i povećati udio vodika (H) u talini. Do povećanja udjela H u talini može doći i pri burnoj reakciji pri dodatku Na zbog kontakta Na s vlagom iz zraka [10]. Dodatci Na utječu na rast i nukleaciju Si u odljevcima i to na dva načina: mijenjanjem morfologije β -Si iz pločaste u vlaknastu te sprječavanjem nukleacije ispred fronta skrućivanja pri niskom temperaturnom gradijentu, što rezultira finijom strukturom i većim pothlađenjem [11]. U Al-Mg legurama uzrokuje pojavu krhkosti [9].

2.2.12. Stroncij

Stroncij se koristi za modifikaciju Al-Si eutektika, pri čemu se djelotvorna modifikacija postiže već pri niskim koncentracijama. Opseg sadržaja Sr u talinama Al-Si legura obično je 0,008-0,040 mas.%. Veći dodatak Sr može pridonositi premodifikaciji β -Si, poticati stvaranje intermetalne Al-Si-Sr faze na granicama zrna i negativno utjecati na učinkovitost otplinjavanja. Također, veći dodaci mogu uzrokovati poroznost u odljevcima, naročito kod debelostjenih odljevaka ili postupaka proizvodnje odljevaka s niskim brzinama skrućivanja. Pri niskim brzinama skrućivanja, Sr se smatra neučinkovitim kao modifikator [3, 9]. Dodatak Sr u talinu ne izaziva burnu reakciju kao dodatak Na, pa nema opasnosti od

povećanja udjela vodika u talini. Predlegure s višim udjelom Sr potrebno je dodavati pri nižim temperaturama, zbog bolje topljivosti, dok se topljivost predlegura s nižim udjelom Sr poboljšava porastom temperature. Kod podeutektskih i eutektskih Al legura Sr nema utjecaj na vrstu i sastav intermetalnih faza [10].

2.2.13. Krom

Krom se u Al legurama koristi za korekciju morfologije željeza u manje štetan oblik kineskog pisma čime poboljšava duktilnost te znatno poboljšava električnu otpornost [10].

2.2.14. Kositar

U lijevačkim Al legurama kositar smanjuje trenje i napetost površine. Također, dodatak kositra poboljšava strojnu obradivost Al legura u sadržaju ispod 1% [9, 10].

2.3. Skrućivanje metala i legura

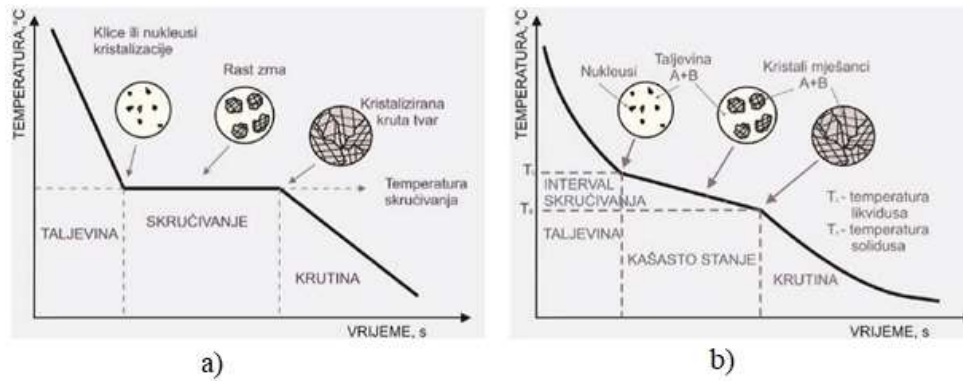
Skrućivanje je fazni prijelaz metala iz taline u krutinu te obuhvaća nastajanje prvih kristala i njihov rast, odnosno kristalizaciju i oblikovanje mikrostrukture o čemu ovise konačna svojstva metala i legura. Uvjeti pod kojima se odvija postupak skrućivanja određuju konačnu strukturu, utječu na mehanička i fizikalna svojstva, stupanj segregacije, veličinu i raspored nastalih faza te određuju daljnje postupke obrade. Većina metala i legura dobiva se procesom skrućivanja iz taline jer se u tekućoj fazi najlakše provodi miješanje komponenata, odnosno legiranje i rafinacija.

Postupkom lijevanja leguri se daje željeni oblik, odnosno, dobiva se odljevak odgovarajuće funkcionalnosti i svojstava. Metal tijekom procesa taljenja gubi pravilnu kristalnu strukturu, a prisutna je uređenost kratkog dosega, samo između najbližih atoma. Hlađenjem do likvidus temperature atomi počinju zauzimati svoja mjesta u kristalnoj rešetki. Kretanje atoma u talini ili kroz kristalnu rešetku odvija se difuzijom, koja je nekoliko puta veća u tekućem nego u krutom stanju. Razlika u brzini difuzije javlja se jer se difuzija u krutom stanju odvija preko šupljina i grešaka u kristalnoj rešetki, a u tekućem stanju je ona promjenjiva i povećava se zbog gibanja atoma [12].

Do skrućivanja metala ili legure dolazi kad su ispunjeni sljedeći uvjeti:

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

Prilikom prijelaza iz tekućeg u kruto stanje oslobađa se latentna toplina skrućivanja koja predstavlja količinu topline koja se oslobađa kada taljevina promijeni svoje agregatno stanje iz tekućeg u kruto pri konstantnoj temperaturi. Pri tome se toplina odvodi zračenjem, kondukcijom i konvekcijom, a brzina skrućivanja proporcionalna je brzini odvođenja topline. Na slici 4 shematski su prikazane krivulje hlađenja čistog metala i binarne legure.



Slika 4. Shematski prikaz krivulja hlađenja [13]

- a) čistog metala
- b) binarne legure

Na shematskom prikazu krivulja hlađenja čistog metala i binarne legure (slika 4) vidljiv je zastoje na obje krivulje, koji predstavlja latentnu toplinu skrućivanja. Zastoje je u slučaju legure manji jer se skrućivanje binarnih legura odvija u temperaturnom intervalu između temperatura likvidusa (T_L) i solidusa (T_S), dok skrućivanje čistih metala počinje i završava na istoj temperaturi [13].

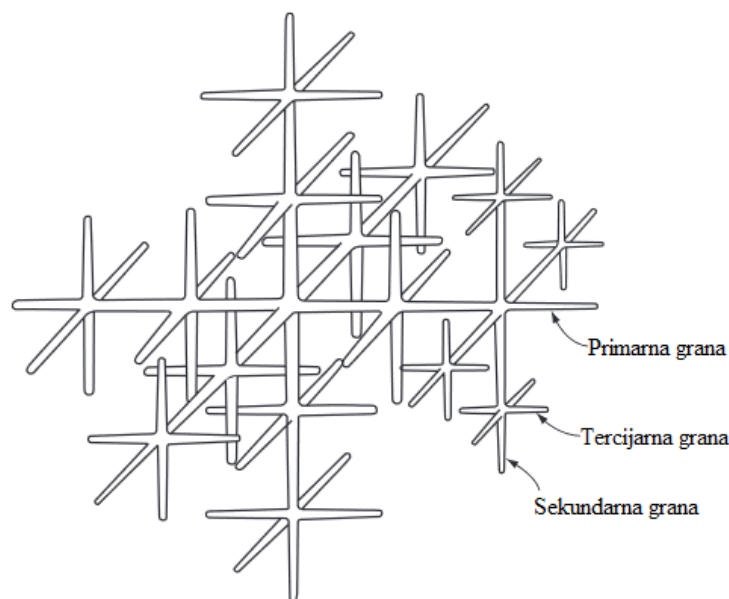
Temperatura stacionarne, ravnotežne granične površine između čvrstog metala i taline je T_L . Pri ovoj temperaturi postoji neprestano kretanje atoma unutar granične površine te dolazi do ravnotežne izmjene atoma između tekuće i čvrste faze, pa pritom kristali ne rastu niti se otapaju. Temperatura granične površine mora se spustiti ispod T_L kako bi došlo do početka rasta kristala. Time dolazi do pothlađenja granične površine što predstavlja pokretačku silu kristalizacije. Veličina pothlađenja proporcionalna je pokretačkoj sili za rast kristala i brzini kristalizacije. Brzina rasta kristala ovisi samo o temperaturi granične površine, a stvarni oblik nastalih kristala ovisi o temperaturnim uvjetima u talini ispod granične površine. Zbog toga se razlikuje rast kristala kod pozitivnog i negativnog temperaturnog gradijenta u talini.

Rast kristala kod pozitivnog temperaturnog gradijenta karakterizira odvođenje latentne topline kristalizacije kroz krutinu. Budući da pomicanje granične površine ovisi o brzini odvođenja topline kroz talinu, njezin rast će se usporavati i na kraju zaustaviti kada temperatura granične površine dostigne T_L . Granična površina mora biti izotermna i istovremeno se čitava pomicati, odnosno svako slučajno izbočenje nestaje jer je put za odvođenje latentne topline kristalizacije na tom mjestu dulji pa se rast kristala usporava u odnosu na ravni dio. Zbog toga se rast kristala odvija u obliku manje ili više ravne plohe, koja napreduje paralelno u odnosu na svoj prethodni položaj. Karakteristična svojstva granične površine u slučaju pozitivnog temperaturnog gradijenta su [14]:

- atomski gledano granična površina je hrapava,
- granična površina je planarna (bez izbočina ili vršaka),
- izotermna je i pothlađena za određen iznos ΔT ispod T_L .

Rast kristala kod negativnog temperaturnog gradijenta karakterizira odvođenje topline kroz čvrstu ili tekuću fazu, pri čemu će slučajno izbočenje koje može postojati na graničnoj površini rasti okruženo talinom na nižoj temperaturi. Pritom kristal raste brže zbog kraćeg puta odvođenja latentne topline kristalizacije kroz talinu. Zato je granična površina u slučaju negativnog temperaturnog gradijenta nestabilna pa prelazi u niz dendrita koji se produžuju u talinu. Dendriti se razvijaju iz približno paraboličkih oblika konstantnom brzinom te na njima mogu rasti drugi, sekundarni šiljci te dendriti višeg reda [15].

Nastali oblici kristala nazivaju se dendriti i prikazani su na slici 5. Dendritni rast karakteriziran je rastom u specifičnim kristalografskim smjerovima, koji su određeni kristalnom strukturom danog metala. Ovakav rast dendrita u specifičnim kristalografskim smjerovima nije potpuno objašnjen, ali je dokazano da je to najbrži mogući smjer rasta za svaku kristalnu strukturu pri danim uvjetima [15].



Slika 5. Prikaz dendrita [15]

2.3.1. Termodinamika skrućivanja

Pomoću termodinamičkih načela moguće je odrediti brojne stavke poput faznih konstituenata legure, svojstava legure, redoslijeda skrućivanja i drugih, a sve one proizlaze iz Gibbs-ove slobodne energije. Promjena Gibbs-ove slobodne energije funkcija je tlaka temperature i sastava. U slučaju skrućivanja, ona se odvija neravnotežno. Ravnotežno se pak stanje postiže kad je Gibbs-ova slobodna energija najniža, iz čega proizlazi jednačba:

$$dG(P, T, n_i) = \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_{P, n_i, \dots} dT + \left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_{T, n_i, \dots} dP + \left(\frac{\partial G}{\partial n_i}\right)_{T, P, n_i, \dots} dn_i + \dots = 0 \quad (1)$$

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

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

$$\mu_i = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i}\right)_{T,P,n_i,\dots} \quad (2)$$

Pod pretpostavkom da su temperatura i tlak konstantni, moguće je modificiranjem prethodnog izraza dobiti jednadžbu slobodne energije za sve prisutne konstituente, koja glasi:

$$dG = \mu_i dn_i + \mu_j dn_j + \dots = 0 \quad (3)$$

Za višekomponentne sustave uvjet ravnoteže je da kemijski potencijal svake komponente mora biti isti:

$$\mu_i^\alpha = \mu_i^\beta \quad (4)$$

pri čemu su α i β eksponenti koji označavaju dvije različite faze.

U stvarnim procesima, poput skrućivanja, ravnotežni uvjeti su gotovo nemogući, pa je pod pretpostavkom postojanja lokalne termodinamičke ravnoteže moguće koristiti ravnotežne fazne dijagrame za određivanje sastava i udjela krutine i taline. Ako se pretpostavi da su brzine transformacija vrlo niske ili brzina difuzije vrlo visoka, struktura sustava se, kao funkcija sastava i temperature, može također opisati pomoću faznih dijagrama [13].

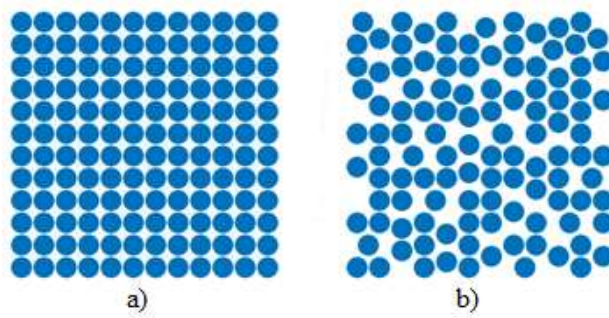
2.3.2. Pothlađenje metala

Pokretačka sila svake fazne transformacije je promjena u Helmholtz-ovoj slobodnoj energiji, koja može biti izražena po jedinici volumena ili po molu te je dana izrazom:

$$F = E + PV - TS \quad (5)$$

gdje je E unutarnja energija [J], P tlak [Pa], V volumen [m^3], T temperatura [K] i S entropija [J/K].

Atomi u kristalnim rešetkama vibriraju oko ravnotežnog položaja i time uzrokuju nered u strukturi. Mjera nereda unutar sustava naziva se entropija. Talina se nalazi u višem stanju neuređenosti zbog atoma koji nedostaju sa svojih mjesta u rešetci, pri čemu nastaju praznine. Pri udjelu praznina od 1% u gusto pakiranoj strukturi dolazi do razaranja pravilnog rasporeda dugog doseg, što je prikazano na slici 6. Uslijed toga struktura postaje nepravilna, a razmak između atoma se povećava te dolazi do uspostavljanja pravilnog rasporeda kratkog doseg.



Slika 6. Shematski prikaz pravilnog rasporeda [15]

- a) dugog doseg
- b) kratkog doseg

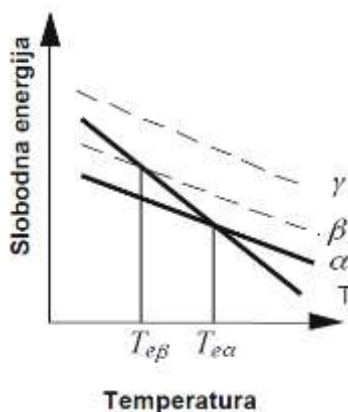
Glavna razlika između rasporeda dugog i kratkog doseg je u stupnju prostorne uređenosti atoma, pa se tako kod rasporeda dugog doseg raspored (slika 6a) osnovnih strukturnih jedinica prostorno ponavlja, dok je kod rasporeda kratkog doseg (slika 6b) ta pravilnost samo djelomična. Raspored dugog doseg karakterističan je za kristalne materijale, a raspored kratkog za tekućine i amorfne tvari.

Toplina taljenja je definirana kao količina energije potrebna da se ostvari narušavanje reda jednog mola atoma. Temperatura pri kojoj se taljenje odvija predstavlja mjeru snage veze između atoma. Pri konstantnom tlaku jednadžba (5) postaje jednadžba Gibbs-ove slobodne energije:

$$G = H - TS \tag{6}$$

gdje je entropija $H = E + Pv$.

Jednadžbu (6) moguće je prikazati dijagramom na slici 7.



Slika 7. Dijagram promjene slobodne energije u ovisnosti o temperaturi [13]

Promjena slobodne energije taline odgovara pravcu T , dok pravci α , β i γ predstavljaju promjene slobodne energije krutih faza. Pravac T ima strmiji nagib od ostalih krutih faza pa dolazi do presijecanja. Sjecišta predstavljaju ravnotežne temperature ($T_{e\alpha}$, $T_{e\beta}$) pri kojima fazne transformacije (taljenje i skrućivanje) nisu moguće. Stabilna kruta faza α može nastati ukoliko temperatura pri normalnim uvjetima nukleacije padne ispod $T_{e\alpha}$, a ako je α faza potisnuta, ispod temperature $T_{e\beta}$ nastat će metastabilna faza β .

Za potrebe razmatranja skrućivanja uvjet ravnoteže (4) zapisuje se na sljedeći način:

$$\mu_L = \mu_S \text{ ili } G_L - G_S = 0 \quad (7)$$

gdje L označava tekuću, a S krutu fazu.

Iz jednadžbe (7) vidljivo je da promjena slobodne energije i kemijskog potencijala pri ravnotežnim uvjetima iznosi nula.

Jednadžba slobodne energije po volumenu glasi:

$$\Delta G_v = \Delta H_f - T_m \Delta S_f = \Delta H_f \cdot \frac{\Delta T_m}{T_m} = L \cdot \frac{\Delta T_m}{T_m} \quad (8)$$

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

Kako bi skrućivanje bilo moguće, potrebno se odmaknuti od ravnotežnog stanja, poput pothlađenog stanja. Temperaturna razlika između stvarne temperature T i teorijske temperature T_m predstavlja stupanj pothlađenja te čini pokretačku energiju fazne transformacije.

Jednadžba za izračun stupnja pothlađenja je:

$$\Delta T_m = T_m - T \quad (9)$$

Odnosno dobiva se izraz:

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

Iz izraza (10) vidljivo je da u slučaju kad je stupanj pothlađenja jednak nuli $\Delta G_v = 0$, skrućivanje se ne može odvijati budući da nema pothlađenja. Ovime se lako zaključuje da je pothlađenje neophodno za skrućivanje, a sastoji se od sljedećih komponenti:

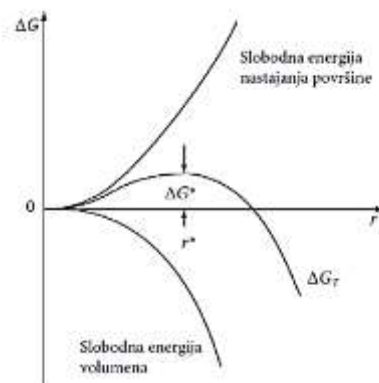
- a) kinetičko pothlađenje,
- b) pothlađenje uzrokovano zakrivljenošću granične površine,
- c) toplinsko pothlađenje,
- d) pothlađenje uslijed otopljenog elementa,
- e) pothlađenje uslijed primjenjenog tlaka.

Za nastanak skrućivanja u realnim uvjetima najveći utjecaj ima konstitucijsko pothlađenje [13].

2.3.3. Osnove nukleacije

2.3.3.1. Homogena nukleacija

Skrućivanje metala odvija se uslijed nukleacije i rasta klica kristalizacije. Kako bi došlo do nastajanja klica kristalizacije potrebno je određeno pothlađenje ispod ravnotežne temperature. Promjena slobodne energije ΔG_S pokretačka je sila za skrućivanje, a proizlazi iz promjene slobodne energije po jedinici volumena za nastanak klice oblika kugle ΔG_V . Rastu klica suprotstavlja se slobodna energija potrebna za nastajanje granice krutina/talina ΔG_P , slika 8.

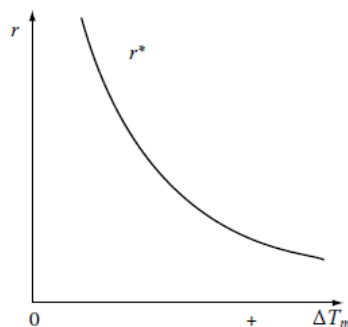


Slika 8. Promjena slobodne energije pri nastanku nukleusa radijusa r [16]

Zbrajanjem navedenih energija dobiva se jednadžba za ukupnu promjenu slobodne energije koja je potrebna za nastanak klica oblika kugle:

$$\Delta G_T = \Delta G_S + \Delta G_P = -\frac{3}{4}\pi r^3 \Delta G_V \cdot 4\pi r^2 \gamma \quad (11)$$

Nestabilne čestice s $r < r^*$ nazivaju se klice, a stabilne čestice s $r > r^*$ nazivaju se nukleusi. Kako bi čestica dosegla kritični radijus i prešla u nukleus, potrebno je dovoljno veliko pothlađenje. Ovisnost kritičnog radijusa o pothlađenju prikazana je na slici 9.



Slika 9. Promjena kritičnog radijusa nastajanja nukleusa s pothlađenjem [16]

Na slici 9 vidljivo je da s porastom pothlađenja dolazi do smanjenja kritičnog radijusa, odnosno do lakšeg prijelaza iz klice u nukleus.

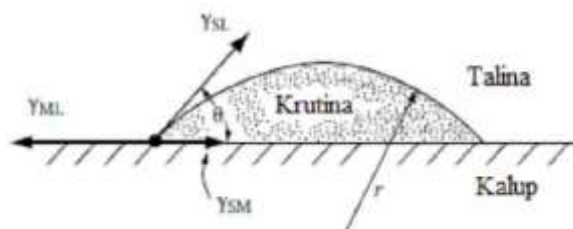
Prijelaz klice u nukleus s energetskog se stajališta smatra toplinski aktiviranim procesom, pri kojem klica prelazi nukleacijsku barijeru ΔG^* . Kritični radijus za nastanak stabilnog nukleusa računa se prema sljedećem izrazu:

$$r^* = -\frac{2\gamma}{\Delta G_V} \quad (12)$$

2.3.3.2. Heterogena nukleacija

U praksi se homogena nukleacija pri skrućivanju pojavljuje prilično rijetko, već umjesto nje dolazi do heterogene nukleacije. Heterogena nukleacija započinje na pukotinama stjenki kalupa ili na česticama nečistoća suspendiranim u talini.

Kako bi se olakšala nukleacija pri niskim pothlađenjima, potrebno je smanjiti iznos slobodne energije nastajanja granice tako da nukleus nastane uz stijenku kalupa. Slobodna energija nastajanja granice za klicu koja nastaje na stijenci kalupa se umanjuje ukoliko klica nastaje u obliku odsječka kugla s kutom kvašenja θ , što je prikazano na slici 10.



Slika 10. Heterogena nukleacija klice u obliku odsječka kugle [16]

Uvjet koji mora biti zadovoljen je da napetosti graničnih površina budu u ravnotežnom stanju za promatranu ravninu kalupa, što je prikazano sljedećim izrazom:

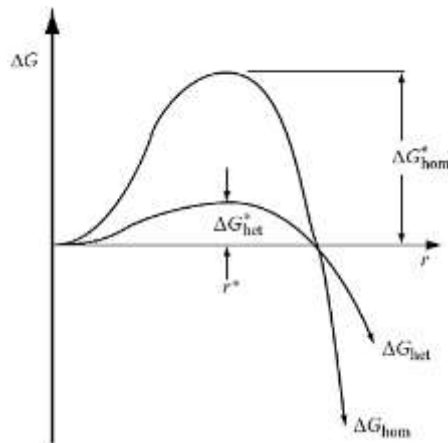
$$\gamma_{ML} = \gamma_{SM} + \gamma_{SL} \cos\theta \quad \text{ili} \quad \cos\theta = \frac{\gamma_{ML} - \gamma_{SM}}{\gamma_{SL}} \quad (13)$$

Slobodna energija nastajanja klice u obliku odsječka kugle heterogenom nukleacijom računa se prema jednadžbi:

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

gdje je V_S volumen odsječka kugle, A_{SL} i A_{SM} granične površine krutina/talina i krutina/kalup, a γ_{SL} , γ_{SM} i γ_{ML} odgovarajuće površinske napetosti. Prva dva člana slobodne energije nastajanja granice su pozitivni jer proizlaze iz granice za vrijeme nukleacije, dok je treći negativan uslijed razaranja granice talina/kalup ispod odsječka kugle [16].

Slika 11 prikazuje dijagram krivulje slobodne energije za homogenu i heterogenu nukleaciju.



Slika 11. Shematski prikaz slobodne energije homogene i heterogene nukleacije [16]

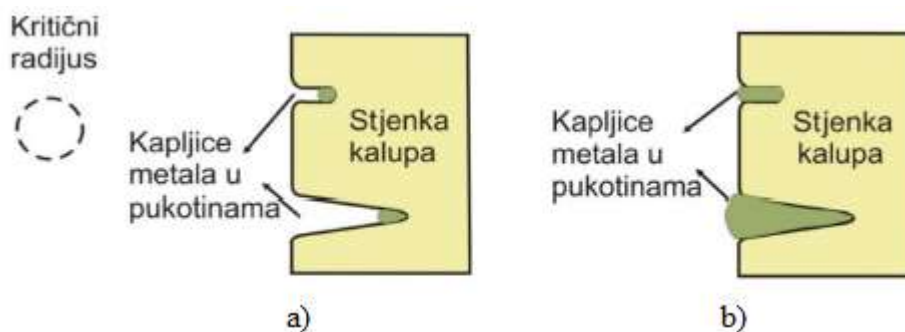
Vidljivo je da je aktivacijska energija za heterogenu nukleaciju značajno manja od aktivacijske energije za homogenu nukleaciju, dok kritični radijus ostaje nepromijenjen tijekom djelovanja stijenke kalupa zbog ovisnosti kritične veličine radijusa o stupnju pothlađenja.

Iznos smanjenja energetske granice za heterogenu nukleaciju u odnosu na homogenu definiran je faktorom oblika $S(\theta)$ i dan je izrazom:

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

za vrijednosti $\theta = 10^\circ$, $S(\theta) \approx 10^{-4}$; $\theta = 30^\circ$, $S(\theta) = 0,02$; $\theta = 90^\circ$, $S(\theta) = 0,5$.

Glavni problem javlja se u tome što se stjenka kalupa smatra idealno ravnom, no ona je u realnosti puna neravnina i mikroskopskih pukotina. Nastajanje nukleusa u korijenu pukotina bez obzira na veliki kut kvašenja prikazano je na slici 12.



Slika 12. Heterogena nukleacija u šupljini kalupa [17]

- a) početak rasta,
- b) normalan rast nukleusa u donjoj i ograničeni rast klice u gornjoj pukotini

U pukotinama se nukleacija može odvijati kod iznimno malih pothlađenja, uz uvjet da je pukotina dovoljno velika za rast klice s radijusom većim od r^* . Na slici je prikazan početak

nastajanja klice u pukotinama, pri čemu je donja pukotina dovoljno velika za rast klice iznad r^* , a gornja pukotina svojom veličinom usporava rast.

Slobodna energija nukleacije u slučaju nastajanja klice u talini ili pukotini dana je izrazom:

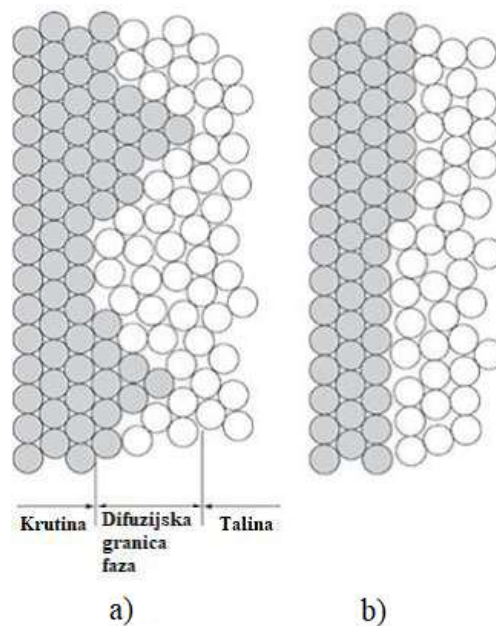
$$\Delta G^* = (1/2)V^*\Delta G_V \quad (16)$$

U komercijalnoj primjeni, heterogena se nukleacija potpomaže dodatkom cjepiva u talinu s ciljem usitnjenja zrna. Pritom cjepivo s komponentama taline stvara kruti spoj, koji zatim djeluje kao mjesto odnosno podloga za nukleaciju. Glavni faktori koji utječu na djelotvornost dodanog cjepiva su kut kvašenja i površinska hrapavost. Ostali faktori koji utječu na djelotvornost cjepiva su kemijsko djelovanje i površinske segregacije, a budući da je u praksi cilj usitnjenje zrna, javljaju se i drugi faktori poput koncentracije nukleirajućih čestica [17].

2.3.4. Rast kristala i formiranje kristalnih zrna

2.3.4.1. Fazna granica krutina/talina

Fazna granica između taline i krutine može značajno varirati, ovisno o svojstvima materijala koji skrućuju i iznosu pothlađenja na granici faza. U tom se slučaju razmatraju samo dva krajnja slučaja: difuzijska i atomski ravna granica faza.

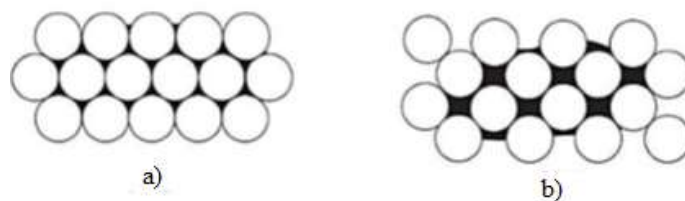


Slika 13. Modeli fazne granice krutina/talina [18]

- a) difuzijska granica
- b) atomski ravna granica

U difuzijskoj granici faza, slika 13 a, smatra se da se promjena iz taline u krutinu odvija preko više slojeva atoma, gdje se struktura taline postupno mijenja u strukturu krutine. Ovaj model ukazuje da ova granica ima visok faktor smještanja za atome taline, a rast se odvija kontinuiranim dodavanjem atoma na svako mjesto atoma pri čemu granica normalno napreduje. Ovaj mehanizam rasta naziva se kontinuirani ili normalni rast. Na slici 13 b prikazan je dvodimenzionalni presjek atomski ravne granice faza.

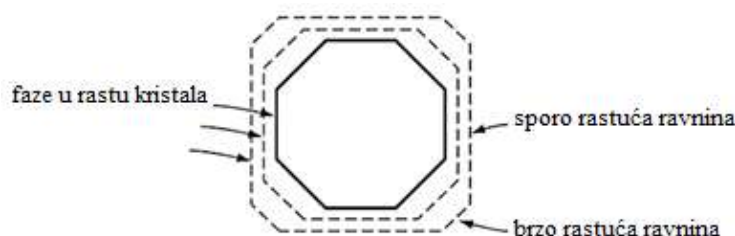
Mogućnost prijelaza atoma u određenoj fazi određuje akomodacijski faktor, koji bi za premještanje atoma iz krutine u talinu trebao biti više ili manje nezavisan od kemijskog sastava atoma taline. Budući da razne kristalne strukture pokazuju potpuno drugačiji tip površine u odnosu na tekuću fazu, akomodacijski faktor za gibanje atoma iz taline u krutinu varira ovisno o svojstvima metala. Gibanje atoma iz taline u krutinu ovisi o parametrima rešetke kristalne ravnine koja je u dodiru s talinom. Što je gustoća pakiranja manja, to se atomi lakše pozicioniraju u kristalnu rešetku, što je vidljivo i na slici 14 koja prikazuje plošno centriranu rešetku kakvu ima i Al. Praznine odnosno „džepovi“ na površini koji su raspoloživi za smještanje atoma taline veći su za manje gusto pakirane $\{100\}$ ravnine nego za jako gusto pakirane $\{111\}$ ravnine. Zbog ove razlike, za određenu količinu pothlađenja postoji razlika u brzini rasta dvije kristalne ravnine, odnosno manje gusto pakirana ravnina raste brže.



Slika 14. Vrste kristalnih ravnina [18]:

- a) $\{111\}$
- b) $\{100\}$

Iako ravnine koje imaju manju gustoću atoma rastu brže, to ne znači da će se kristali priključivati baš tom tipu ravnina. Tendencija kristala je predviđanje gusto pakiranih i sporo rastućih ravnina, jer ravnine niske gustoće imaju brzi rast i tendenciju umnožavanja sve dok ne nastane samo gusto pakirana površina. Ovaj učinak je shematski prikazan na slici 15 gdje su prikazane neke od faza rasta rešetke kristala [17].

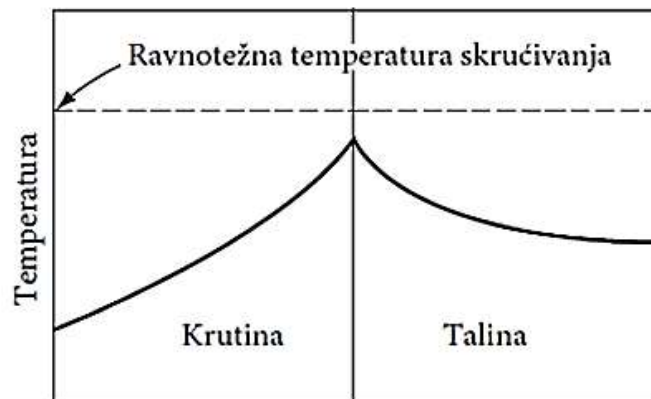


Slika 15. Rast kristala u talini [17]

Sa slike 15 vidljivo je da kristal u talini ne raste jednako u svim smjerovima, već postoje ravnine, na kojima je brzina rasta veća nego na ostalima.

2.3.4.2. Formiranje kristalnih zrna

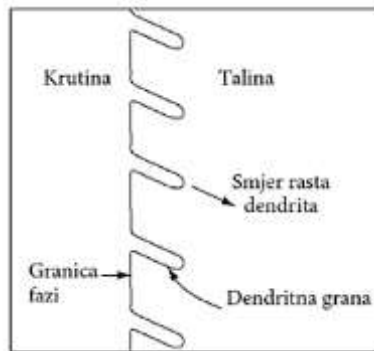
Ako se pretpostavi da je na slici 16 prikazano područje koje sadrži granicu krutina/talina pri čemu se toplina odvodi s granice u oba smjera, odnosno iz taline i krutine temperatura granice je viša od temperature krutine i taline. U tim uvjetima javlja se intenzivan pad temperature udaljavanjem od granice prema krutini, jer je to smjer toka topline. Pad temperature odvija se i od granice prema talini zbog prirodnog toka topline od granice prema pothlađenoj talini, ali je pad puno blaži. Rezultat ovakve raspodjele temperature naziva se temperaturna inverzija.



Slika 16. Temperaturna inverzija tokom skrućivanja [18]

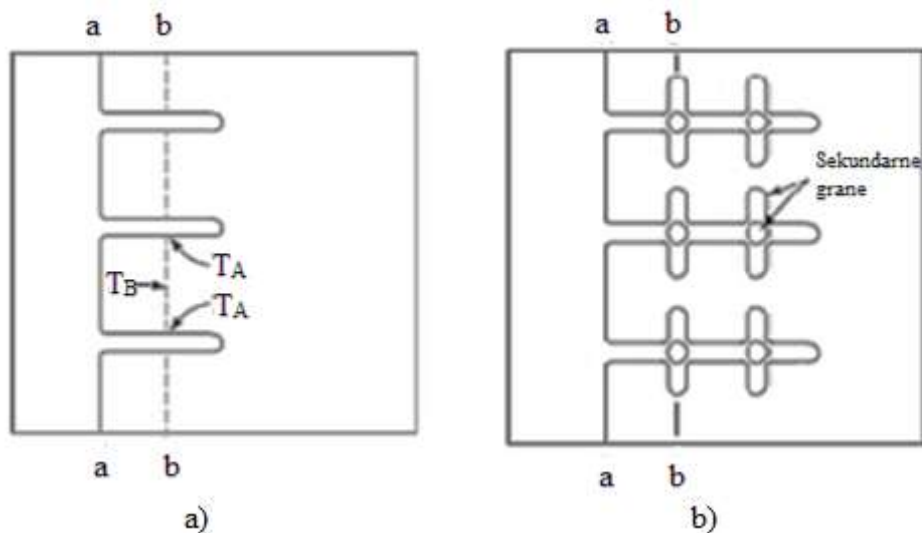
Intenzivnijim snižavanjem temperatura u talini u odnosu na granicu, granica postaje nestabilna već u prisutnosti najmanjeg poremećaja te grane primarne faze započinju rast s granice u smjeru taline. Nastala struktura može biti prilično komplicirana zbog potencijalnog rasta sekundarnih grana na primarnima, odnosno tercijarnih na sekundarnim granama. Ovakav razgranati kristal ima oblik minijaturene jele, pa otuda dobiva i ime dendrit (grč. *dendritos* znači drvo) (slika 5).

Mali dio granice odnosno fronte skrućivanja u svakom trenutku skrućivanja dolazi u kontakt s okolnom talinom niže temperature. Zbog toga dolazi do relativnog povećanja brzine rasta u odnosu na obližnju granicu koja se nalazi u kontaktu s talinom više temperature, pa se skrućivanje odvija naizmjeničnim nastajanjem i taljenjem dendritnih grana. Nastankom svake nove dendritne grane dolazi do oslobađanja topline, čime se podiže temperatura u neposrednoj blizini grana pa se tako usporava nastajanje sličnih struktura. Posljedica toga je stvaranje dendritnih grana gotovo jednakog razmaka, koje usmjereno rastu jedna s drugom u suprotnom smjeru od smjera odvođenja topline, kao što je vidljivo na slici 17 [18].



Slika 17. Shematski prikaz dendritnog rasta [18]

Dendritne grane nastale usmjerenim rastom nazivaju se primarnim granama te posjeduju kristalografski usmjeren rast poznat kao smjer dendritnog rasta. Rast sekundarnih dendritnih grana prikazan je na slici 18.



Slika 18. Shematski prikaz nastajanja sekundarnih dendritnih grana [18]

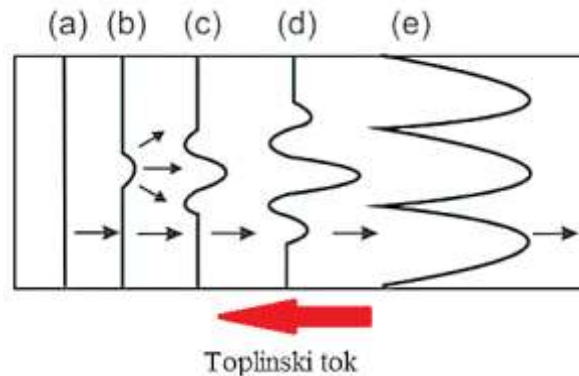
- a) rast primarnih dendritnih grana
- b) rast sekundarnih dendritnih grana

Radi jednostavnosti se pretpostavlja da je smjer dendritnog rasta normala na granicu. Kada grane narastu, dolazi do usporavanja rasta na granici uslijed malog pothlađenja i latentne topline koja je oslobođena nastajanjem grana, a dodatno smanjuje iznos pothlađenja.

Temperature taline na presjeku bb po definiciji je niža nego na presjeku aa, ali čak će i na određenim mjestima u talini blizu rubova dendritnih grana u ovom presjeku temperatura biti viša nego između grana ($T_A > T_B$), zbog oslobođene latentne topline pri granama. Iz toga je vidljivo da je negativni temperaturni gradijent prisutan i u smjerovima okomitim na primarne grane, a upravo je on odgovoran za nastajanje sekundarnih dendritnih grana. Rast sekundarnih grana potaknut je sličnim potencijalom kao rast primarnih, ali posjeduje različitu raspodjelu temperaturnog polja, pa je smjer rasta sekundarnih grana okomit na smjer rasta primarnih. Uz

2.3.5.1. Čelijasto i ćelijasto - dendritno skrućivanje

Kod ove vrste skrućivanja pod utjecajem konstitucijskog pothlađenja nastaju ćelijaste i ćelijasto - dendritne strukture, a front skrućivanja nije ravan. Zbog konstitucijskog pothlađenja na fronti skrućivanja dolazi do stvaranja stabilnih izbočina koje se ne mogu rastaliti u talini. Smanjenjem temperaturnog gradijenta ispod kritične vrijednosti prije početne granične površine nastaju ćelijaste strukture (slika 21).

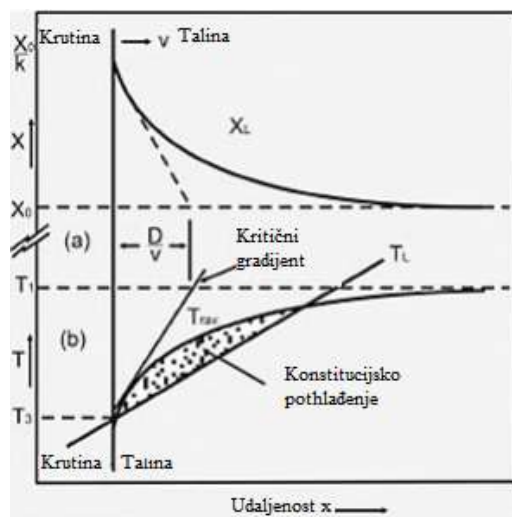


Slika 21. Shematski prikaz nastajanja ćelijaste strukture [13]

U trenutku (b) prikazanom na slici 21 uslijed bočnog odbacivanja otopljene komponente nastaje prva izbočina što kao posljedicu ima smanjenje temperature skrućivanja, pritom tvoreći nove udubine (c). Novonastale udubine zatim stvaraju nove izbočine (d), koje se dalje razvijaju u druge grane ili ćelije (e). Rast ćelija i grana odvija se u smjeru suprotnom od smjera odvođenja topline. Čelijaste su strukture stabilne u određenom temperaturnom intervalu, ali se uz dovoljno pothlađenje razvijaju sekundarne grane, a pri još nižem pothlađenju može doći i do nastanka tercijskih grana [13].

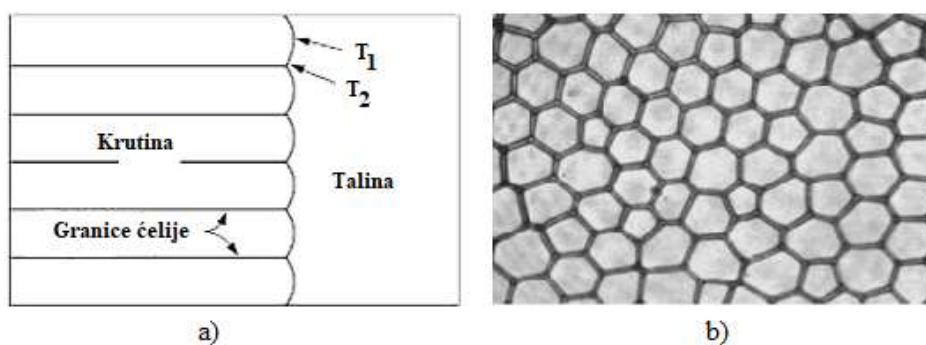
2.3.5.2. Dendritno skrućivanje

Dendritno skrućivanje česta je pojava u većini sustava legura. U realnim uvjetima skrućivanje započinje na stijenkama kalupa i odvija se prema njegovoj unutrašnjosti. Realni uvjeti skrućivanja prikazani su na slici 22, uz pretpostavku da ravnotežna temperatura taline raste linearno udaljavanjem od fazne granice. Druga krivulja prikazana na slici 22 predstavlja realnu temperaturu kao funkciju udaljenosti od granice. Zakrivljenost je posljedica promjene u sastavu legure, odnosno uzrokovana koncentracijskim gradijentom na odgovarajućoj udaljenosti ispred fronta skrućivanja. Temperature taline i skrućivanja sijeku se u dvije točke: na samoj faznoj granici te na odgovarajućoj udaljenosti x od granice. Unutar udaljenosti x najveći je potencijal nukleacije i skrućivanja, jer se talina nalazi na temperaturi nižoj od temperature skrućivanja. Unutar tog intervala talina se učinkovito pothlađuje iako je temperaturni gradijent pozitivan, što je posljedica koncentracijskog gradijenta u talini na fronti granice [18].



Slika 22. Konstitucijsko pothlađenje [18]

Mogućnost odvijanja pravog dendritnog skrućivanja kada je talina na fronti granice kontinuirano pothlađena ovisi o iznosu pothlađenja. Na velikim industrijskim odljevcima, pothlađeni sloj (udaljenost x na slici 22) obično je velik zbog niskog temperaturnog gradijenta ispred granice i/ili male brzine skrućivanja, dok je u slučaju tankog pothlađenog sloja rast potpuno razvijenih dendrita nemoguć zbog ograničene dubine pothlađenog sloja unutar kojeg rastu. U tom slučaju, nestabilna granica poprima manje ili više naboran oblik površine, kao što je prikazano na slici 23 a.



Slika 23. Dendritni rast ćelijaste strukture [18]

- a) dendritni rast
- b) fotografija ćelijaste strukture

Pomicanje granice ovog tipa povezano je s kretanjem uskog pothlađenog područja, pa je njen oblik stabilan, a kako bi površina zadržala postojeći oblik, skrućivanje se mora odvijati ravnomjerno po cijeloj površini. Krutina koja se nalazi u najispupčenijem položaju (pri vrhu), nalazi se na T_1 koja je viša od T_2 pri dnu, a krutina koja se nalazi pri dnu ima višu koncentraciju otopljenog elementa nego talina pri vrhu. Ovakvim skrućivanjem nastaje ćelijasta struktura u kojoj su granice ćelija definirane kao područja visoke koncentracije otopljenih tvari (slika 23 b) [16].

Krivulje na slici 23 ukazuju na konstitucijsko pothlađenje ispred fronta skrućivanja kao pokretačku silu nukleacije, a pri takvim je uvjetima granica nestabilna što uzrokuje nastanak ćelija ili dendrita. Ipak, ako temperatura u talini raste brže nego u likvidus točki, granica će postati stabilna te neće doći do nastanka dendrita. Uvjet konstitucijskog pothlađenja za stabilnost granice tijekom stacionarnog skrućivanja glasi:

$$G_L/R = m_l C_o (1 - k) k D_l \quad (17)$$

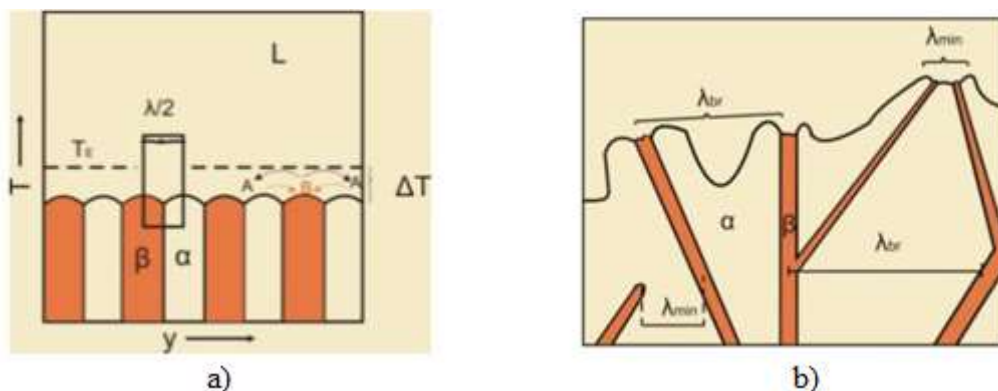
gdje je G_L temperaturni gradijent taline, R brzina skrućivanja, m_l nagib solidus krivulje, C_o sastav legure, k distribucijska konstanta te D_l difuznost taline. Izraz (17) može se upotrijebiti kod većine procesa skrućivanja za procjenu stabilnosti faznih granica [16].

2.3.5.3. Eutektičko skrućivanje

Proces skrućivanja legure Al koje su eutektičkog sastava karakteriziran je usporednim skrućivanjem dviju ili više krutih faza iz taline prema reakciji $L \rightarrow \alpha + \beta$. Eutektičko se skrućivanje odvija u tri faze:

1. prelazak klica u nukleuse te rast kristala dviju krutih faza u talini eutektičkog sastava,
2. eutektička kristalizacija koja započinje dodiranjem dvaju rastućih kristala,
3. na granici talina/krutina prvo dolazi do izlučivanja jedne, a zatim druge krute faze.

Eutektici se dijele na pravilne i nepravilne (slika 24).



Slika 24. Shematski prikaz vrsta eutektika [20]

- a) rast pravilnog lamelnog dvofaznog eutektika
- b) rast nepravilnog eutektika

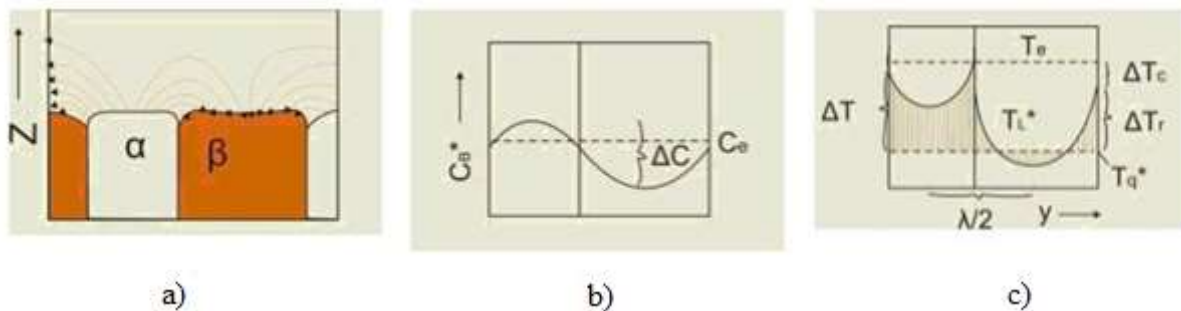
Kod pravilnih ili nefasetiranih eutektika (slika 24 a) obje faze su nefasetirane pa posjeduju pravilnu morfologiju. Lamelle faza α i β tijekom skrućivanja rastu u smjeru odvođenja topline te su okomite na graničnu površinu krutina/talina. Velik utjecaj na pravilnu eutektičku strukturu imaju difuzija otopljenog elementa i kapilarnost.

Kod nepravilnih i kompleksnih pravilnih eutektika (slika 24 b) fasetirana faza koja nastaje ima glatku graničnu površinu. Smjer nastale površine određen je slaganjem atoma, što

za posljedicu ima niz različitih lamelarnih razmaka i razlog je nepravilne morfologije ovih eutektika.

Tijekom skrućivanja pravilnih eutektika α -faza odbacuje B atome, a β -faza odbacuje A atome. Ako faze rastu odvojeno, a da pritom jedna od faza difundira u smjeru rasta, odvija se difuzija dalekog doseg. Difuzija kratkog doseg ili postranična difuzija odvija se kod povezanog rasta, zbog odbačenih atoma koji su bliže lamelama, ali dolazi i do povećanja kapilarnosti uslijed zakrivljenja granice.

Difuzija ima tendenciju smanjivanja razmaka između lamela, a kapilarnost ga nastoji povećati (slika 25). Difuzijski putevi komponente A su analogni, ali suprotnog smjera, difuzijskim putevima komponente B , kao što je prikazano na slici 25 a. Promjena koncentracije na granici krutina/talina ima sinusoidan oblik te uzrokuje promjenu likvidus temperature u kontaktu s α i β fazom (slika 25 b i c).



Slika 25. Shematski prikaz temperature i koncentracije u blizini eutektika [20]

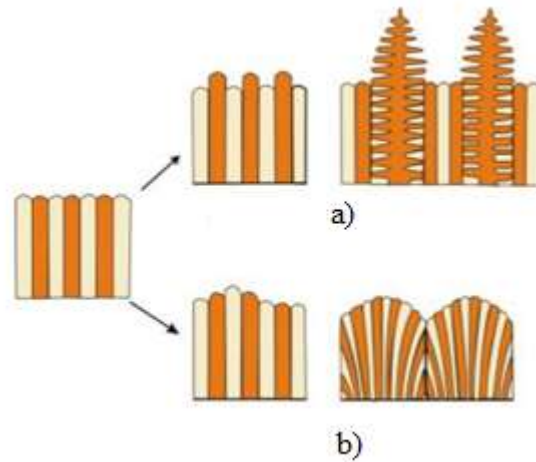
- a) prikaz difuzijskih puteva
- b) krivulja promjene koncentracije na granici α/β
- c) ovisnost temperature o koncentraciji

Pri eutektičkoj temperaturi sastav taline C_B^* jednak je sastavu C_E . Te iste točke za α -fazu nalaze se blizu granice α/β na višoj temperaturi likvidusa, zbog toga što talina u ovom području ima niži sadržaj B komponente, dok je talina ispred β -faze uvijek bogatija A komponentom s obzirom na ravnotežni eutektički sastav [20]. Eutektički razmak određen je ravnotežom između privlačnih i odbojnih sila. Privlačne sile uzrokovane su difuzijskim poljem, dok su odbojne posljedica efekta kapilarnosti.

Prilagodбом radijusa zakrivljenosti lamela, granična se površina održava pri T_q^* izotermom. Ukoliko ΔT_r postane negativan, zakrivljenost i radijus zakrivljenosti postaju negativni, što znači da bi β lamela imala tri zakrivljenosti umjesto jednu (slika 25 a).

Rast fasetirane faze određen je smjerom orijentacije atomskih ravnina i automatski uzrokuje morfologiju nepravilnih eutektika. Smjer rasta nefasetirane faze neovisan je o smjeru odvođenja topline. Slika 26 shematski prikazuje vrste nestabilnosti eutektičke granice. Na slici 26 a prikazane su nestabilnosti unutar jedne faze koje dovode do nastanka interdendritnog eutektika, dok slika 26 b prikazuje lamele s raznim interlamelarnim

razmacima. Lamelle mogu konvergirati i divergirati. Ako lamelle konvergiraju, jedna lamela prestaje rasti kada razmak između lamela postane manji od kritičnog, a kad lamelle divergiraju vrijedi obrnuto. Ovo ponašanje uzrokuje nastanak dendrita i eutektika te se naziva konkurentskim. Prisutnost trećeg legirajućeg elementa također može uzrokovati konkurentski rast.

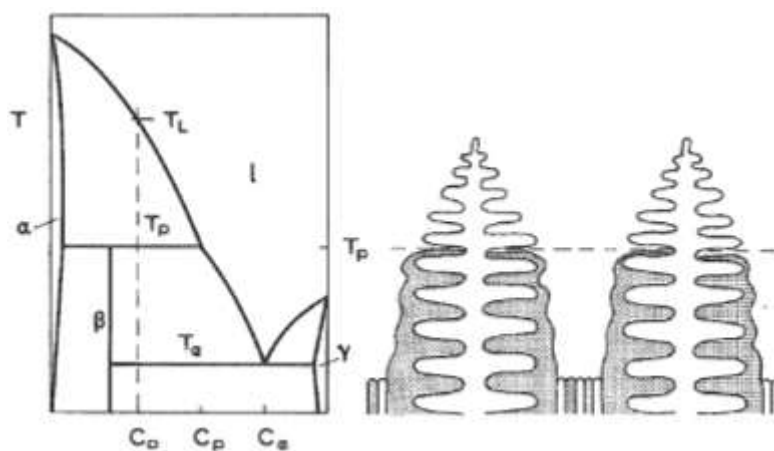


Slika 26. Shematski prikaz vrsta nestabilnosti eutektičke granice [20]

- a) nestabilnosti unutar jedne faze
- b) nestabilnosti unutar obje faze

2.3.5.4. Peritektičko skrućivanje

Peritektičkim skrućivanjem, slika 27, iz taline i jedne krute faze nastaje druga kruta faza. U peritektičkim legurama nije zabilježen stalni povezani rast analogan onom kod eutektika, iako postoje dokazi o mogućnosti povezanog rasta na kratke udaljenosti. Općenito, stvaraju se dendriti jedne faze. U točki iza dendritnog vrha odvija se djelomična reakcija s interdendritnom talinom i nastaje peritektička faza. Mikrostruktura peritektičkih legura je dendritna, s eutektikom koji tvori interdendritne precipitate.

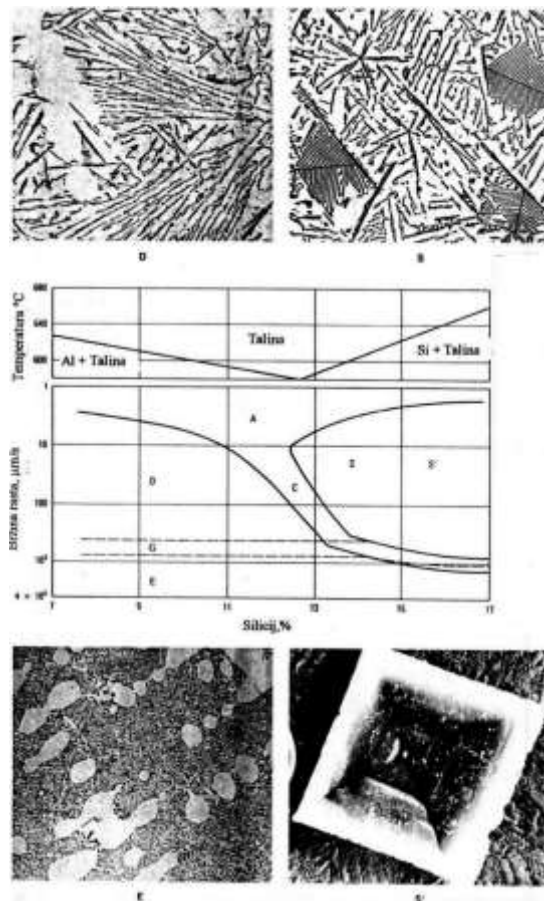


Slika 27. Shematski prikaz peritektičkog skrućivanja [20]

Na početku peritektičkog skrućivanja (slika 27), blizu temperature likvidusa T_l , formiraju se primarne dendritne grane te počinju reagirati s talinom stvarajući β -fazu blizu peritektičke temperature T_p . Budući da se difuzija odvija kroz krutu β -fazu, reakcija je vrlo spora i rijetko teče do završetka prije nego ponestane neizreagirane taline ili prije nego prođe eutektičku reakciju na eutektičkoj temperaturi T_e . Uobičajeni uvjeti skrućivanja omogućit će stvaranje mikrostrukture koja se sastoji od primarnih α dendrita, s površinskim slojem β -faze, odijeljenim interdendritnim ($\alpha+\gamma$) eutektikom [20].

2.3.5.5. Nukleacija i rast Al-Si eutektika

Dijagram povezanih zona Al-Si legure prikazan je na slici 28. Mikrostrukture s oznakom D i E imaju finiju raspodjelu β -Si faze u usporedbi s mikrostrukturom oznake S. Kako bi se postigla potpuno eutektička struktura, skrućivanje se mora odvijati u uskoj zoni C, pri definiranim koncentracijama i temperaturama rasta. Uslijed nukleacije pri povećanom pothlađenju β -Si faza kontinuirano raste. Modifikacijom je moguće postizanje nefasetiranog rasta β -Si faze (izotropna morfologija), a brzina rasta se povećava ukoliko se odvija preko grešaka kristalne rešetke (dislokacije ili dvojnici). Rezultat je morfologija β -Si u obliku heksagonalnih pločica ili u obliku zvijezde.



Slika 28. Dijagram povezanih zona Al-Si legure [21]

Zone u dijagramu (slika 28):

1. zona A: kompleksni, masivni i igličasti eutektički Si i kompleksni pravilni Si
2. zona C: zona povezanog rasta
3. zona D: igličasti i lamelarni eutektički β -Si i dendritni α -Al
4. zona E: vlaknasti eutektički β -Si i dendritni α -Al
5. zona S: eutektički β -Si i pravilni, poliedarski ili zvjezdasti β -Si
6. zona S': eutektički β -Si i kompleksni, pravilni, poliedarski ili zvjezdasti β -Si

Dendriti α -Al i sastav taline određuju nastajanje eutektičkih faza. Al-Si eutektik nastaje nukleacijom i rastom na dendritima, a do skrućivanja dolazi u interdendritnom prostoru primarne Al faze iz preostale taline. Moguća su tri mehanizma skrućivanja:

1. eutektik nukleira izravno s površine primarnih α -Al dendrita,
2. eutektik nukleira na postojećim supstratima čestica u talini,
3. kombinacija 1. i 2. mehanizma.

Ukoliko do nukleacije eutektika dolazi prema mehanizmu 1, onda Al unutar (α -Al + β -Si) ima jednaku orijentaciju kao i primarni dendrit na kojem nastaje, dok u slučaju mehanizma 2 Al ima različitu orijentaciju od orijentacije primarnog α -Al (slika 29).

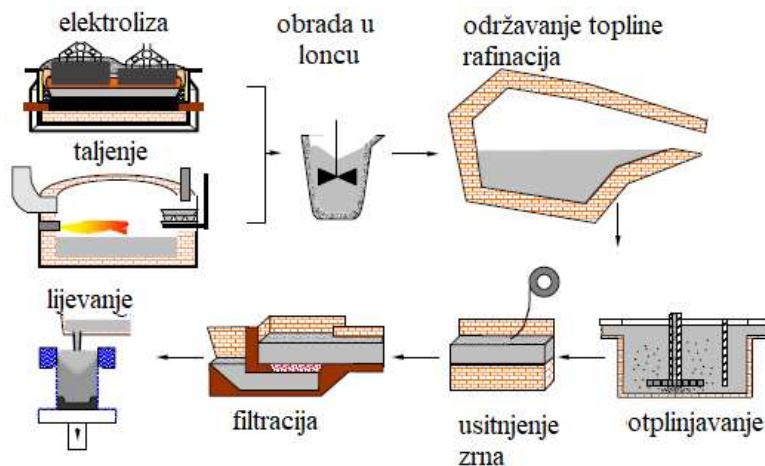


Slika 29. Shematski prikaz nastajanja eutektika prema postojećim mehanizmima

- a) eutektik nastao prema mehanizmu 1
- b) eutektik nastao prema mehanizmu 2 [22]

2.4. Obrada taline

Obrada taline provodi se s ciljem smanjenja sadržaja nemetalnih uključaka i udjela plinske poroznosti, povećanja metalurške kvalitete taline, postizanjem sitnozrnate mikrostrukture te modifikacije oblika izlučenog eutektičkog silicija. Postupak obrade taline prikazan je na slici 30, a sastoji se od postupaka rafinacije taline radi uklanjanja nečistoća i/ili plinova dodatkom talitelja, otplinjavanja, filtracije, ustinjenja zrna, cijepljenja te modifikacije.



Slika 30. Obrada taline aluminijskih legura [23]

2.4.1. Obrada pod troskom

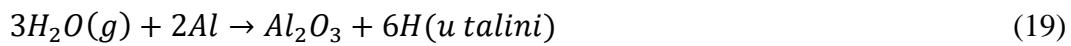
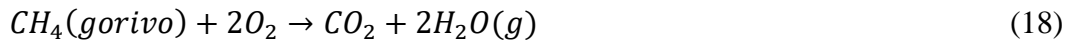
Pri taljenju legura, pogotovo kada se koriste sekundarne sirovine ili povrat, potrebno je prije lijevanja ukloniti nečistoće. Nečistoće često uzrokuje prljav alat, pijesak i drugi dijelovi kalupa, intermetalni spojevi koji tvore talog, oksidi osnovnog metala i legirajućih elemenata te ostaci sredstava za podmazivanje. Nečistoće prisutne u Al legurama mogu biti krute ili tekuće. Krute nečistoće dijele se dalje na egzogene i endogene, pri čemu se u egzogene ubrajaju vatrostalni materijali te Al_4C_3 , a u endogene Al_2O_3 , MgO i AlB_2 koji dolaze iz procesa taljenja i obrade taline. Otopljene nečistoće dijele se na metale i plinove. Najčešća plinovita nečistoća u Al legurama je vodik. Od zemnoalkalijskih elemenata, najčešće se javljaju Na, Li, Ca, Mg, a od metala Fe, Mn i Cu [24].

Rafinacija rastaljenog Al najčešće se provodi uporabom krutih talitelja u kombinaciji s otplinjavanjem. Talitelji su najčešće bazirani na KCl-NaCl ili KCl- $MgCl_2$ binarnom sustavu uz dodatak aditiva u obliku drugih klorida, fluorida, nitrata, karbonata ili sulfata. Talitelji služe za pasivnu zaštitu metala od oksidacije ili aktivno uklanjanje uključaka, najčešće alkalijskih metala i oksida. Talitelji koji sadrže KCl i NaCl tale se pri temperaturi eutektičke reakcije Al-Si legure, poboljšavaju tečljivost taline i stvaraju oksidni sloj na površini taline koji sprječava daljnju oksidaciju te sprječavaju prodiranje vodika. Talitelji s KCl i $MgCl_2$ tale se pri još nižim temperaturama, pri oko $424^\circ C$, posjeduju odličnu fluidnost i stvaraju tanki sloj na površini taline, a zbog više se cijene koriste za obradu Al legura s više od 2% magnezija. Fluoridni talitelji umanjuju površinsku napetost između oksidnog sloja i taline, pa Al lakše reagira s Na i K, a rijetko se koriste zbog visoke temperature taljenja.

Smjese talitelja imaju pet uloga:

1. pokrivanje,
2. čišćenje,
3. utroskivanje,
4. rafiniranje,
5. čišćenje zidova peći.

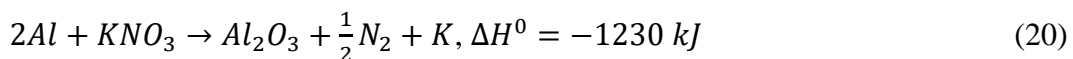
Sredstva za prekrivanje taline sprječavaju oksidaciju rastaljenog metala te uzrokuju aglomerizaciju kapljica metala koje dopijaju u pokrov, a koje zatim zbog povećanja mase odlaze natrag u talinu. Najčešće sadrže NaCl, KCl, fluoride i CaCl₂, a mogu se koristiti i pri izrazito oksidirajućim uvjetima. Talitelji za pokrivanje smanjuju brzinu apsorpcije vodika nastalog reakcijom Al s vodom koja nastaje izgaranjem vodikom bogatih goriva. Reakcije apsorpcije vodika su sljedeće:



Druga skupina pokrivnih talitelja temelji se na MgCl₂ i KCl, a tvore vrlo tanki sloj na površini taline. Primarno se koriste pri obradi Al legura s vrlo niskim udjelima Na i Ca te s više od 2 mas.% Mg.

Talitelji za čišćenje sprječavaju nakupljanje aluminijevog oksida na zidovima peći ispod i iznad linije taline.

Talitelji za utroskivanje potiču odvajanje oksidnog sloja od rastaljenog Al te reagiraju s metalnim Al ili Al₂O₃ iz troske uz oslobađanje topline prema jednadžbi 20, a namijenjeni su za separaciju aluminijevog oksida u sloj troske na površini taline.



Koriste se za smanjenje gubitka Al i osiguravaju povrat do 50% Al u talinu jer nastali kalij smanjuje međufaznu napetost. Premalo egzotermno sagorijevanje umanjuje učinkovitost talitelja, dok preveliko sagorijevanje uzrokuje gubitak Al [24].

Rafinacijski talitelji sadrže spojeve koji pri raspadu reagiraju s neželjenim metalima iz Al, na primjer, kloridni i fluoridni anioni će reagirati s Mg, Ca, Li, Na i K stvarajući spojeve koji prelaze iz taline u trosku. Talina se najčešće rafinira taliteljima u retorti ili loncu (engl. *Treatment of Aluminium in Crucible*, TAC), dodatkom fluoridne soli uz mehaničko miješanje. Glavni cilj ovog postupka je smanjiti Li, Na i ostale alkalijske i zemnoalkalijske metale u loncu prije prijenosa taline u peć za držanje ili taljenje. NaF i KF soli smanjuju interfacijalnu napetost između talitelja i metala te talitelja i oksida, što uzrokuje sljedeće reakcije:



Budući da su Na i F površinski aktivni elementi, koncentriraju se na površini taline. Spojevi NaF i KF također poboljšavaju svojstvo kvašenja, što olakšava odvajanje oksida iz taline te Al iz troske. Kod uporabe kloridnih soli može doći do nastanka plinovitog klora, CO₂ ili metalnih halogenida kao AlCl₃. Ako se nastali plinovi uvedu ispod površine taline, nastaju mjehurići koji potiču miješanje te uklanjanje H i Na, pa ovi talitelji mogu imati dvostruku uporabu, rafinaciju i otplinjavanje [24].

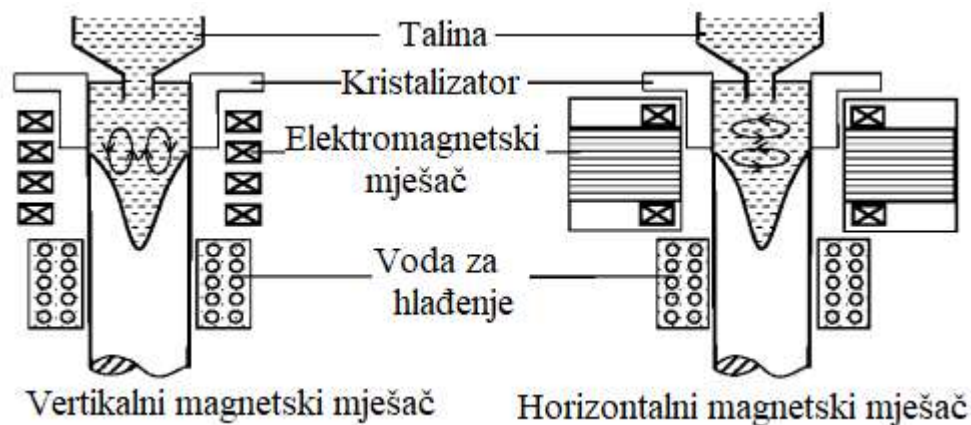
Sredstva za čišćenje zidova peći sadrže sastojke koji omekšavaju oksidne nakupine na zidovima peći, a dodaju se kad su zidovi peći na što višoj temperaturi [25].

2.4.2. Usitnjenje zrna

Veličina zrna ima velik utjecaj na konačna mehanička svojstva odljevka, pa se provodi usitnjenje zrna miješanjem, vibracijom, brzim hlađenjem, cijepljenjem i/ili plastičnom deformacijom. Cilj je postići finu, sitnozrnatu strukturu koja rezultira optimalnim mehaničkim svojstvima za korištenu leguru.

Miješanje i vibracije koriste se vrlo često, u različitim oblicima, od mehaničkog i elektromagnetskog miješanja do miješanja u struji inertnog plina. Pri miješanju taline dolazi do odlamanja dendritnih grana, koje kasnije služe kao mjesta nukleacije. Također dolazi do savijanja dendritnih grana, što omogućava prodiranje taline u zrno i rekristalizaciju, a zbog velikih promjena u temperaturi i sastavu dolazi do otapanja korijena dendrita.

Magnetsko polje uzrokuje Lorenzovu silu što rezultira promjenama u tlaku i intenzivnom konvekcijom u talini. Elektromagnetsko miješanje prikazano je na slici 31.



Slika 31. Elektromagnetsko miješanje taline [26]

U postupku lijevanja bez elektromagnetskog miješanja taline, najprije skrućuje talina uz stijenke kalupa, nakon čega slijedi heterogena nukleacija. Izostankom konvekcije, nukleusi rastu u dendrite. Na slici 31 vidljivo je da talina prije elektromagnetskog miješanja prolazi kroz kristalizator, pa se zrna nastala na stijenkama kristalizatora pod utjecajem elektromagnetskog polja dispergiraju u talinu, što povećava broj nukleusa. Primjena elektromagnetskog miješanja također može pomoći u sferoidizaciji zrna te jednolikoj raspodjeli temperature kroz talinu [26].

Vibracijsko miješanje provodi se mehanički ili ultrazvučno. Kod obje vrste vibracijskog miješanja, uz usitnjenje zrna, smanjenje razmaka između sekundarnih dendritnih grana i sferoidizacije zrna, primijećeno je poboljšanje u otplinjavanju te napajanju kalupa. Ova vrsta miješanja se trenutno ne koristi u serijskoj proizvodnji, zbog mogućeg nastanka poroznosti i segregacija.

Brzim hlađenjem povećava se brzina nukleacije, što rezultira sitnijim zrnom. Neke od čestih metoda brzog skrućivanja su lijevanje u bakrene kalupe, Twin-Roll Casting (TRC) te visokotlačno lijevanje. TRC postupak kombinira lijevanje i vruće valjanje, pri čemu se izravno iz rastaljenog metala dobiva metalna traka. Rastaljen metal lijeva se između dva rotirajuća valjka, dolazi do skrućivanja metala u kontaktu s valjcima i formiranja trake. U postupke brzog hlađenja ubrajaju se svi postupci s brzinom hlađenja većom od 103 K/s [26].

Postupak usitnjenja zrna dodatkom cjepiva zasniva se na inicijaciji rasta α -Al zrna, a postoji 5 glavnih teorija: karbidno-boridna teorija, teorija peritektičke reakcije, teorija peritektičke reakcije u ovoju, teorija hipernukleacije i teorija duplex reakcije.

Prema karbidno-boridnoj teoriji α -Al se izdvaja na boridima ili karbidima, pri čemu titan ograničava rast zrna. Boridi poput TiB_2 , AlB_2 i $(Al,Ti)B_2$ dodaju se u talinu putem predlegura dok se karbid TiC već nalazi u talini, a služe kao povoljna mjesta nukleacije zbog male veličine i visoke temperature taljenja. Značajno bolje usitnjenje postiže se dodatkom Al-Ti-B predlegure nego dodatkom Al-Ti predlegure. Nastale čestice Al_3Ti puno su bolji nukleanti od TiB_2 i $(Al,Ti)B_2$, koji se otapaju u talini [26].

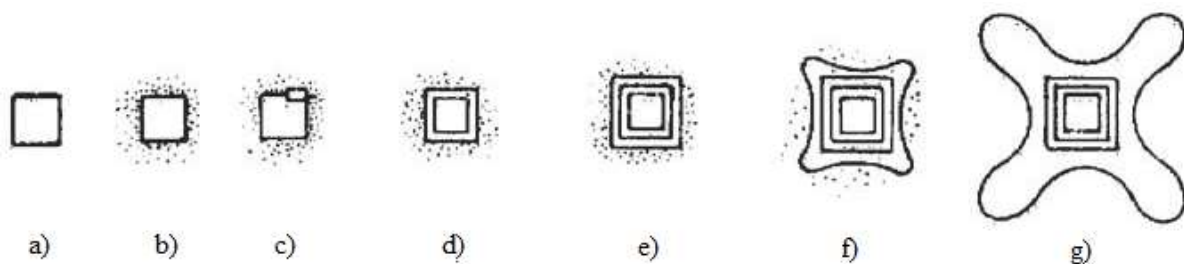
Teorija peritektičke reakcije zasniva se na izdvajanju α -Al na Al_3Ti česticama uslijed peritektičke reakcije na 665 °C koja se odvija prema sljedećoj reakciji:



Dodatkom Al-Ti-B predlegure dolazi do ternarne peritektičke reakcije prema sljedećoj jednadžbi:



Nukleacija α -Al na Al_3Ti prikazana je na slici 32.



Slika 32. Nukleacija α -Al na Al_3Ti česticama [27]

Nakon dodatka predlegure, oko Al_3Ti stvara se difuzijsko polje (slika 32 a), a koncentracija Ti na površini Al_3Ti iznosi 0,15% te se smanjuje udaljavanjem od čestice Al_3Ti (slika 32 b). Titan povisuje likvidus temperaturu taline te započinje izdvajanje α -Al na površini Al_3Ti kao što je vidljivo na slici 33 c. Daljnjim rastom (slika 32 d, e) α -Al raste oko površine Al_3Ti , pri čemu dolazi do potrošnje okolnog otopljenog Ti i zaustavljanja rasta. Nastavkom hlađenja metala započinje rast dendrita (slika 32 f, g) [27].

Prema teoriji peritektičke reakcije u ovoj boridi stvaraju ovaj oko Al_3Ti i time usporavaju otapanje i produžuju aktivnost Al_3Ti . Boridni ovaj je difuzan te nakon nekog vremena dolazi do otapanja Al_3Ti na čestice Al_3Ti i taljevinu, približno peritektičkog sastava. Nakon toga dolazi do peritektičke reakcije i nastanka $\alpha-Al$. Glavni nedostatak ove teorije je pretpostavka da boridi imaju veću topljivost u tekućem Al od Al_3Ti te bi se dodatkom predlegure u talinu trebali otopiti i ponovno precipitirati na česticama Al_3Ti . Zbog toga se pretpostavlja da ovaj model nije dominantan u inicijaciji nastanka $\alpha-Al$.

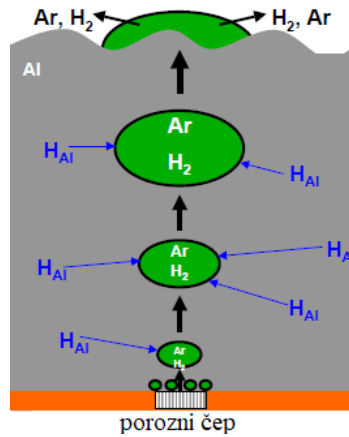
Teorija hipernukleacije pretpostavlja da do usitnjenja zrna dolazi segregacijom Ti na površini čestica TiB_2 već pri vrlo malim dodacima predlegura, pri čemu nastaju pseudokristali, čak i pri temperaturama iznad likvidusa taline. Odmah ispod likvidus temperature, na nastalim pseudokristalima dolazi do rasta $\alpha-Al$ [28].

Prema teoriji duplex reakcije dolazi do nukleacije TiB_2 čestica oko kojih se formira sloj Al_3Ti . Na sloju Al_3Ti zatim dolazi do izdvajanja $\alpha-Al$. Brzim hlađenjem taline s dodatkom predlegure dolazi do zamrzavanja ranih faza nukleacije, pa ne dolazi do nastanka dendritne mreže [28].

2.4.3. Otplinjavanje i filtracija

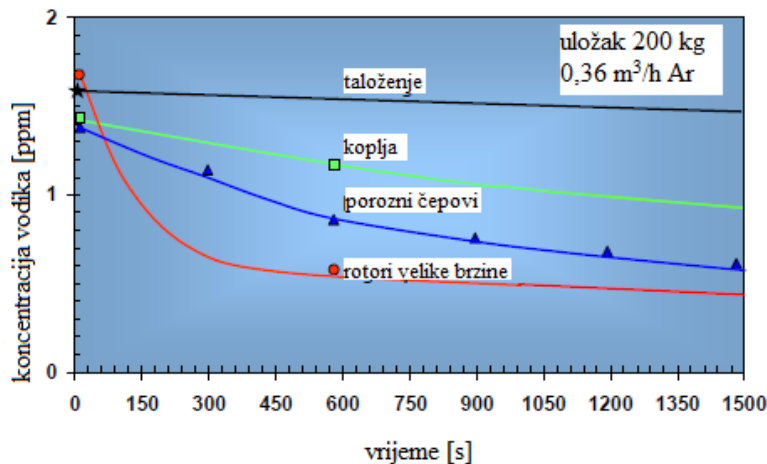
Rastaljeni Al i Al legure izrazito su osjetljivi na apsorpciju vodika, čija je topljivost znatno veća u tekućem nego u krutom Al. Pri hlađenju i skrućivanju Al, zbog male topljivosti, vodik precipitira u molekularnom obliku uzrokujući interdendritnu ili sekundarnu poroznost. Glavni izvori vodika su atmosfera peći, vlaga iz atmosfere, uložni materijal, talitelji koji su često higroskopi te reakcije metala i kalupa. Najjednostavniji postupak za uklanjanje vodika otopljenog u talini je otplinjavanje koje se može provoditi primjenom vakuuma, plina, tableta ili mehaničkim miješanjem.

Kod plinskog otplinjavanja plin se u talinu upuhuje pod tlakom kroz cijev, koplje ili porozni čep, a ovaj postupak se često kombinira s mehaničkim miješanjem koje potiče strujanje metala i tako uvelike poboljšava otplinjavanje. Najčešće se koriste inertni plinovi (argon i dušik), dok se u posebnim slučajevima koiste smjese reaktivnih (klor) i inertnih plinova (Ar , N_2), s maksimalnom koncentracijom reaktivnog plina do 20%. Propuhivanje taline klorom dodatno pomaže u uklanjanju alkalijskih metala. Pri otplinjavanju plinom vodik difundira u mjehure plina koji zatim odlaze do površine taljevine pa u atmosferu. Vakuumsko otplinjavanje provodi se korištenjem argona u trajanju 30 minuta, uz primjenu poroznog čepa, a glavna prednost ovog postupka je stvaranje minimalne količine troske. Na slici 33 shematski je prikazan postupak otplinjavanja pomoću poroznog čepa.



Slika 33. Otplinjavanje pomoću poroznog čepa [23]

Na slici 33 vidljivo je da mjehuri upuhanog plina zahvaćaju mjehure vodika iz taline te zatim izlaze van. Na slici 34 prikazana je efikasnost različitih načina otplinjavanja argonom, na uložku mase 200 kg.



Slika 34. Efikasnost različitih metoda otplinjavanja [23]

Sa slike 34 vidljivo je da se kao najefikasniji postupak otplinjavanja pokazala uporaba rotora velike brzine, dok je mirovanje odnosno taloženje manje efikasan način.

Za otplinjavanje se komercijalno najčešće koriste heksakloretan (C_2Cl_6) tablete koje se potapaju do dna taline i drže u toj poziciji do prestanka stvaranja mjehura. Pri raspadu tableta nastaje plinoviti aluminijski klorid koji pri prolasku kroz talinu apsorbira plinoviti vodik i tako ga uklanja iz taline. Tablete često sadrže i soli za rafinaciju koje pomažu u uklanjanju vodika koji je vezan s uključcima [29].

Talina može sadržavati nemetalne čestice, opne ili klustere veličine do nekoliko mm, što može umanjiti livljivost taline te fizikalna i mehanička svojstva odljevka. Filtracijom se najčešće uklanjaju Al_2O_3 , spineli poput $MgAl_2O_4$ i $MnAl_2O_4$, Al_4C_3 , nitridi, čestice vatrostalnog materijala i slični spojevi. Proces se sastoji od prolaska taline kroz filter izrađen

od stakloplastike, keramike, glinice ili sličnih materijala [30]. Veličina filtra ovisi o njegovoj poroznosti te se odabire ovisno o kapacitetu filtracije, vremenu lijevanja i izvedbi filtracijske kutije. Poroznost filtera odabire se ovisno o lijevanoj leguri temperaturi lijevanja, onečišćenju taline te zahtijevanoj izlaznoj kvaliteti. Prije samog lijevanja, potrebno je predgrijati filter, a nakon lijevanja postoji mogućnost ponovnog korištenja ukoliko se metal ne skrutne u filtru. Filtracija se može odvijati pri prijenosu taline u peć za držanje te prilikom lijevanja. Učinkovitost filtracije raste smanjenjem brzine lijevanja i povećanjem površine te dužine/dubine filtra [31].

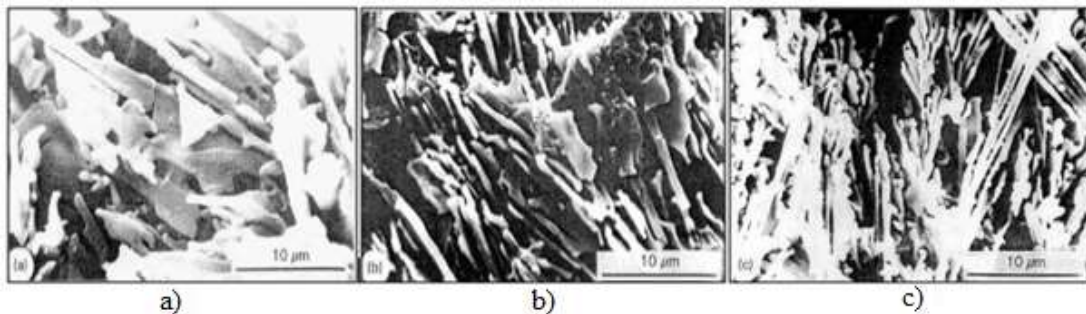
2.4.4. Modifikacija

Pored utjecaja na veličinu zrna, optimalna svojstva odljevka postižu se modificiranjem eutektičke strukture i raspodjele intermetalnih faza lijevane strukture. Eutektičke Al-Si legure sastoje se od (α -Al + β -Si), pri čemu silicij skrućuje u obliku iglica ili pločica. Cilj modifikacije je promjena oblika β -Si koja nepovoljno utječe na mehanička svojstva, a provodi se kontrolom brzine hlađenja taline te dodatkom raznih kemijskih modifikatora u talinu.

Povećanjem brzine hlađenja, mikrostruktura eutektika postaje finija, pri čemu je optimalna brzina skrućivanja od 505-807 $\mu\text{m/s}$ (slika 35). Kinetičko pothlađenje raste s porastom brzine hlađenja, a prevelik porast pothlađenja uzrokuje povezani rast pa se morfologija eutektika neće kontrolirati fasetiranim rastom. Kinetičko pothlađenje izračunava se prema sljedećem izrazu:

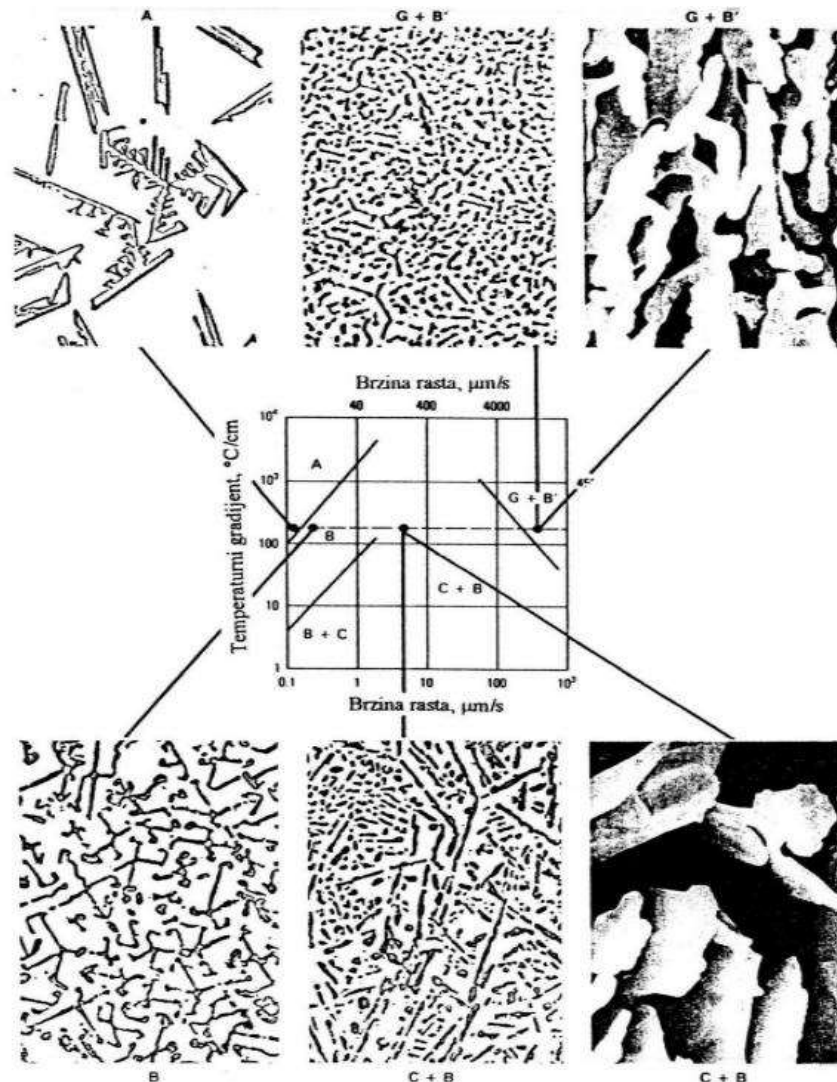
$$\Delta T_k = 0,67V^{0,5}G^{-0,2}(K) \quad (25)$$

gdje je G temperaturni gradijent u talini ($^{\circ}\text{C/cm}$), a V brzina rasta ($\mu\text{m/s}$).



Slika 35. Utjecaj brzine rasta na morfologiju Si faze [29]

- a) potpuno listićava morfologija Si faze nastala brzinom rasta od 308 $\mu\text{m/s}$
- b) mješovita listićava i vlaknasta morfologija Si faze nastala brzinom rasta od 505 $\mu\text{m/s}$
- c) potpuno vlaknasta morfologija Si faze nastala brzinom rasta od 807 $\mu\text{m/s}$



Slika 36. Nastala morfologija Si kao funkcija brzine rasta i temperaturnog gradijenta u povezanoj zoni [29]

Morfologije Si faze kao funkcije brzine rasta i temperaturnog gradijenta prikazane su na slici 36 s područjima:

- A: masivni, fasetirani eutektički β -Si,
- B: Si u obliku šipke i šipke s fasetiranim, postraničnim pločama,
- B+C: većinski prisutan uglasti β -Si uz mali udio lamelarnog eutektičkog β -Si,
- C+B: uglavnom lamelarni uz nešto uglastog β -Si,
- G+B: vlaknasti β -Si uz nešto modificiranog igličastog β -Si, postignuto gašenjem.

Kemijska modifikacija taline provodi se dodatkom modifikatora koji β -Si fazu čine zaobljenijom i povezanijom s Al, tvoreći kompaktniju strukturu. Jedan od najčešće primjenjivanih modifikatora je natrij koji svojim djelovanjem povećava stupanj pothlađenja i tako stvara sitnozrnatu strukturu eutektika, što rezultira poboljšanjem mehaničkih svojstava. Uz natrij se još najčešće kao kemijski modifikatori koriste Sr, Ca, Sb i P (tablica 2). Ovi elementi moraju se dodavati talini u točno određenom udjelu jer u protivnom mogu imati

negativne učinke na svojstva legure [32]. Idealna vrijednost omjera atomskog radijusa modifikatora i atomskog radijusa Si je 1,64 [10].

Postoje tri glavne hipoteze za nukleaciju β -Si kada je talina modificirana:

1. nukleacija β -Si na dendritima je spriječena djelovanjem modifikatora,
2. nukleacija β -Si na dendritima α -Al se ne pojavljuje zbog nedostatka dovoljnog broja nukleacijskih mjesta unutar područja sekundarnih grana,
3. temperatura rasta eutektika je smanjena dodatkom modifikatora, pa se nukleusi u interdendritnim područjima aktiviraju.

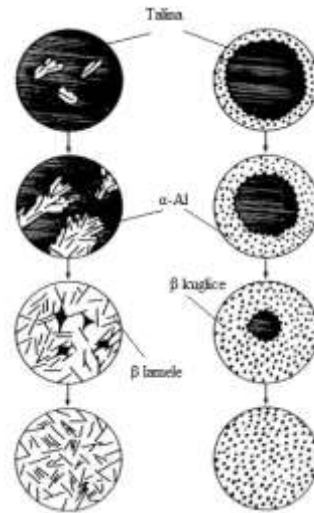
Iako je Na jači modifikator, za komercijalne svrhe se najčešće koristi Sr koji ne odgara tako lako pa je njegov učinak trajniji. Sr je također djelotvoran i kod ponovnog pretaljivanja te je ekološki prihvatljiv. Sr se u talinu dodaje kao predlegura s odgovarajućim udjelom stroncija u temperaturnom intervalu od 670-720°C [33]. U tablici 2 prikazana su svojstva nekih od elemenata koji se koriste za modifikaciju Al-Si legura.

Tablica 2. Svojstva nekih elemenata koji se koriste za modifikaciju Al-Si legura [32]

Element	Odnos atomskih radijusa	Temperatura taljenja [K]	Tlak para kod 1000 K [Pa]	Slobodna energija stvaranja oksida kod 1000 K [KJ/mol]	Snaga modifikacije
Barij	1,85	998	5,07	-482	srednja
Kalcij	1,68	1112	26,3	-509	slaba
Stroncij	1,84	1042	101,3	-480	srednja
Natrij	1,58	371	2×10^4	-367	vrlo velika (s dodatkom 0,1%)
Cerij	1,56	1071	10^{-11}	-497	raste do dodatka od 2%

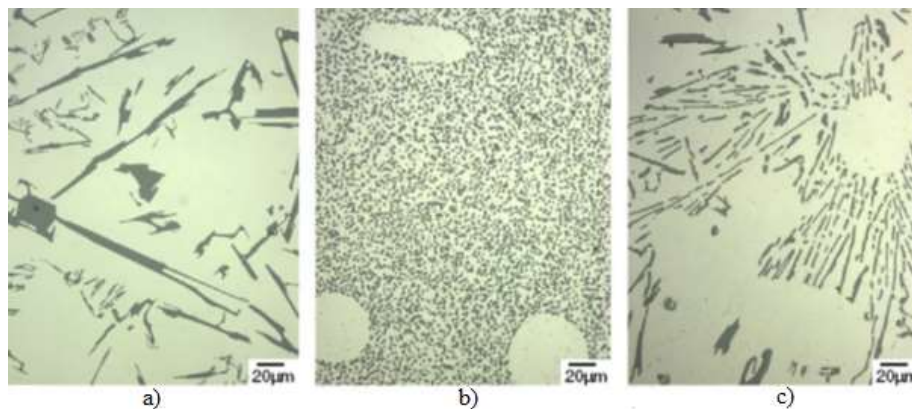
Iz tablice 2 vidljivo je da Na, zbog povoljne temperature taljenja, visokog tlaka para i odnosa kemijskih radijusa posjeduje vrlo veliku snagu modifikacije, dok Ba i Ca zbog niskog tlaka para i visoke temperature taljenja posjeduju srednju odnosno slabu snagu modifikacije.

Na slici 37 nalazi se shematski prikaz nastajanja nemodificirane i modificirane strukture taline Al-Si legura. Nemodificirana faza započinje nukleaciju u talini, a modificirana na okružujućim dendritima. Rezultat je razlika u strukturi, gdje nemodificirana faza ima lamelarnu morfologiju, dok modificirani β -Si ima vlaknastu morfologiju.



Slika 37. Shematski prikaz razvoja morfologije nemođificirane i modificirane strukture Al-Si eutektika [34]

Na slici 38 prikazane su metalografske snimke primjera nemođificirane i modificirane Al legure.



Slika 38. Uspoređba morfologije eutektičke β -Si faze [35]

- a) nemođificirana lamelarna struktura
- b) struktura modificirana dodatkom Sr = 300 ppm
- c) struktura modificirana dodatkom Sb = 2400 ppm

Na slici 38 a vidljiv je pločasti oblik β -Si faze, pod b je prikazan vlaknasti oblik β -Si faze, dok je pod c prikazan nešto manje modificiran pločasti oblik.

Prilikom modifikacije taline postoji opasnost od povećanja udjela vodika i udjela poroznosti ako talina dođe u kontakt s vlagom iz atmosfere. Pri dodavanju modifikatora postoji mogućnost za probijanje zaštitnog sloja na talini i time izlaganja taline vanjskoj atmosferi. Za vrijeme otplinjavanja propuhivanjem plinom dolazi do smanjenja udjela modifikatora u talini, a time i njegovog učinka, pa se dodavanje modifikatora mora provesti uz minimalno miješanje taline [36].

2.4.4.1. Modifikacija dodatkom Na

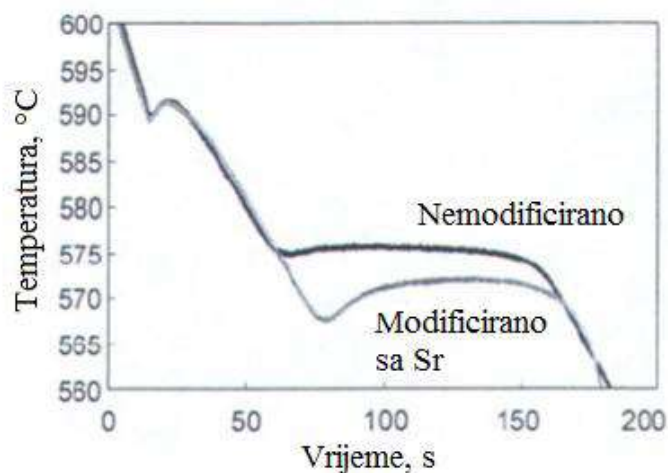
Prva sredstva za modifikaciju Al-Si legura bila su na bazi Na, a koriste se još i danas. Natrij se u talinu dodaje u obliku Al-Na predlegura ili u obliku soli NaF. Na se smatra idealnim modifikatorom u smislu stvaranja najvećeg broja dvojnika/blizanaca s mogućnošću postizanja najbolje modificirane strukture u najnižim koncentracijama. Zbog odgora Na dolazi do slabljenja modifikacijskog djelovanja, pa je potrebno periodičko dodavanje Na modifikatora. Pretpostavka je da se modifikacija i rast β -Si odvija prema mehanizmu dvojnikovanja induciranim nečistoćama, a dodatak Na povećava gustoću dvojnika. Na se adsorbira na površinu Si dvojnika ili na rastućim površinama β -Si, što uzrokuje strukturni diskontinuitet β -Si kristalne rešetke i smanjuje aktivnost rastuće površine β -Si. U fazi nukleacije Na inhibira razvoj Si klica u nukleuse, dok u isto vrijeme potiče nukleaciju α -Al pri višoj temperaturi. U fazi eutektičkog rasta, Na ograničava rast β -Si promovirajući rast α -Al, čime β -Si može rasti samo prema mehanizmu dvojnikovanja u području između dendritnih grana. Modifikacija dodatkom Na neosjetljiva je na brzinu hlađenja taline. Ipak, nakon dodatka Na dolazi do burne reakcije što može rezultirati apsorpcijom vodika. Na se vrlo lako otapa u talini na temperaturama iznad 700 °C, ali zbog visokog tlaka para pri samom dodatku u talinu dolazi do značajnog gubitka Na. Prema drugoj teoriji modifikacije Si teoriji ograničene nukleacije, Na neutralizira heterogene jezgre AlP i/ili smanjuje difuzijski koeficijent Si u talini čime povećava pothlađenje prije eutektičkog skrućivanja što rezultira rafinacijom eutektičke strukture [9, 10].

2.4.4.2. Modifikacija dodatkom Sr

Sr se obično dodaje kao Al-Sr predlegura s različitim mas.% Sr, a ponekad se dodaje kao čisti metal. Sr pokazuje polutrajno djelovanje, odnosno legure modificirane sa Sr i nakon dužeg stajanja ili nekoliko pretaljanja zadržavaju modificiranu mikrostrukturu.

Kao što je vidljivo iz tablice 2, dodatak stroncija u malim količinama značajno mijenja mehanizam nukleacije eutektika i time konačnu strukturu. Osim što je eutektik znatno sitniji, u usporedbi s primarnim Al dendritima razlikuje se i po orijentaciji zrna. Za razliku od nemodificiranih legura kod kojih se nukleacija odvija na sekundarnim dendritima, nukleacija eutektika kod Al-Si legura modificiranih sa Sr se odvija u interdendritnim područjima. U slučaju dodatka Sr modifikacija i rast β -Si također se odvija prema mehanizmu dvojnikovanja induciranim nečistoćama. Sr povećava gustoću dvojnika, ali to samo indirektno pridonosi eutektičkom skrućivanju β -Si [37].

Na slici 39 prikazane su krivulje hlađenja jednostavne toplinske analize za nemodificiranu i stroncijem modificiranu Al leguru.



Slika 39. Krivulje hlađenja jednostavne toplinske analize za modificiranu i nemodificiranu leguru [38]

Sa slike 39 vidljivo je da modifikacijom sa Sr dolazi do povećanja pothlađenja i rekalescencije u odnosu na nemodificiranu talinu.

Postoje tri moguća mehanizma modificiranja taline s Sr. Prvi mehanizam pretpostavlja da Sr otopljen na granici talina/krutina služi kao barijera za nukleaciju Si na Al dendritima. Drugi mehanizam zasniva se na pretpostavci da Sr uklanja čestice nukleacijskog supstrata na kojima Si nukleira, tvoreći intermetalnu vezu između Sr i P. Nukleacija se odvija na česticama Al_2Si_2Sr ili Al_4Sr u interdendritnoj talini. Treći mehanizam temelji se na toplinskoj analizi (slika 39), gdje se uočava značajno niža temperatura rasta eutektika, a usporedbom krivulja hlađenja nemodificirane i modificirane legure vidljivo je da eutektik dobro nukleira ispod eutektičke temperature, ali je rast usporen i nukleacija se odvija samo u interdendritnim područjima [38].

2.4.4.3. Modifikacija dodatkom Ba i Sb

Modifikacija dodatkom elementarnog Ba i Sb također se odvija prema mehanizmu dvojnikanja induciranim nečistoćama. Dodatak Ba snižava temperaturu eutektičke reakcije i uzrokuje heterogenu nukleaciju eutektika. Također, omogućuje rast β -Si pri nižim temperaturama. Dodatak Ba može dovesti do smanjenja i efikasnosti puteva protoka taline i povećanja poroznosti, ali i do rafinacije zrna te poboljšanja čvrstoće i duktilnosti. Minimalna potrebna količina dodatka Ba je 0,03%, dok se optimalni uvjeti modificiranja postižu dodatkom 0,06% Ba. Dodatak više od 0,15% Ba uzrokuje povećanje poroznosti te nastanak grubog, krutog intermetalnog spoja Al_2Si_2Ba koji narušava mehanička svojstva odljevka [39].

Dodatak antimona rezultira sniženjem temperature eutektičkog skrućivanja te povećanjem rekalescencije, a rezultira promjenom oblika β -Si u lamele. Zbog toga se smatra da antimon više djeluje kao dodatak za usitnjenje zrna nego modifikator. Posjeduje trajno usitnjavajuće djelovanje, ali se ne koristi često jer su postignuta mehanička svojstva lošija od onih postignutih modifikacijom s Na ili Sr [35].

2.4.4.4. Modifikacija elementima rijetkih zemalja (RE)

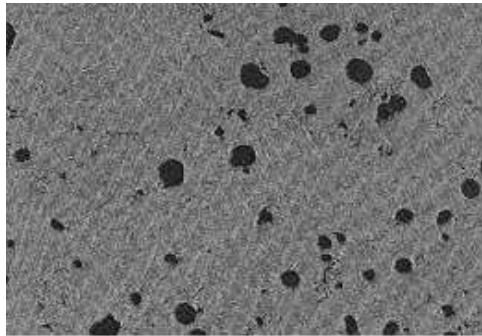
Od elemenata rijetkih zemalja, najpogodniji omjer atomskog radijusa s radijusom Si posjeduju europij (Eu) i iterbij (Yb) (1,70 i 1,66). Dodatak svih elemenata uzrokuje smanjenje temperature eutektičkog skrućivanja proporcionalno udjelu elementa RE, uz naglasak na Eu koji pokazuje odlične rezultate pri puno nižim koncentracijama od ostalih elemenata RE. Dodatkom Eu β -Si se modificira iz oblika pločica u oblik vlakana, dok su ostali elementi RE preveli grube β -Si pločice u nešto finije pločice. Potpuno modificirana mikrostruktura postiže se dodatkom 0,06% Eu dok se značajna modifikacija može postići dodatkom 0,5% Yb [40].

2.4.5. Greške na odljevcima

Konačna svojstva odljevka kao i ponašanje odljevka u radu su određena mikrostrukturuom i greškama, koje su rezultat samog procesa taljenja i lijevanja te oblikovanja kalupa. Greške na odljevcima mogu biti unutarnje i vanjske. Neke od unutarnjih grešaka su plinska poroznost, laminacija, uključci i hladne pukotine. Primjer vanjskih grešaka su mjehuri, lunkeri i pukotine. U slučaju nepotpunog ili neuspješnog otplinjavanja javlja se plinska poroznost, slika 40. Zrak ostaje zarobljen u talini, stvarajući okrugle ili eliptične šupljine prevučene oksidnim slojem. Poroznost uzrokovana vodikom uzrokovana je najčešće vlagom u kalupu ili nepotpuno provedenim otplinjavanjem, a posljedica su također okrugle ili izdužene šupljine, gotovo homogeno raspoređene kroz odljevak [41].

Uključci u mikrostrukturi javljaju se kao posljedica nepotpune rafinacije taline ili kontakta taline s atmosferom pri lijevanju. Najčešće su to oksidi, vatrostalni materijali i troska.

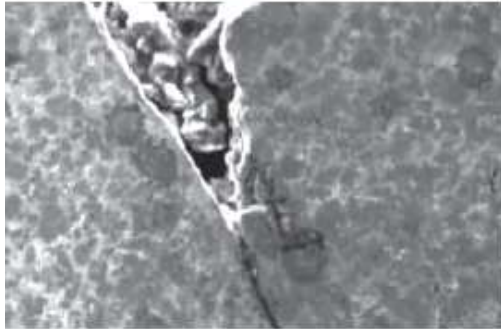
Pukotine nastaju tijekom skrućivanja i hlađenja odljevka, kao posljedica toplinskih naprezanja. Iz istog razloga nastaju i lunkeri, koji zbog oštih rubova mogu izazvati lom.



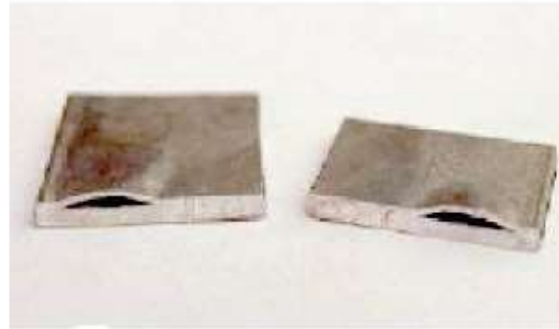
a)



b)



c)



d)

Slika 40. Greške u odljvcima

- a) plinska poroznost [42]
- b) poroznost uslijed stezanja pri skrućivanju [42]
- c) pukotina [41]
- d) mjehur [41]

3. EKSPERIMENTALNI DIO

U eksperimentalnom dijelu rada ispitan je utjecaj metalurške obrade taline na razvoj mikrostrukture i mehaničkih svojstava ljevačke AlSi12 legure cijepljenjem i modifikacijom eutektika u ovisnosti od proteka vremena. Lijevanje uzoraka provedeno je u ljevaonici Dalekovod d.o.o., Velika Gorica. Dalekovod d.o.o. provodi gravitacijsko lijevanje Al, Cu i Zn te njihovih legura u kokile i prirodni pijesak.

Proizvedene su i odlivene četiri taline s četiri različite tehnološke obrade:

1. cijepljenje sredstvom na bazi Ti (Tiboral 6 i Nucleant 100) i modifikacija sredstvom na bazi Na (Navac),
2. cijepljenje predleguom na bazi Ti i B (AlTi5B1) i modifikacija sredstvom na bazi Na (Navac),
3. cijepljenje sredstvom na bazi Ti (Tiboral 6 i Nucleant 100) i modifikacija predleguom na bazi Sr (AlSr10),
4. cijepljenje predleguom na bazi Ti i B (AlTi5B1) i modifikacija predleguom na bazi Sr (AlSr10).

Nakon tehnološke obrade taline, provedeno je lijevanje u kokilu zatezne stezaljke i standardiziranu ASTM kokilu. Cilj ovog rada je utvrditi utjecaj vremena zadržavanja taline na slabljenje učinka cjepiva i modifikatora te posljedično razvoj mikrostrukture i mehaničkih svojstava ljevačke AlSi12 legure. Uzorkovanje je provedeno 10, 40 i 80 minuta nakon završetka tehnološke obrade taline dodatkom modifikatora.

Istraživanje se temelji na hipotezama:

- vrijeme zadržavanja taline utjecat će na slabljenje učinka obrade taline;
- vrijeme zadržavanja taline negativno će utjecati na razvoj mikrostrukture i mehanička svojstva AlSi12 legure.

Ispitivanjem fizikalnih i mehaničkih svojstava te mikrostrukture odrediti će se kvaliteta metalurške obrade i navedenih hipoteza. Ispitivanja fizikalnih svojstava provedena su mjerenjem gustoće talina. Ispitivanja mehanička svojstava provedena su statičkim vlačnim pokusom i mjerenjem mikrotvrdoće, dok je analiza mikrostrukture provedena svjetlosnom i elektronskom mikroskopijom nakon metalografske pripreme uzoraka. Kemijski sastav ispitan je u dva navrata, kako bi se pratile promjene u kemijskom sastavu s vremenom zadržavanja taline.

3.1. Metalurška obrada taline

Metalurška obrada taline provodi se u peći za taljenje te obuhvaća otplinjavanje, dodatak taliteljacjepiva i modifikatora. Udio dodataka i sastav uložnog materijala prikazan je tablicom 3.

Tablica 3. Prikaz sastava uložnog materijala i metalurške obrade taline po loncima

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

Metalurška obrada taline u loncu 1 započela je postupnim dodavanjem uložnog materijala u obliku bloka AlSi12 i talitelja Coveral-a 2410 u predgrijani lonac peći za taljenje (slika 41 a). Ovisno o rezultatima kemijske analize dodana je predlegura AlSi50% u količini od 2,2-2,4 kg. Legiranje je provedeno dodatkom 0,4 kg AlTi10 i 0,32 kg AlMn75. Ulaganje je završilo cijepljenjem dodatkom ¼ tablete Tiboral-a 6 i ½ tablete Nucleant-a 100SP. Nucleant 100SP je sredstvo za usitnjenje zrna na bazi Ti i B. Nakon taljenja je pomoću FDU-uređaja (slika 41 b) talina propuhana argonom pri temperaturi od 780°C radi uklanjanja vodika. Po završetku propuhivanja talina je prenesena u peć za održavanje temperature (slika 41 b) gdje je izvedeno kemijsko otplinjavanje dodatkom 0,15 kg Nitral-a C-19. Nakon kemijskog otplinjavanja je napravljena modifikacija dodatkom dviju tableta Navac-a. Navac je komercijalno sredstvo za modifikaciju na osnovi Na. Lijevanje taline započelo je 10 minuta nakon dodatka modifikatora, pri temperaturi taline od 720-740°C, uz ponovni dodatak ½ tablete Navac-a 40 i 80 min nakon početka lijevanja, kako bi se održala učinkovitost modifikatora.

Metalurška obrada taline u loncu 2 započela je postupnim dodavanjem bloka AlSi12 i talitelja Coveral-a 2410 u predgrijani lonac peći za taljenje (slika 41 a). Ovisno o rezultatima kemijske analize dodano je 2,2-2,4 kg AlSi50%, 0,4 kg AlTi10 i 0,32 kg AlMn75. Cijepljenje je izvedeno dodatkom 0,22 kg AlTi5B1 predlegure u obliku žice, nakon čega je provedeno propuhivanje taline argonom pri temperaturi od 780°C. Nakon otplinjavanja argonom, talina je prenesena u peć za održavanje temperature (slika 41 b) gdje je provedeno kemijsko otplinjavanje dodatkom 0,15 kg Nitral-a C-19. Nakon kemijskog otplinjavanja izvedena je modifikacija taline dodatkom dviju tableta Navac-a te je modifikacija također ponovljena dodatkom ½ tablete Navac-a 40 i 80 min nakon početka lijevanja.



a)



b)

Slika 41. Peći:

- a) za taljenje s FDU-uređajem za otplinjavanje
- b) za održavanje temperature

Metalurška obrada taline u loncu 3 započela je postupnim dodavanjem bloka AlSi12 i talitelja Coveral-a 2410 u predgrijani lonac peći za taljenje (slika 41 a). Ovisno o rezultatima kemijske analize dodano je 2,2-2,4 kg AlSi50%, 0,4 kg AlTi10 i 0,32 kg AlMn75. Cijepljenje je izvršeno dodatkom $\frac{1}{4}$ tablete Tiboral-a i $\frac{1}{2}$ tablete Nucleant-a 100SP, dok je modifikacija izvedena dodatkom 0,23 kg predlegure AlSr10 u obliku žice. Nakon toga, napravljeno je otplinjavanje argonom pri temperaturi od 780°C te je talina zatim prenesena u peć za održavanje temperature (slika 41 b). Kemijsko otplinjavanje izvedeno je u peći za održavanje temperature dodatkom 0,15 kg Nitral-a C-19.

Metalurška taline u loncu 4 započela je postupnim dodavanjem bloka AlSi12 i talitelja Coveral-a 2410 u predgrijani lonac peći za taljenje (slika 41 a). Ovisno o rezultatima kemijske analize dodano je 2,2-2,4 kg AlSi50%, 0,4 kg AlTi10 i 0,32 kg AlMn75. Cijepljenje je izvedeno dodatkom 0,22 kg predlegure AlTi5B1, nakon čega je obavljena modifikacija dodatkom 0,23 kg predlegure AlSr10. Nakon taljenja, izvedeno je otplinjavanje argonom i talina je prenesena u peć za održavanje temperature (slika 41 b). U peći za održavanje temperature provedeno je kemijsko otplinjavanje dodatkom 0,15 kg Nitral-a C-19.

3.2. Lijevanje

Nakon provedene metalurške obrade taline, iz peći za održavanje temperature najprije su uzeti uzorci za kemijsku analizu i određivanje gustoće taline. Uzorci su uzimani odmah nakon prijenosa taline u peć za održavanje temperature te nakon 40 i 80 minuta. Zatim je gravitacijski lijevana ASTM proba za mehanička ispitivanja (slika 42 a). Nakon što su ispitni uzorci odliveni, započeo je proces lijevanja zateznih stezaljki (slika 42 b) lijevanjem 10 odljevaka bez prekida mlaza.



a)

b)

Slika 42. Lijevanje AlSi12 legure nakon pripreme i obrade taline:

- a) kokila za zateznu stezaljku
- b) odljevak ASTM probe

Iz lonaca 1 i 2 nakon modifikacije dodatkom $\frac{1}{2}$ tablete Navac-a lijevano je 8 zateznih stezaljki. Na polovici lonca provedeno je kemijsko otplinjanje te je zatim odliveno još 10 odljevaka. U loncima 1 i 2 je modifikacija dodatkom $\frac{1}{2}$ tablete Navac-a ponovljena 80 min nakon početka lijevanja. Pri lijevanju zateznih stezaljki iz lonca 3 i 4 nije bilo potrebno provesti dodatnu modifikaciju dodatkom predlegure na bazi Sr.

Tijekom lijevanja i skrućivanja provedena je jednostavna toplinska analiza, pri čemu je ona kod kokila provedena direktnim postavljanjem termoelemenata u kalupne šupljine. Jednostavna toplinska analiza omogućila je utvrđivanje karakterističnih temperatura faznih transformacija i precipitacija, odnosno vremenskog intervala skrućivanja i rekalescencije.

3.3. Kemijska analiza

Kemijska analiza provedena je u dva navrata kako bi se mogao promatrati utjecaj vremena zadržavanja na kemijski sastav. Prvi dio uzorkovanja za kemijsku analizu proveden je uzimanjem uzorka iz peći za taljenje, s ciljem korigiranja kemijskog sastava. Uzorak je analiziran u laboratoriju tvrtke Dalekovod d.o.o. na optičkom emisijskom spektrometru LECO SA-2000 SURFACE ANALYZER. Drugi dio uzorkovanja proveden je nakon dodatka modifikatora u peći za održavanje temperature, s ciljem određivanja udjela Na odnosno Sr u talini. Ovaj dio analize proveden je na optičkom emisijskom spektrometru SPECTRO MAX x LMM 04 tvrtke CIAL d.o.o.

3.4. Određivanje gustoće

Mjerenje gustoće provedeno je u tvrtki Dalekovod d.o.o na uzorku iz peći za održavanje temperature, nakon metalurške obrade taline cijepljenjem i modifikacijom. Postupak se zasniva na Arhimedovom zakonu određivanjem indeksa naplinitosti uspoređivanjem dvaju uzoraka od kojih jedan skrućuje u vakuumu, a drugi na zraku.

Jednadžba Arhimedovog zakona glasi:

$$F_{uz} = \rho_{tek} \cdot V \cdot g$$

gdje je ρ_{tek} gustoća tekućine [kg/m^3], V volumen istisnute tekućine [m^3], a g ubrzanje sile teže [m/s^2].

Određivanje gustoće provedeno je na uređaju Hydralvac 6000, na uzorcima uzimanim u odgovarajućem vremenskom intervalu.



Slika 43. Uređaj za određivanje gustoće Hydralvac 6000

3.5. Thermo-Calc analiza

Kao ulazni parametar za izračunavanje dijagrama stanja pomoću programskog paketa Thermo-Calc 5.0 korišteni su rezultati analize kemijskog sastava uzoraka uzetih 10 minuta nakon početka lijevanja. Izračunavanje je provedeno u skladu s bazom za Al CAL 6b na Odeleku za materiale in metalurgiju Naravoslavnotehniške fakultete Univerze v Ljubljani, a kao rezultat su dobivene reakcije za slijed skrućivanja u ravnotežnim uvjetima. Naknadnom analizom dobivenih krivulja određeno je sljedeće: likvidus temperatura (T_L), interval skrućivanja eutektika (ΔT_E) temperaturni interval skrućivanja (ΔT_{L-S}) te vremenski interval skrućivanja (Δt_{L-S}).

3.6. Metalografska analiza

Svjetlosna mikroskopija provedena je u Laboratoriju za željezo, čelik i ljevarstvo Zavoda za procesnu metalurgiju Metalurškog fakulteta Sveučilišta u Zagrebu, a elektronska mikroskopija i disperzivna spektrometrija provedene su u Laboratoriju za fiziku i strukturna ispitivanja Zavoda za fizičku metalurgiju Metalurškog fakulteta Sveučilišta u Zagrebu.

Metalografska analiza provedena je na uzorcima odljevaka zateznih stezaljki te stepenastih i ASTM proba nakon ispitivanja mehaničkih svojstava. Uzorci su pripremljeni standardnim postupkom brušenja i poliranja, a metalografska analiza provedena je na svjetlosnom i pretražnom elektronskom mikroskopu. Na prijelomnim površinama uzoraka je bez prethodne metalografske pripreme provedena fraktografska analiza.

3.6.1. Priprema uzoraka za mikrostrukturna ispitivanja

Uzorci iz odljevaka su izrezani pomoću Buehler rezalice sa sustavom za hlađenje emulzijom, slika 44.



Slika 44. Rezalica Buehler ABRASIMET 2

Uzorci su nakon rezanja zaliveni u vodljivu masu pri temperaturi 150°C i tlaku 29 MPa bara uređajem SimpliMet 1000 (slika 45). Faze postupka su predgrijavanje mase, taljenje mase, pri maksimalnoj temperaturi u trajanju 2,5 min, te hlađenje. Nakon vađenja uzorka iz komore ugravirane su oznake uzorka.



Slika 45. Uređaj za zalijevanje uzoraka SimpliMet 1000

Brušenje i poliranje uzoraka provedeno je na uređaju Vector LC proizvođača Buehler (slika 46). Brušenje je provedeno korištenjem brusnih papira gradacija 120, 240, 400, 600 i 1000, u trajanju od 2,5 min primjenom sile 10 N pri brzini okretaja od 120 °/min uz hlađenje vodom. Na istom uređaju provedeno je poliranje na platnu odnosno filcu uz korištenje vodene otopine Al₂O₃ granulacije 3 μm u trajanju od 3 minute pod opterećenjem od 10 N pri brzini okretanja od 120 °/min.



Slika 46. Uređaj za brušenje i poliranje Vector LC

Po završetku poliranja, uzorci su isprani vodom i odmašćeni u etanolu, nakon čega je za mikrostrukturnu analizu provedeno nagrizanje uzoraka korištenjem sljedećih otopina:

- a) POLTON-ova otopina za analizu makrostrukture (60 ml HCl + 30 ml HNO₃ + 5 ml HF + 5 ml H₂O),
- b) Keller-ova otopina za analizu mikrostrukture (2,5 ml HNO₃ + 1,5 ml HCl + 1,0 ml HF).

Kemijsko nagrizanje uzoraka provedeno je uranjanjem pripremljene površine uzorka u sredstvo za nagrizanje (POLTON-ova i KELLER-ova otopina), u trajanju 5-10 s ovisno o stanju površine uzorka.

3.6.2. Mikrostrukturna ispitivanja

Pripremljeni uzorci metalografski su analizirani na svjetlosnom mikroskopu Olympus GX51 opremljenom digitalnom kamerom Olympus DP70 i programskim paketom Analysis Materials Lab Olympus za obradu slike, prikazanim na slici 47. Svrha metalografskih ispitivanja bila je analiza makrostrukture, mikrostrukture te mjerenje udaljenosti među dendritnim granama SDAS (engl. *Secondary Dendrite Arm Spacing*). Pri određivanju SDAS brojani su dendriti na strani s većim brojem sekundarnih grana, uzimanjem cijele duljine primarne grane. SDAS je zatim izračunat prema formuli:

$$SDAS = \frac{L}{N-1} \quad (26)$$

gdje je L duljina, a N broj sekundarnih grana.



Slika 47. Svjetlosni mikroskop Olympus GX51

3.7. Ispitivanja mehaničkih svojstava

Mehanička svojstva uzoraka ispitivana su statičkim vlačnim pokusom te mjerenjem mikrotvrdoće. Uzorci zateznih stezaljki ispitivani su na kidalici u tvrtki Dalekovod d.o.o., bez prethodne pripreme. Statički vlačni pokus uzoraka ASTM proba proveden je na ZWICK kidalici (slika 48) Laboratorija za obradu kovina deformiranjem Zavoda za mehaničku metalurgiju Metalurškog fakulteta Sveučilišta u Zagrebu uz kontinuirano vlačno opterećenje uzoraka do loma pri sobnoj temperaturi, u skladu s normom EN 10002-1. Za vrijeme ispitivanja kontinuirano je mjerena sila i produljenje ispitivanog uzorka, a pisacem se grafički registrirao dijagram sila - produljenje. Ispitivanja su provedena pri konstantnoj brzini razvlačenja od 5 mm/min, na odljencima bez prethodne strojne obrade te na uzorcima ASTM probe (tablica 4). Izmjerene su vrijednosti sile loma F , promjene duljine uzorka ΔL i suženja poprečnog presjeka ΔS pomoću kojih su dobivene vrijednosti vlačne čvrstoće R_m , istezanja A i kontrakcije Z . Uzorci su bili dužine 100 mm i promjera $\varnothing 6$ mm, s ispitnim dijelom epruvete dužine 60 mm sukladno normi EN 10002-1.

Tablica 4. Oznake uzoraka za mehanička ispitivanja

Uzorak	Vrijeme	Lonac			
		1	2	3	4
Odljevak	10	11O	21O	31O	41O
	40	12O	22O	32O	42O
	80	13O	23O	33O	43O
ASTMA	10	11D	21D	31D	41D
	40	12D	22D	32D	42D
	80	13D	23D	33D	43D

Prvi broj oznake predstavlja lonac iz kojeg ee uzorak uzima. Drugi broj oznake predstavlja vrijeme u kojem je uzorak uziman nakon obrade taline, pri čemu broj 1 naznačava 10 minuta, broj 2 40 minuta te broj 3 80 minuta nakon obrade taline. Slovo u oznaci predstavlja tip uzorka, pri čemu O označava odljevak, a D ASTM probu.



Slika 48. Kidalica proizvođača ZWICK

Ispitivanje mikrotvrdoće provedeno je u Laboratoriju za željezo, čelik i ljevarstvo Zavoda za procesnu metalurgiju na mikrotvrdomjeru Leica VMHT proizvođača Olympus (slika 49). Mjerenje mikrotvrdoće provedeno je Vickersovom metodom s ciljem određivanja tvrdoće pojedinih mikrostrukturnih faza. Kao utiskivač koristi se četverostrana istostranična dijamantna piramida s vršnim kutem 136° koja u uzorak prodire silom opterećenja od 0,98 N, nakon čega se mjerenjem dijagonala utisnute piramide automatski izračunavaju vrijednosti mikrotvrdoće.



Slika 50. Mikrotvrdomjer Leica VMHR [43]

4. REZULTATI I DISKUSIJA

4.1. Rezultati analize kemijskog sastava

U tablici 5 nalaze se rezultati analize kemijskog sastava uzoraka uzetih iz peći za taljenje.

Tablica 5. Analiza kemijskog sastava uzoraka iz peći za taljenje

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

Tablica 5 prikazuje rezultate analize kemijskog sastava u peći za taljenje za sva 4 lonca. Vidljivo je da je najviši udio Si u loncu 4 i iznosi 11,1 mas.%, dok je najniži u loncu 2 gdje iznosi 10,3 mas.%. U loncu 3 izmjeren je najviši udio Fe od 0,138 mas.%, a u loncu 4 je on najniži i iznosi 0,116 mas.%. Najveći udio Mn izmjeren je u uzorku iz lonca 3 gdje iznosi 0,247 mas.%, dok je najniži udio Mn od 0,038 mas.% u loncu 4. Maksimalni udio Mg izmjeren je u loncu 4 te iznosi 0,024 mas.%, dok je udio Ti viši u loncima 1 i 3 (0,124 mas.% te 0,107 mas.%) uslijed dodatka cjepiva TiB i Nucleant 100SP. Na temelju dobivenih rezultata, može se očekivati da će mikrostruktura biti povoljnija u loncima 1 i 2 u smislu modificiranog eutektika i sitnozrnate mikrostrukture. U tablici 6 prikazani su rezultati analize kemijskog sastava uzoraka uzetih iz peći za održavanje temperature uspoređeni s kemijskim sastavom propisanim normom EN AC 44100 za leguru AlSi12.

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

Uzorak	Element, mas.%									
	Al	Si	Fe	Cu	Mn	Mg	Ni	Ti	Na	Sr
11	87,3	12,180	0,116	0,0039	0,204	0,0041	0,0024	0,084	0,0120	0,0001
12	87,4	12,140	0,115	0,0035	0,202	0,0031	0,0024	0,085	0,0098	0,0001
13	87,8	11,750	0,109	0,0033	0,196	0,0021	0,0022	0,087	0,0130	0,0001
21	87,4	12,110	0,112	0,0016	0,198	0,0049	0,0021	0,059	0,0140	0,0001
22	87,4	12,120	0,113	0,0018	0,200	0,0039	0,0021	0,060	0,0130	0,0001
23	87,3	12,220	0,114	0,0018	0,200	0,0030	0,0022	0,059	0,0110	0,0001
31	87,3	12,200	0,117	0,0016	0,201	0,0057	0,0033	0,081	0,0040	0,0018
32	87,4	12,180	0,118	0,0015	0,203	0,0054	0,0034	0,081	0,0002	0,0011
33	87,4	12,110	0,118	0,0015	0,203	0,0052	0,0035	0,081	0,0002	0,0007
41	87,4	12,190	0,112	0,0016	0,180	0,0054	0,0024	0,056	0,0003	0,0069
42	87,5	12,120	0,113	0,0015	0,182	0,0055	0,0025	0,056	0,0002	0,0056
43	87,3	12,250	0,113	0,0015	0,182	0,0053	0,0024	0,057	0,0002	0,0034
EN AC 44100	ostatak	10,35-13,5	≤0,55	≤0,10	≤0,55	≤0,10	≤0,10	≤0,15	-	-

Iz tablice 6 vidljivo je da kemijski sastav sva 4 lonca odgovara sastavu propisanom normom EN AC 44100. Udio Si ne varira značajno između sva 4 lonca, od najnižih 11,75 mas.% u loncu 1 do najviših 12,25 mas.% u loncu 4. Najniži udio Fe je u loncu 1 gdje iznosi 0,109 mas.%, dok je najviši u loncu 3 gdje je izmjereno 0,118 mas.% Fe. Najniži izmjereni udio Mn je u loncu 4 (0,180 mas.%). Najviši udio Ni izmjereno je u loncu 3 i iznosi 0,0035 mas.%, dok je najniži u loncu 2 od 0,0021 mas.%. Udio Ti viši je u loncima 1 (0,087 mas.%) i 3 (0,081 mas.%) uslijed dodatka cjepiva TiB i Nucleant 100SP. Viši maseni udio Na u loncima 1 (0,0130 mas.%) i 2 (0,0140 mas.%) u odnosu na lonce 3 i 4 posljedica je uporabe sredstva za modifikaciju na bazi Na (Navac), a budući da je minimalni dodatak Na za modifikaciju 0,005 do 0,02 mas.%, očekuje se potpuno modificirana mikrostruktura. Promjene u udjelu Na posljedica su smanjenja učinka modifikatora s vremenom. Anomalija u loncu 1 za uzorak 12 posljedica je uzimanja uzorka prije dodatka Na nakon 40 minuta. Viši udio Sr u loncima 3 (0,0018 mas.%) i 4 (0,0069 mas.%) posljedica je korištenja sredstva za modifikaciju na bazi Sr (AlSr10), a budući da je minimalni dodatak Sr za modifikaciju 0,008 do 0,04 mas.%, očekuje se nepotpuno modificirana struktura. Promjene u udjelu Sr posljedica su smanjenja učinka modifikatora s vremenom.

4.2. Rezultati određivanja gustoće

U tablici 7 prikazani su rezultati određivanja gustoće u odnosu na vrijeme lijevanja.

Tablica 7. Rezultati određivanja gustoće u odnosu na vrijeme lijevanja

Uzorak	Gustoća legure u vakuumu [g/cm ³]	Gustoća legure na zraku [g/cm ³]	Indeks napljinjenosti [%]
11	2,24	2,41	7,31
12	2,31	2,51	8,12
13	2,08	2,26	8,17
21	2,04	2,25	9,29
22	2,03	2,25	9,70
23	2,07	2,27	8,58
31	2,14	2,29	6,84
32	2,21	2,29	3,41
33	2,23	2,29	2,62
41	2,05	2,27	9,63
42	2,09	2,29	8,62
43	2,16	2,27	5,04

Gustoća legure koja je skrućivala u vakuumu niža je za sva četiri lonca u odnosu na gustoću legure koja je skrućivala na zraku. Najviša izmjerena gustoća legure koja je skrućivala u vakuumu je 2,24 g/cm³ u loncu 1, dok je najniža u loncu 2 (2,03 g/cm³). Najniža vrijednost gustoće legure koja je skrućivala na zraku je izmjerena u loncu 2 (2,25 g/cm³), dok je najviša izmjerena za lonac 1 i iznosi 2,51 g/cm³. U odnosu na vrijeme lijevanja, gustoća uzoraka u vakuumu u pravilu raste. Kod uzoraka legure skrućivane na zraku nije moguće primijetiti trend rasta ili pada vrijednosti gustoće u ovisnosti od vremena početka lijevanja.

Najviši indeks napljinjenosti izmjeren je u loncu 2 (9,7%), u kojem je tehnološka obrada provedena cjepivom AlTi5B1, a modifikacija dodatkom sredstva na bazi Na. Najniži indeks napljinjenosti izmjeren je za lonac 3 (2,62%), u kojem je tehnološka obrada provedena cjepivom TiB i Nucleant 100SP, a modifikacija dodatkom sredstva na bazi Sr. Indeks napljinjenosti u pravilu opada u odnosu na vrijeme lijevanja. Budući da su indeksi napljinjenosti taline u sva četiri lonca iznad 3%, u odljevcima se očekuje visok udio plinske poroznosti. Rezultati ukazuju da mjere otplinjavanja propuhivanjem plinom i dodatak kemijskog modifikatora nisu dovoljni za dobivanje ispravnih odljevaka.

4.3. Rezultati jednostavne toplinske analize

Provođenjem jednostavne toplinske analize zatezne stezaljke dobivene su krivulje hlađenja tijekom skrućivanja odljevaka zateznih stezaljki za svaki lonac. Naknadnom analizom dobivenih krivulja određene su karakteristične temperature faznih transformacija, precipitacija i rekalescencije te vremenski i temperaturni intervali skrućivanja. U tablici 8 prikazani su rezultati jednostavne toplinske analize odljevaka zatezne stezaljke.

Tablica 8. Rezultati toplinske analize za odljevke zatezne stezaljke

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

Iz rezultata prikazanih u tablici 8 vidljivo je da je znatno uži interval skrućivanja eutektika ΔT_E postignut u loncima 1 i 2, odnosno kod talina modificiranih sredstvom na bazi Na, a kod talina modificiranih stroncijem (lonac 3 i 4) vidljiv je proširen temperaturni interval skrućivanja ΔT_{L-S} . Najviša likvidus temperatura T_L zabilježena je u loncu 3 te iznosi 598,57 °C, dok je najniža zabilježena u loncu 4 i iznosi 576,82 °C. Najkraći vremenski interval skrućivanja Δt_{L-S} zabilježen je u loncu 1 (23,50 s), dok je za lonce 2 i 3 najduži (35,00 s).

4.4. Rezultati Thermo-Calc analize

Rezultati ravnotežnog slijeda skrućivanja talina modificiranih Na (lonac 1 i 2) dobiveni pomoću programskog paketa Thermo-Calc prikazani su u tablici 9.

Tablica 9. Reakcije ravnotežnog skrućivanja za taline modificirane Na

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

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

Prema rezultatima u tablici 9, u loncu 1 skrućivanje započinje pri 630 °C skrućivanjem AlSi_3Ti_2 iz taline, a završava pri 576,58 °C skrućivanjem AlSi_7Ti_4 i transformacijom dendrita α -Al. Skrućivanje u loncu dva započinje pri 611,98 °C izdvajanjem niskotemperaturnog NaSi, a završava pri 576,60 °C prelaskom AlSi_3Ti_2 u AlSi_7Ti_4 .

Rezultati ravnotežnog slijeda skrućivanja talina modificiranih stroncijem (lonac 3 i 4) dobiveni pomoću programskog paketa Thermo-Calc prikazani su u tablici 10.

Tablica 10. Reakcije ravnotežnog skrućivanja za taline modificirane stroncijem

Lonac	Temperatura [°C]	Reakcija
3	630,00*	$\text{L} \rightarrow \text{L} + \text{NaSi (HT)} + \text{AlSi}_3\text{Ti}_2$
	611,98*	$\text{L} + \text{NaSi (HT)} \rightarrow \text{L} + \text{NaSi (LT)}$
	579,56	$\text{L} + \text{AlSi}_3\text{Ti}_2 \rightarrow \text{L} + \alpha\text{-Al}$
	576,59	$\text{L} + \text{AlSi}_3\text{Ti}_2 \rightarrow \text{L} + \alpha\text{-Al} + \text{AlSi}_7\text{Ti}_4$
	576,14*	$\text{L} + \text{NaSi (HT)} + \text{AlSi}_7\text{Ti}_4 \rightarrow \text{L} + \alpha\text{-Al} + \beta\text{-Si}$
	575,47*	$\text{L} + \text{NaSi (HT)} + \text{AlSi}_7\text{Ti}_4 \rightarrow \text{L} + \alpha\text{-Al} + \beta\text{-Si} + \text{AlSi}_3\text{Ti}_2$
	574,73	$\text{L} + \text{NaSi (HT)} \rightarrow \text{L} + \alpha\text{-Al} + \beta\text{-Si} + \text{AlSi}_3\text{Ti}_2 + \text{Al}_{12}(\text{Fe}, \text{Mn})_3\text{Si}_2$
	480,00	$\alpha\text{-Al} + \text{Al}_{12}(\text{Fe}, \text{Mn})_3\text{Si}_2 \rightarrow (\alpha\text{-Al} + \beta\text{-Si}) + \text{Al}_8\text{Fe}_2\text{Si}$
4	611,98*	$\text{L} + \text{NaSi (HT)} \rightarrow \text{L} + \text{NaSi (LT)}$
	596,85*	$\text{L} \rightarrow \text{L} + \text{NaSi (HT)} + \text{AlSi}_3\text{Ti}_2$
	576,85	$\text{L} + \text{AlSi}_3\text{Ti}_2 \rightarrow \text{L} + \alpha\text{-Al}$
	576,63	$\text{L} + \text{AlSi}_3\text{Ti}_2 \rightarrow \text{L} + \alpha\text{-Al} + \text{AlSi}_7\text{Ti}_4$
	575,52*	$\text{L} + \text{NaSi (HT)} + \text{AlSi}_7\text{Ti}_4 \rightarrow \text{L} + \alpha\text{-Al} + \beta\text{-Si} + \text{AlSi}_3\text{Ti}_2$
	574,51*	$\text{L} + \text{NaSi (HT)} \rightarrow \text{L} + \alpha\text{-Al} + \beta\text{-Si} + \text{AlSi}_3\text{Ti}_2 + \text{Al}_{12}(\text{Fe}, \text{Mn})_3\text{Si}_2$
	486,85	$\alpha\text{-Al} + \text{Al}_{12}(\text{Fe}, \text{Mn})_3\text{Si}_2 \rightarrow (\alpha\text{-Al} + \beta\text{-Si}) + \text{Al}_8\text{Fe}_2\text{Si}$
	331,36	$\alpha\text{-Al} + \text{AlSi}_3\text{Ti}_2 \rightarrow \text{Al}_3\text{Ti}$

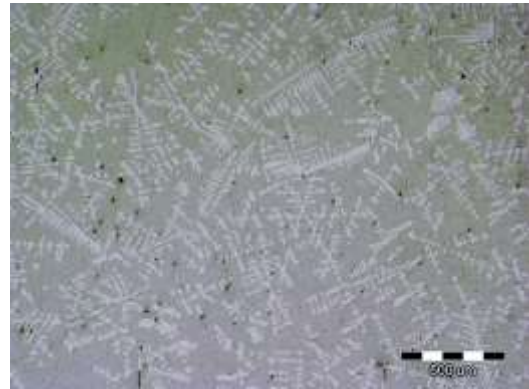
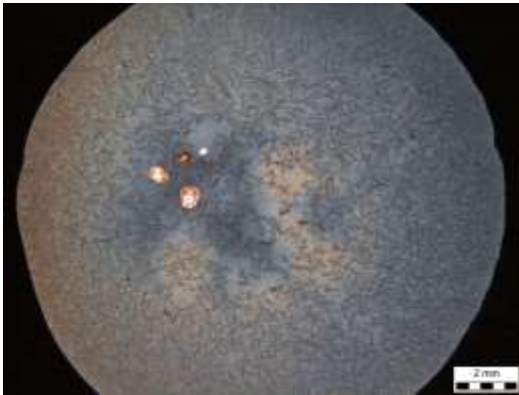
Skrućivanje u loncu 3 prema rezultatima navedenim u tablici 10 započinje pri temperaturi od 630,00 °C skrućivanjem AlSi_3Ti_2 i visokotemperaturnog NaSi. Koji zatim prelazi u niskotemperaturni NaSi pri 611,98 °C. Pri 579,56 °C započinje transformacija dendritne mreže α -Al, a pri 576,14 °C započinje skrućivanje eutektika. Faza $\text{Al}_{12}(\text{Fe}, \text{Mn})_3\text{Si}_2$ skrućuje pri 574,73 °C, a slijed skrućivanja završava pri 480,00 izdvajanjem faze $\text{Al}_8\text{Fe}_2\text{Si}$.

Skrućivanje u loncu 4 započinje prelaskom visokotemperaturnog NaSi u niskotemperaturni oblik pri 611,98 °C, dok pri 596,85 °C skrućuje AlSi_3Ti_2 . Pri 576,85 °C započinje transformacija dendritne mreže α -Al. Skrućivanje eutektika započinje pri 575,52 °C, dok se faza $\text{Al}_{12}(\text{Fe}, \text{Mn})_3\text{Si}_2$ skrućuje pri 574,51 °C i pri 486,85 °C prelazi u $\text{Al}_8\text{Fe}_2\text{Si}$. Slijed skrućivanja završava pri 331,36 °C precipitacijom Al_3Ti .

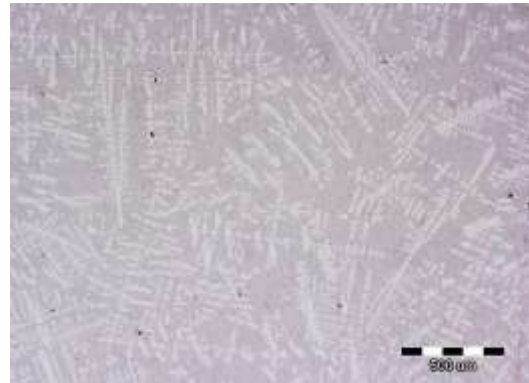
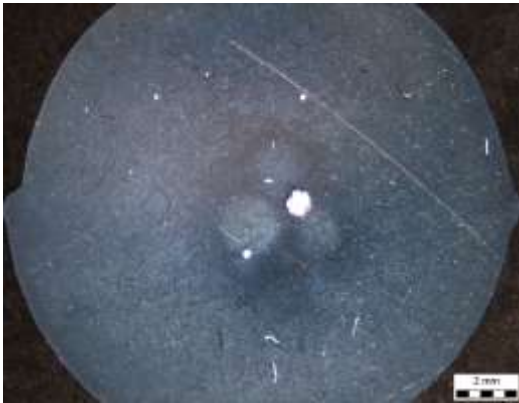
4.5. Rezultati metalografske analize

Metalografska analiza provedena je na uzorcima ASTM Δ probe. S obzirom na rezultate kemijske analize i rezultate proračuna slijeda skrućivanja pomoću programskog paketa Thermo-Calc očekuje se razvoj dendritne mreže α -Al, eutektika (α -Al + β -Si) te faza

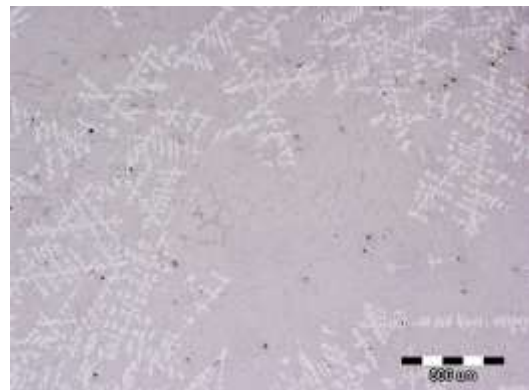
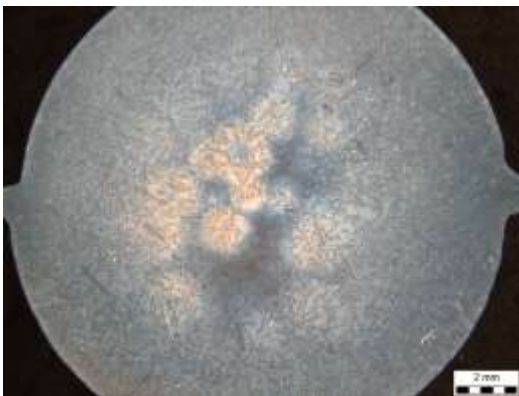
na bazi Fe ($\text{Al}_{15}(\text{Fe,Mn})_3\text{Si}_2$, $\text{Al}_8\text{Fe}_2\text{Si}$). Slikom 50 prikazana je makrostruktura pod povećanjem 9x te mikrostruktura pod povećanjem 50x uzoraka ASTM Δ probe lonca 1.



11 D



12 D

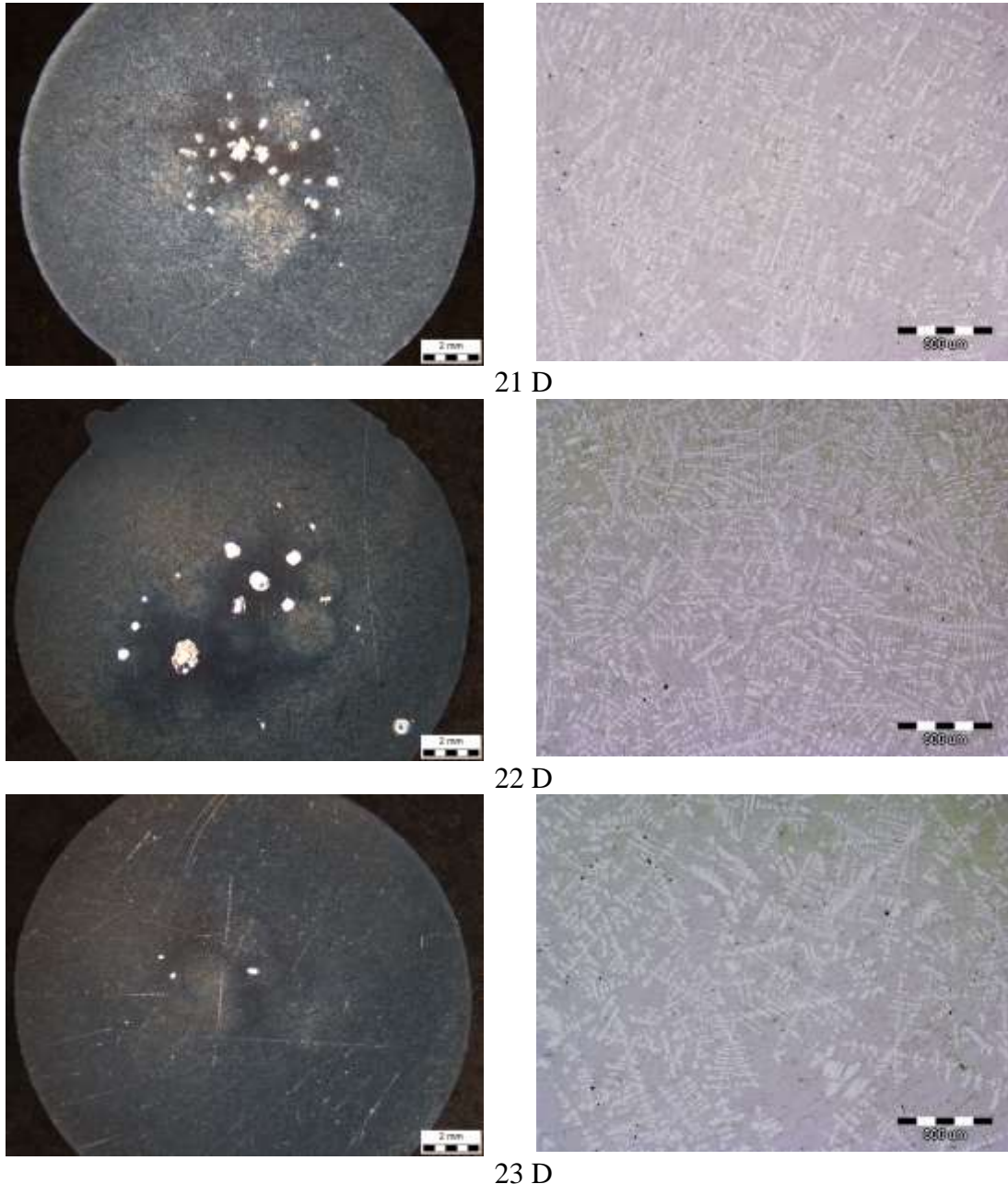


13 D

Slika 50. Makro- i mikrostruktura ASTM Δ probe lonca 1

U makrostrukturni uzoraka 11 D i 12 D uočavaju se plinske poroznosti, dok kod uzorka 13 D istih nema. Mikrostruktura uzoraka 11 D, 12 D i 13 D za lonac 1 sastoji se od dendritne mreže α -Al te eutektika (α -Al + β -Si) potpuno modificirane morfologije.

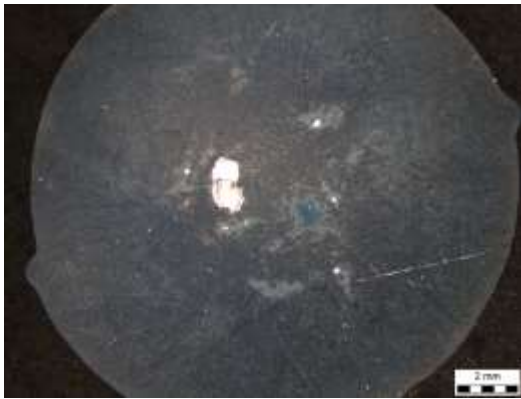
Slikom 51 prikazana je makrostruktura pod povećanjem 9x te mikrostruktura pod povećanjem 50x uzoraka ASTM Δ probe lonca 2.



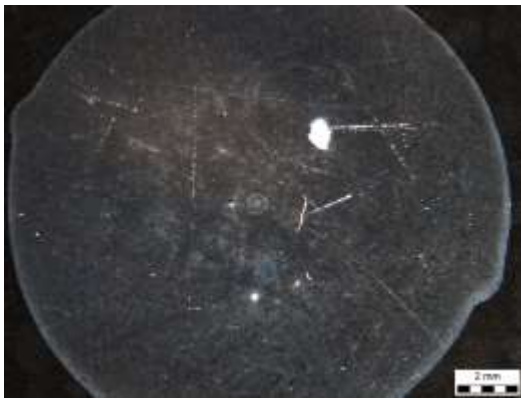
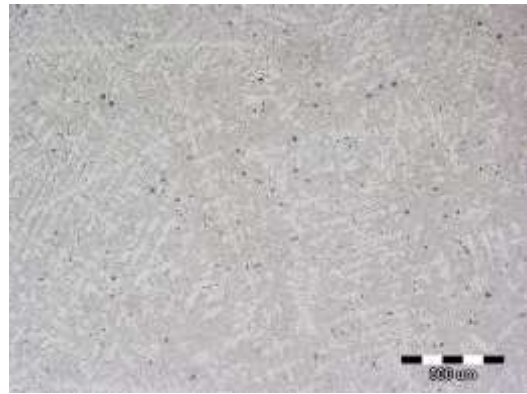
Slika 51. Makro- i mikrostruktura ASTM Δ probe lonca 2

U makrostrukturni svih triju uzoraka uočavaju se plinske poroznosti. Mikrostruktura uzoraka 21 D, 22 D i 23 D za lonac 2 sastoji se od dendritne mreže α -Al te eutektika (α -Al + β -Si) potpuno modificirane morfologije.

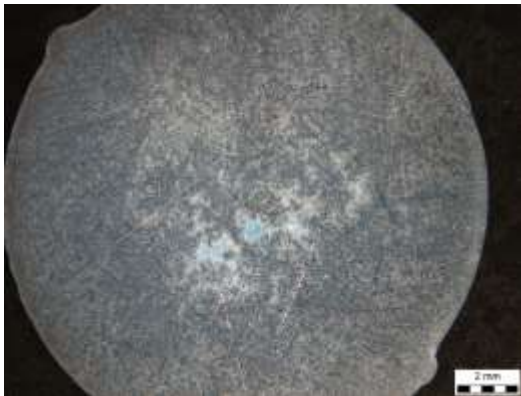
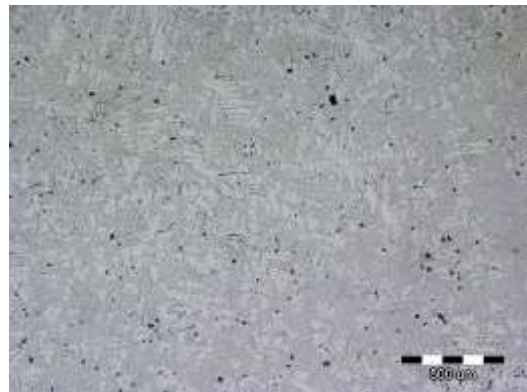
Slikom 52 prikazana je makrostruktura pod povećanjem 9x te mikrostruktura pod povećanjem 50x uzoraka ASTM Δ probe lonca 3.



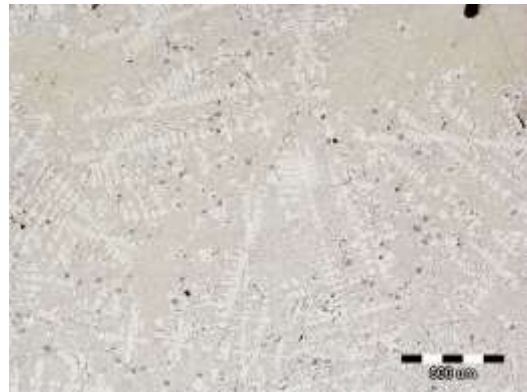
31 D



32 D



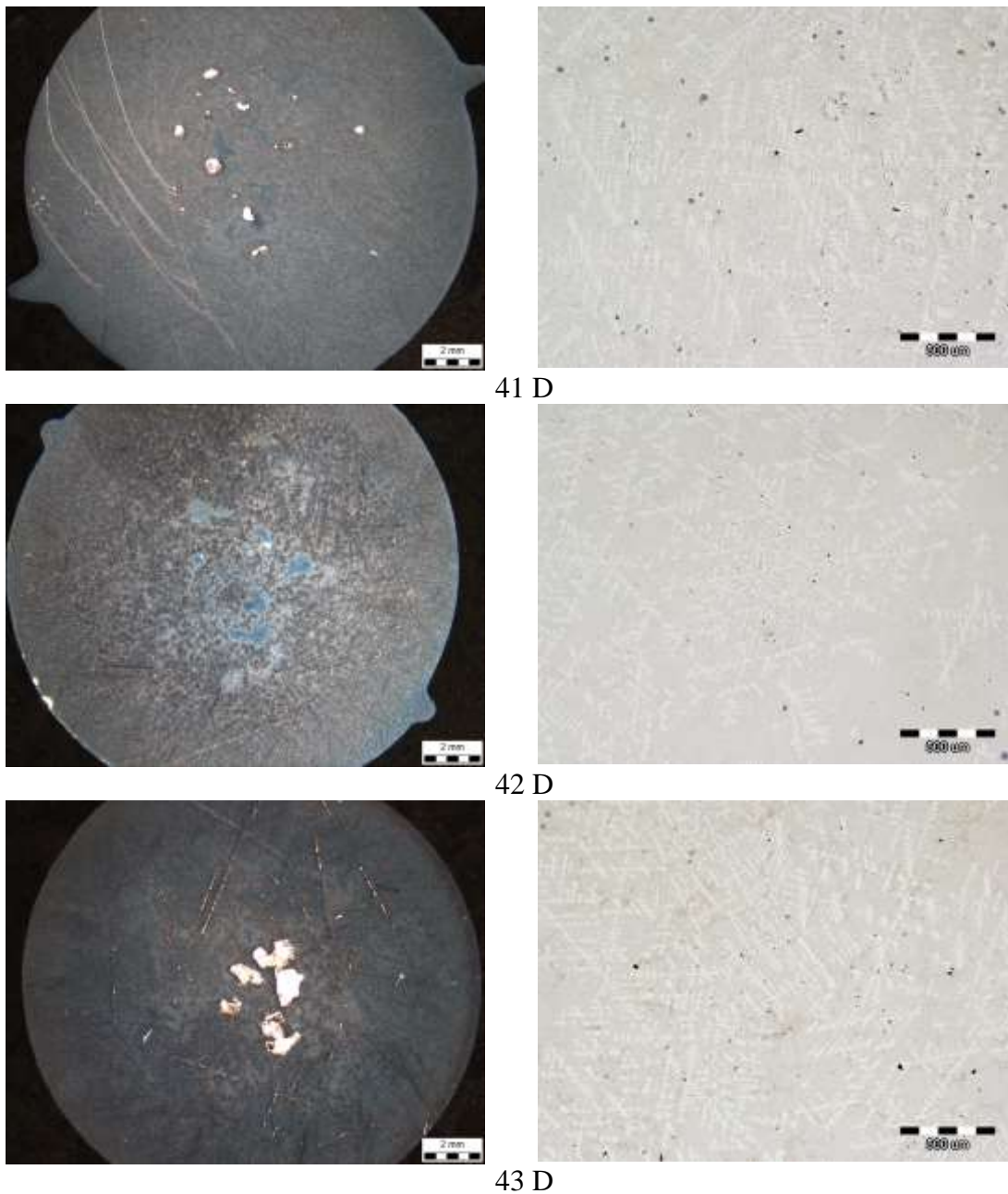
33 D



Slika 52. Makro- i mikrostruktura ASTM Δ probe lonca 3

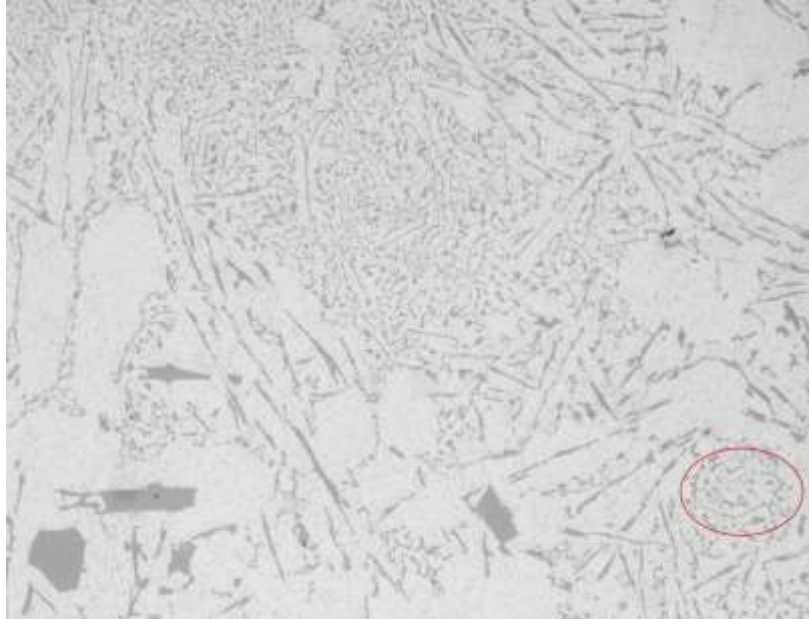
U makrostrukturi uzoraka 31 D i 32 D uočavaju se plinske poroznosti, dok kod uzorka 33 D istih nema. Mikrostruktura uzoraka 31 D, 32 D i 33 D za lonac 3 sastoji se od dendritne mreže α -Al, podmodificiranog eutektika (α -Al + β -Si) te primarnog β -Si pločaste morfologije. Podmodificirani eutektik (α -Al + β -Si) je posljedica nedovoljnog dodatka Sr za učinkovitu modifikaciju.

Slikom 53 prikazana je makrostruktura pod povećanjem 9x te mikrostruktura pod povećanjem 50x uzoraka ASTM Δ probe lonca 4.

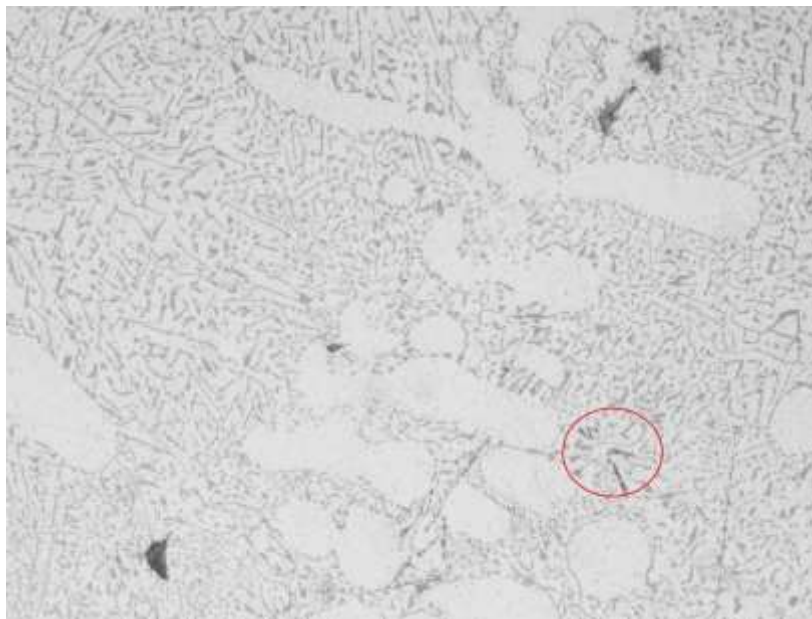


Slika 53. Makro- i mikrostruktura ASTM Δ probe lonca 4

U makrostrukturi uzoraka 41 D i 43 D uočavaju se plinske poroznosti, dok se kod uzorka 42 D ne uočavaju. Mikrostruktura uzoraka 41 D, 42 D i 43 D za lonac 4 sastoji se od dendritne mreže α -Al, podmodificiranog eutektika (α -Al + β -Si) te primarnog β -Si pločaste morfologije. Podmodificirani eutektik (α -Al + β -Si) je posljedica nedovoljnog dodatka Sr za učinkovitu modifikaciju.



a)



b)

Slika 54. Mikrostruktura uzoraka ASTM Δ proba pri povećanju 500x:

a) 31 D

b) 41 D

Na slici 54 prikazani su intermetalni uključci uočeni u blizini modificiranog eutektika (α -Al + β -Si), a na temelju morfologije pretpostavlja se kako se radi o intermetalnim spojevima na bazi Fe u obliku kineskog pisma $Al_{15}(Fe,Mn)_3Si_2$.

U tablici 11 prikazani su rezultati mjerenja udaljenosti između sekundarnih dendritnih grana SDAS za ASTM Δ probe.

Tablica 11. Rezultati mjerenja SDAS za ASTM Δ probe

Lonac	Uzorak	SDAS [μm]
1	11	22,97
	12	19,72
	13	16,53
2	21	14,74
	22	14,71
	23	23,61
3	31	21,92
	32	18,46
	33	33,74
4	41	19,52
	42	23,79
	43	24,73

Iz tablice 11 primjećujemo da se SDAS uzoraka iz lonca 1 smanjuje s protokom vremena, dok se 2 i 4 povećava. Najveće odstupanje je kod uzorka 33 lonca 3 gdje SDAS iznosi 33,74 μm , a uzrok tome može biti ljudska greška pri mjerenju.

4.6. Rezultati mehaničkih ispitivanja

U tablici 12 prikazani su rezultati mehaničkih ispitivanja na odljevcima zatezne stezaljke.

Tablica 12. Rezultati vlačne čvrstoće odljevaka zatezne stezaljke

Lonac	Uzorak	R _m [MPa]
1	11 O	154,36
	12 O	142,5
	13 O	148,37
2	21 O	145,57
	22 O	147,73
	23 O	146,17
3	31 O	79,6
	32 O	86,27
	33 O	83,07
4	41 O	133,07
	42 O	93,1
	43 O	87,9

Iz tablice 12 vidljivo je da najvišu čvrstoću ima uzorak 11 O lonca 1 uzet 10 minuta nakon početka lijevanja (154,36 MPa), dok najmanju čvrstoću ima uzorak 31 O lonca 3 uzet 10 minuta nakon početka lijevanja (79,6 MPa). Pad vrijednosti čvrstoće povezuje se s

nedovoljnim djelovanjem modifikatora uslijed kojeg se izlučuje nemodificirani ili djelomično modificirani eutektički Si (α -Al + β -Si) te primarni β -Si.

U tablici 13 prikazani su rezultati mehaničkih ispitivanja na uzorcima ASTM Δ proba.

Tablica 13. Rezultati vlačne čvrstoće odljevaka ASTM Δ proba

Lonac	Uzorak	R _m [MPa]
1	11 D	185,15
	12 D	166,55
	13 D	153,47
2	21 D	214,16
	22 D	196,78
	23 D	225,20
3	31 D	146,72
	32 D*	-
	33 D*	-
4	41 D	180,13
	42 D	146,06
	43 D*	-

*nema mjerenja zbog pucanja epruvete izvan mjernog područja

Iz tablice 13 vidljivo je da najvišu čvrstoću ima uzorak 23 D lonca 2 uzet 80 minuta nakon početka lijevanja (225,20 MPa), dok najmanju izmjerenu čvrstoću ima uzorak 42 D lonca 4 uzet 40 minuta nakon početka lijevanja (146,06 MPa). Za uzorke 32 D, 33 D i 43 D nije bilo moguće obaviti mjerenje jer su epruvete zbog plinske poroznosti pukle izvan mjernog područja. Kod uzorka 22 D primijećena je plinska poroznost u ispitnom dijelu. Na slici 55 prikazani su odljevci nakon kidanja. Slika 56 prikazuje odljevak zatezne stezaljke nakon provedenog vlačnog pokusa.



a)



b)



c)



d)

Slika 55. Odljevci zatezne stezaljke od različito obrađenih talina nakon vlačnog pokusa:

- a) lonac 1
- b) lonac 2
- c) lonac 3
- d) lonac 4

Mjerenjem mikrotvrdoće uzoraka ASTM Δ probe Vickersovom metodom dobivene su vrijednosti tvrdoće faza unutar uzoraka eutektičkog sastava, koji su prikazani tablicom 14.

Tablica 14. Rezultati mjerenja mikrotvrdoće odljevaka ASTM Δ proba

Uzorak	Mikrotvrdoća. HV	
	α -Al	α -Al + β -Si
11	69,57	73,30
12	72,07	79,10
21	71,87	78,15
23	63,53	71,20
31	63,97	68,43
33	61,37	74,90
42	68,07	74,08
43	61,30	64,48

Iz tablice 14 vidljivo je da najniže vrijednosti tvrdoće α -Al imaju uzorci 43 i 33 (61,3 HV i 61,37 HV), a najvišu vrijednost tvrdoće α -Al ima uzorak 12 (72,07 HV), što se povezuje sa sitnozrnatom strukturom. Najnižu vrijednost tvrdoće eutektika (α -Al + β -Si) ima uzorak 43 (64,48 HV), a najvišu vrijednost tvrdoće eutektika (α -Al + β -Si) ima uzorak 12 (79,1 HV).

Iz svih navedenih rezultata vidljivo je da svojstva legura ovise o počeku koji uzrokuje slabljenje učinka modifikatora i pad vrijednosti mehaničkih svojstava. Lošija svojstva uzoraka iz lonaca 3 i 4 da modifikacija eutektika α -Al + β -Si nije bila učinkovita ni stabilna zbog nedovoljnog dodatka predlegure AlSr10.

5. ZAKLJUČAK

Talina ispitane AlSi12 legure pripravljena je u skladu sa zahtjevima norme za EN AC 44100. Udio Fe je nizak, što ne jamči da se neće izdvajati intermetalne faze Fe.

Vrijednost indeksa napljinjenosti taline je za sva 4 lonca veći od 3%, što je rezultiralo pojavom plinske poroznosti u svim odljevcima.

U rezultatima jednostavne toplinske analize vidljiv je znatno uži interval skrućivanja eutektika (α -Al + β -Si) u loncima 1 i 2, odnosno kod talina modificiranih sredstvom na bazi Na, dok je kod talina modificiranih Sr (lonac 3 i 4) temperaturni interval skrućivanja proširen. Najviša likvidus temperatura T_L zabilježena je u loncu 3 te iznosi 598,57 °C, dok je najniža zabilježena u loncu 4 i iznosi 576,82 °C.

Metalografska analiza makrostrukture i mikrostrukture uzoraka ASTM Δ ukazuje na plinske poroznosti kao rezultat visokog indeksa napljinjenosti talina. Mikrostruktura uzoraka modificiranih dodatkom Na (lonci 1 i 2) sastoji se od dendritne mreže α -Al i potpuno modificiranog eutektika (α -Al + β -Si), dok se mikrostruktura uzoraka talina modificiranih stroncijem (lonci 3 i 4) sastoji od dendritne mreže α -Al, podmodificiranog i djelomično modificiranog eutektika (α -Al + β -Si) te primarnog β -Si pločaste morfologije.

Vrijednosti SDAS uzoraka iz lonca 1 smanjuju se s počekom (ba 80 minuta), dok se u loncima 2 i 4 vrijednost SDAS s počekom povećava.

Izmjerene vrijednosti vlačne čvrstoće više su za taline modificirane Na te se primjećuje trend opadanja čvrstoće s vremenom uzorkovanja. Niske vrijednosti vlačne čvrstoće kao i nemogućnost mjerenja zbog pucanja epruveta izvan mjernog područja za uzorke talina modificiranih Sr ukazuju na nepotpunu modifikaciju eutektika (α -Al + β -Si).

Rezultati mjerenja tvrdoće pokazuju višu tvrdoću α -Al uzoraka talina modificiranih Na, dok je tvrdoća α -Al u talinama modificiranim Sr nešto niža, što se povezuje s vrijednostima SDAS i sitnozrnatom strukturom. Tvrdoća eutektika (α -Al + β -Si) najniža je za uzorak 43 modificiran Sr, a najviša za uzorak 12 modificiran Na.

Zbog nedovoljnog dodatka predlegure AlSr10 modifikacija oblika izlučenog eutektika (α -Al + β -Si) nije bila kontrolirana, učinkovita ni stabilna. Kod talina modificiranih Na vidljivo je smanjenje djelotvornosti modifikatora uslijed počeka, što se sprječava ponovnim dodatkom modifikatora nakon određenih vremenskih perioda.

Najbolji rezultati metalografskih i mehaničkih ispitivanja dobiveni su za lonce 1 i 2, dok neke od uzoraka iz lonaca 3 i 4 nije bilo moguće provesti sva ispitivanja uslijed pucanja epruvete izvan mjernog područja. Sva provedena ispitivanja ukazuju da svojstva legura ovise o vremenu lijevanja, odnosno počeku koji uzrokuje slabljenje učinka modifikatora i pad vrijednosti mehaničkih svojstava.

6. LITERATURA

- [1] <http://www.rsc.org/periodic-table/element/13/aluminium> (26.8.2019.)
- [2] S. O. Kasap, Principles of Electrical Engineering Materials and Devices, McGraw-Hill, Boston, 2000.
- [3] J. G. Kaufman, Aluminum Alloy Castings, Properties, Processes and Applications, ASM International, Materials Park, Ohio, 2005.
- [4] ASM Metals Handbook, Casting, Volume 15, ASM International Metals Handbook, Ohio, 1988.
- [5] <https://www.esabna.com/us/en/education/blog/understanding-the-aluminum-alloy-designation-system.cfm> (26.8.2019)
- [6] <https://www.european-aluminium.eu/media/1533/aam-materials-3-designation-system.pdf> (26.8.2019.)
- [7] L. Bäckerud, G. Chai, J. Tamminen, Solidification Characteristics of Aluminium Alloys, Volume 2, Foundry Alloys, AFS/SKANALUMINIUM, Department of Structural Chemistry – Arrhenius laboratory, University of Stockholm, 1990.
- [8] ASM Specialty Handbook, Molten Aluminum Processing and Casting, Aluminum and Aluminum Alloys, ur. J. R. Davis, ASM International, Ohio, 2002.
- [9] R. S. Rana et al, Reviews on the Influences of Alloying elements on the Microstructure and Mechanical Properties of Aluminum Alloys and Aluminum Alloy Composites, International Journal of Scientific and Research Publications, Volume 2, Issue 6, June 2012
- [10] S. Hedge, K. N. Prabhu, Modification of Eutectic Silicon in Al-Si Alloys, J Master Sci, Volume 43, 2008.
- [11] J. Barriero, Eutectic Modification of Al-Si Casting Alloys, Nanostructured Materials, Department of Physics, Chemistry and Biology, Linköpings University, Sweden, 2019.
- [12] J. E. Hatch, Aluminum: Properties and Physical Metallurgy, ASM International, Materials Park, Ohio, 1984.
- [13] D. M. Stefanescu, Science and Engineering of Casting Solidification, Springer Science, New York, 2002.
- [14] R. Abbaschian, L. Abbaschian, R. E. Reed-Hill, Physical Metallurgy Principles, 4th edition, Stamford, Cengage Learning SAD, 2009.

- [15] <https://www.visionlearning.com/en/library/Chemistry/1/Diffusion-I/216> (30.8.2019.)
- [16] D. A. Porter, K. E. Easterling, M. Sherif, Phase Transformation in Metals and Alloys 3rd Edition, CRC Press, New York, 2009.
- [17] D. P. Parton, M. A. Hedges, A Guide to Melt Treatment in the Aluminium Foundry, London & Scandinavian Metallurgical Co. Limited, London, 1998.
- [18] R. Abbaschian, L. Abbaschian, Physical Metallurgy Principles 4th Edition, Stamford: Cengage Learning India, 2008.
- [19] D. G. Altenpohl, Aluminum: Technology, Applications, and Environment, A Profile of a Modern Metal, Aluminum from Within – the Sixth Edition, Warrendale, Pennsylvania: The Minerals, Metals & Materials Society (TMS), 1999.
- [20] D. J. F. W. Kurz, Fundamentals of Solidification, Switzerland: Trans Tech Publications, 1986.
- [21] R. W. Smith, Solidification of Metals, Iron and Steel Institute, Publication 110, 1968.
- [22] ASM Metals Handbook, Properties and Selection - Nonferrous Alloys and Special-Purpose Materials, Vol. 2, ASM International Metals Handbook, 1990.
- [23] B. Friedrich, K. Krone, C. Kräutlein, Melt-treatment of Aluminium - Ways to a High Performance Metal, Aluminium 2004 - 5. Weltmesse & Kongress, Germany, 2004.
- [24] T. A. Utigard, R. R. Roy, K. Friesen, Roles of Molten Salts in the Treatment of Aluminum, Canadian Metallurgical Quarterly, Volume 40, Issue 3, 2001.
- [25] T. A. Utigard et al, The Properties and Uses of Fluxes in Molten Aluminum Processing, JOM, Volume 50, Issue 11, November 1998.
- [26] R.-G. Guan, D. Tie, A Review on Grain Refinement of Aluminum Alloys: Progresses, Challenges and Prospects, Acta Metallurgica Sinica (English Letters), Volume 30, Issue 5, 2017.
- [27] G. K. Sigworth, T. A. Kuhn, Grain Refinement of Aluminum Casting Alloys, International Journal of Metalcasting, 2007.
- [28] M. Easton, D. StJohn, Grain Refinement Of Aluminum Alloys: Part I. The Nucleant and Solute Paradigms-A Review of the Literature, Metallurgical and Materials Transaction, Volume 30A, 1999.
- [29] G. Nagel, AFS Int. Cast Material, The Aluminum Association and the Minerals, Metals and Materials Society, Warrendale, 1999.
- [30] <http://web.deu.edu.tr/metalurjimalzeme/pdf/MME5059aluminium-technologies/ALUMINIUMTECHNOLOGIES-week2.pdf> (3.9.2019.)

- [31] <http://www.lanik.eu/en/specifics-of-aluminium-alloys-filtration/> (3.9.2019.)
- [32] ASM Handbook, Columnar to Equiaxed Transition, Principles of Solidification, ur. S. C. Flood, J. D. Hunt, ASM International, Materials Park, Ohio, 1988.
- [33] F. Unkić, Mehanizam modifikacije Al-Si eutektika, Ljevarstvo 39, svez. 4, 1997.
- [34] M. M. Makhlof, H. V. Guthy, The Aluminum-Silicon Eutectic Reaction: Mechanisms and Crystallography, Journal of Light Metals, Volume 1, Issue 4, November 2001.
- [35] A. K. Dahle et al, Eutectic modification and microstructure development in Al-Si alloys, Materials Science and Engineering A, Volumes 413-414, 2005.
- [36] L. F. Mondolfo, Aluminum Alloys, Structure and Properties, London-Boston, Butterworths, 1976.
- [37] M. Timpel et al, The Role of Strontium in Modifying Aluminium-Silicon Alloys, Acta Materialia, Volume 60, 2012.
- [38] D. Stanić, Utjecaj uvjeta skrućivanja i obrade taljevine na mikrostrukturna i mehanička svojstva legure AlSi9MgMn, doktorska disertacija, Sveučilište u Zagrebu, Metalurški fakultet, Sisak, 2012.
- [39] J. Rao et al, Modification of Eutectic Si and the Microstructure in an Al-7Si Alloy with Barium Addition, Materials Science & Engineering A, Volume 728, 2018.
- [40] K. Nogita, S. D. McDonald, A. K. Dahle, Eutectic Modification of Al-Si Alloys with Rare Earth Metals, Materials Transactions, Volume 45, Issue 2, 2004.
- [41] E. Fiorese et al, New Classification of Defects and Imperfections for Aluminum Alloy Castings, International Journal of Metalcasting, Volume 9, issue 1., 55-66
- [42] <https://eligoprojects.com/what-are-the-defects-in-casting/> (6.9.2020.)
- [43] https://sestar.irb.hr/instrumenti_show.php?ID=2095 (6.9.2020.)

7. ŽIVOTOPIS

Osobni podaci:

Ime i prezime: Matea Sekulić

Datum i mjesto rođenja: 23. veljače 1992., Sisak

Adresa: Sisačka 196, 44273 Sela

Telefon: 091/953-2072

E-mail: matea.sekulic8@gmail.com

Obrazovanje:

2006.- 2010. - Gimnazija Sisak, opći smjer

2014.- 2017. - Sveučilište u Zagrebu, Metalurški fakultet Sisak, preddiplomski sveučilišni studij Metalurgija, smjer Industrijska ekologija

2017.- danas - Sveučilište u Zagrebu, Metalurški fakultet Sisak, diplomski sveučilišni studij Metalurgija, usmjerenje Industrijska ekologija

Vještine:

- Rad na računalu - Microsoft Office
- Strani jezik: Engleski

- Vozački ispit: B kategorija

Počasti, nagrade, konferencije:

- Dekanova nagrada za izvanredni uspjeh ostvaren na preddiplomskom studiju Metalurgija smjer Industrijska ekologija u akademskoj godini 2015./2016.
- Dekanova nagrada za izvanredni uspjeh ostvaren na preddiplomskom studiju Metalurgija smjer Industrijska ekologija u akademskoj godini 2016./2017.
- Velika pohvala (magna cum laude) za ukupni uspjeh ostvaren na sveučilišnom preddiplomskom studiju Metalurgija, smjer Industrijska ekologija
- Posebna dekanova nagrada za izuzetan doprinos u popularizaciji metalurške struke u akademskoj godini 2016./2017.
- Dekanova nagrada za izvanredni uspjeh ostvaren na diplomskom studiju Metalurgija usmjerenje Industrijska ekologija u akademskoj godini 2017./2018.
- Sudjelovanje na Međunarodnoj konferenciji ljevača 2016. (Opatija), 2017. (Opatija), 2018. (Opatija) i 2019. (Sisak) - pomoć u organizaciji, rad na info pultu, rad pri registraciji gostiju i predavača