

# Priprava nanokompozita iz ugljikovih nanocijevi i Al-legure visokotlačnim lijevanjem

---

Špada, Vedrana

Doctoral thesis / Disertacija

2019

*Degree Grantor / Ustanova koja je dodijelila akademski / stručni stupanj:* **University of Rijeka, Faculty of Engineering / Sveučilište u Rijeci, Tehnički fakultet**

*Permanent link / Trajna poveznica:* <https://um.nsk.hr/um:nbn:hr:190:382023>

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

*Download date / Datum preuzimanja:* **2024-11-04**



*Repository / Repozitorij:*

[Repository of the University of Rijeka, Faculty of Engineering](#)



SVEUČILIŠTE U RIJECI  
TEHNIČKI FAKULTET

Vedrana Špada

**PRIPRAVA NANOKOMPOZITA IZ  
UGLJIKOVIH NANOCIJEVI I AI-LEGURE  
VISOKOTLAČNIM LIJEVANJEM**

DOKTORSKI RAD

Rijeka, 2019.

SVEUČILIŠTE U RIJECI  
TEHNIČKI FAKULTET

Vedrana Špada

PRIPRAVA NANOKOMPOZITA IZ UGLJIKOVIH  
NANOCIJEVI I Al-LEGURE VISOKOTLAČNIM  
LIJEVANJEM

DOKTORSKA DISERTACIJA

Mentor: doc.dr.sc. Dario Iljkić

Komentor: izv.prof.dr.sc. Ivan Brnardić

Rijeka, 2019.

UNIVERSITY OF RIJEKA  
FACULTY OF ENGINEERING

Vedrana Špada

PREPARATION OF NANOCOMPOSITES FROM  
CARBON NANOTUBES AND Al-ALLOY BY HIGH  
PRESSURE DIE CASTING

DOCTORAL THESIS

Rijeka, 2019.

Mentor rada: doc.dr.sc. Dario Iljkić (Sveučilište u Rijeci, Tehnički fakultet)

Komentor: izv.prof.dr.sc. Ivan Brnardić (Sveučilište u Zagrebu, Metalurški fakultet u Sisku)

Doktorski rad obranjen je dana \_\_\_\_\_ na Tehničkom fakultetu Sveučilišta u Rijeci, pred povjerenstvom u sastavu:

1. Doc. dr. sc. Sunčana Smokvina Hanza – predsjednica (Sveučilište u Rijeci, Tehnički fakultet)
2. Red. prof. dr. sc. Emi Govorčin Bajsić – član (Sveučilište u Zagrebu, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije)
3. Izv. prof. dr. sc. Tamara Holjevac Grgurić – član (Sveučilište u Zagrebu, Metalurški fakultet u Sisku)

A kada je bilo teško i nije išlo...

...bilo je vrijeme za mudre izreke Alberta Einsteina (1879-1955), njemačkog fizičara-teoretičara

*"Um je poput padobrana - funkcionira jedino ako je otvoren".*

*"Večer u kojoj se svi prisutni sasvim slažu, izgubljena je."*

*"Za rješenje problema, moramo prestati razmišljati na onaj način kao kada je problem nastao."*

*"Nikada do otkrića nisam došao isključivo racionalnim razmišljanjem."*

*"Ako činjenice ne odgovaraju teoriji, promijenite činjenice."*

*"Ako je A uspjeh u životu, onda je A jednako x plus y plus z. X je rad, y je igra, z je držanje jezika za zubima."*

*"Ludost je raditi istu stvar iznova x puta i očekivati drukčije rezultate."*

## ZAHVALE

Neizmjereno hvala dr.sc. Davoru Staniću iz CIMOS P.P.C. Buzet d.o.o. i izv.prof.dr.sc. Ivanu Brnardiću s Metalurškog fakulteta Sveučilišta u Zagrebu, što su me pozvali i primili u svoje društvo iskusnih ljevača i ozbiljnih znanstvenika te mi omogućili biti dijelom ovako značajnog industrijskog istraživanja i eksperimentalnog razvoja. Zahvaljujem se doc.dr.sc. Dariju Iljkiću s Tehničkog fakulteta Sveučilišta u Rijeci koji je mene i moju temu „naslijedio“, zdušno prihvatio te bio izrazito strpljiv, smiren i izvrstan mentor. Zahvaljujem se prof.dr.sc. Loreti Pomenić na podršci, dijeljenju njezinog neprocjenjivog iskustva te velikom prijateljstvu, kao i na stručnom pregledu teksta ovog rada. Zahvaljujem fakultetskom kolegi Lovri Štici, dipl.ing. za sve one korisne došapnute naputke kako izaći na kraj s brojnim zahtjevima, specifičnostima i obvezama postdiplomskog studija, kao i za „insajdersku“ podršku u smislu lakše organizacije potrebne dokumentacije. Za provedbu eksperimentalnog dijela ovog rada zahvaljujem se tvrtki PPC Buzet d.o.o. grupe CIMOS, Ustanovi Centar za istraživanje materijala Istarske županije METRIS i Metalurškom fakultetu u Sisku Sveučilišta u Zagrebu, a posebice mojim dragim prijateljicama izv.prof.dr.sc. Tamari Holjevac-Grgurić i Josipi Bilić. Hvala mojoj majci na čuvanju mojih dvoje klinaca, jer mi bez nje ne bi palo napamet pomisliti, a kamoli upisati postdiplomski studij. Hvala klincima što su bili dobri i strpljivi.

*A tebi...*

*Hvala ti za sve vožnje i vječna čekanja dok sam ja na dugometražnim ispitima...*

*Hvala ti za bezgraničnu i bezuvjetnu podršku...*

*Hvala ti za zanimanje za sve vezano uz mene pa čak i za moju temu doktorata...*

*Više od pola ovog rada ... ljubavi... pripada tebi...*

## SAŽETAK

Radi sve strožih ekoloških zahtjeva s kojima se suočava automobilska industrija potrebno je suvremena istraživanja usmjeriti prema, osim inovacijama u izradi motora, poboljšavanju goriva te sagorijevanju, razvoju novih konstrukcijskih materijala manje mase s ciljanim mehaničkim svojstvima za primjenu u automobilu. Za svrhu izrade „lakših“ autodijelova sve se više koriste kompozitni i nanokompozitni materijali. Ukoliko se pripravom kompozita i nanokompozita dobiju materijali boljih mehaničkih svojstava, automobilski dio može se proizvesti tanji, što u konačnici dovodi do smanjenja mase automobila te potrošnje goriva, kao i emisije ugljikovog (IV) oksida (CO<sub>2</sub>) u atmosferu. U literaturi su zastupljena istraživanja pripreve nanokompozitnih materijala s polimernom matricom za primjenu u automobilskoj industriji, dok za nanokompozite s metalnom matricom ima relativno malen broj istraživanja, a za postupak visokotlačnog lijevanja (engl. *High Pressure Die Casting*, HPDC) gotovo uopće nema podataka.

U ovom radu pripremljeni su nanokompozitni materijali na bazi aluminijske legure AlSi9Cu3(Fe) i višestijenih ugljikovih nanocijevi (engl. *Multi-Walled Carbon Nanotubes*, MWCNT) kao ojačala postupkom visokotlačnog lijevanja. 0,05, 0,1 i 0,2 mas.% ojačala dodavano je u taljevinu na dvije različite pozicije unutar jedinice za visokotlačno lijevanje, u komoru prije klipa i na početak alata te se u jednom eksperimentu matrica mijenjala dodavanjem legirajućeg elementa magnezija uz dodavanje ojačala miješanjem u taljevini. Ispitan je kemijski sastav matrice optičkim emisijskim spektrometrom, istražena je distribucija i toplinska stabilnost ojačala u matrici kao i njihov utjecaj na mikrostrukturu svjetlosnom mikroskopijom i elektronskom mikroskopijom s energetsom disperzijom, provedena su mehanička ispitivanja na univerzalnoj statičkoj kraljici i određena je tvrdoća prema Vickersu. U svim nanokompozitima materijalima nije došlo do toplinske degradacije ojačala, a najbolja homogenost je postignuta kod uzoraka s 0,05% ojačala uz magnezij. Novi materijali dobiveni dodavanjem ojačala u komoru su pokazali bolja mehanička svojstva (povećanje vlačne čvrstoće za 16,5 % i istežljivosti za 49,7 %) u odnosu na čistu leguru.



## SUMMARY

Due to the increasingly stringent environmental requirements facing the automotive industry, modern research needs to be directed toward, apart from innovations in engine design, fuel improvement and combustion, the development of new low-mass structural elements with targeted mechanical properties for in-car applications. Composite and nanocomposite materials are increasingly being used for the purpose of making „lighter“ auto parts. If materials of better mechanical properties are obtained by the preparation of composites and nanocomposites, the car part can be produced thinner or lighter, which ultimately leads to a reduction in car mass and fuel consumption, as well as the emission of carbon (IV) oxide (CO<sub>2</sub>) into the atmosphere. Research on the preparation of nanocomposites with a polymer matrix for use in the automotive industry have been reported in the literature, while relatively few studies are available for metal-matrix nanocomposites and almost no data is available for the High Pressure Die Casting (HPDC) process of nanocomposite preparation.

In this doctoral thesis, nanocomposite materials based on AlSi9Cu3 (Fe) Aluminium alloy and Multi-Walled Carbon Nanotubes (MWCNTs) were prepared by High Pressure Die Casting. The 0.05, 0.1 and 0.2 mas.% of nanofillers were added to the melt at two different positions within the high-pressure casting unit, in the pre-piston chamber and at the beginning of the tool, and in one experiment the matrix was changed by adding a Magnesium alloying element with adding nanofillers by mixing them in the melt. The chemical composition of the matrix was investigated with an optical emission spectrometer, the distribution and thermal stability of the nanofillers in the matrix after HPDC were investigated, as well as their influence on the microstructure by light microscopy and electron microscopy with energy dispersion, mechanical tests were carried out on a universal testing machine and Vickers hardness was determined. In all nanocomposite materials thermal degradation of the nanofillers did not occur, and the best homogeneity was achieved in the samples with 0.05% MWCNT and Magnesium. The new materials obtained by adding nanofillers to the chamber showed better mechanical properties (increase in tensile strength of 16.5% and ductility of 49.7%) over pure alloy.

## Ključne riječi:

- *Nanokompozit s metalnom matricom*
- *Aluminijeva legura*
- *Ugljikove nanocijevi (CNT)*
- *Višestijene ugljikove nanocijevi (MWCNT)*
- *Visokotlačni lijev (HPDC)*

## Keywords:

- *Metal Matrix Nanocomposite*
- *Aluminium Alloy*
- *Carbon Nanotubes (CNT)*
- *Multi-Walled Carbon Nanotubes (MWCNT)*
- *High Pressure Die Casting (HPDC)*

# SADRŽAJ

ZAHVALE .....	III
SAŽETAK.....	IV
SUMMARY .....	V
Ključne riječi: .....	VI
Keywords: .....	VI
SADRŽAJ.....	VII
<b>1. UVOD .....</b>	<b>1</b>
<b>1.1. Predmet, svrha i ciljevi istraživanja .....</b>	<b>3</b>
<b>1.2. Znanstvena hipoteza i metodologija rješenja.....</b>	<b>4</b>
<b>1.3. Očekivani znanstveni doprinos i primjena rezultata istraživanja .....</b>	<b>6</b>
<b>1.4. Struktura doktorske disertacije.....</b>	<b>8</b>
<b>2. PREGLED STANJA ZNANJA I POSTOJEĆIH ISTRAŽIVANJA.....</b>	<b>10</b>
<b>3. IZAZOVI U AUTOMOBILSKOJ INDUSTRIJI I KAKO IH NADVLADATI RAZVOJEM NOVIH MATERIJALA.....</b>	<b>15</b>
<b>4. ALUMINIJEVE LEGURE ZA LIJEVANJE KAO METALNA MATRICA NANOKOMPOZITNIH MATERIJALA .....</b>	<b>19</b>
<b>4.1. Ljevačke legure aluminija sa silicijem (Al-Si).....</b>	<b>23</b>
<b>4.2. Utjecaj legiranja na svojstva aluminijevih legura.....</b>	<b>25</b>
<b>4.3. Aluminijeve legure u automobilske industriji.....</b>	<b>28</b>
<b>4.4. Legura AlSi9Cu3(Fe).....</b>	<b>31</b>
<b>5. NANOKOMPOZITNI MATERIJALI ZA PRIMJENU U AUTOMOBILSKOJ INDUSTRIJI.....</b>	<b>35</b>
<b>5.1. Nanokompoziti s metalnom matricom.....</b>	<b>36</b>
<b>5.2. Potencijalna ojačala za metalne nanokompozite .....</b>	<b>38</b>
5.2.1. Jednostijene (SWCNT) ugljikove nanocijevi .....	39
5.2.2. Višestijene ugljikove nanocijevi (MWCNT).....	42
5.2.3. Karakteristike odabranih MWCNT ojačala .....	44
<b>5.3. Metode dobivanja metalnih nanokompozita .....</b>	<b>45</b>
<b>5.4. Mehanička svojstva nanokompozita iz Al-legura i ugljikovih nanocijevi.....</b>	<b>47</b>

5.5. Određivanje povoljnog masenog udjela ojačala .....	50
5.6. Homogeni metalni nanokompoziti pripremljeni različitim procesima proizvodnje .....	50
<b>6. VISOKOTLAČNO LIJEVANJE <math>AlSi_9Cu_3(Fe)</math> / MWCNT NANOKOMPOZITA .....</b>	<b>55</b>
<b>6.1 Metode karakterizacije materijala.....</b>	<b>57</b>
6.1.1. Ispitivanje mikrostrukture te kemijska analiza matrice i nanokompozita .....	57
6.1.2. Ispitivanje mehaničkih svojstava matrice i nanokompozita .....	59
<b>6.2. Materijali matrice i ojačala.....</b>	<b>61</b>
6.2.1. Aluminijska ljevačka legura $AlSi_9Cu_3(Fe)$ za matricu nanokompozitnog materijala .....	61
6.2.2. Višestijene ugljikove nanocijevi (MWCNT) za ojačala – kontrola morfologije i mjera .....	71
<b>6.3. Plan provedbe prvog eksperimenata pripreme nanokompozita iz <math>AlSi_9Cu_3(Fe)</math> matrice i MWCNT ojačala postupkom visokotlačnog lijevanja.....</b>	<b>75</b>
<b>6.4. Postupak provedbe prvog eksperimenta pripreme nanokompozita iz <math>AlSi_9Cu_3(Fe)</math> matrice i MWCNT ojačala postupkom visokotlačnog lijevanja .....</b>	<b>77</b>
<b>6.5. Rezultati prvog eksperimenta pripreme nanokompozita iz <math>AlSi_9Cu_3(Fe)</math> matrice i MWCNT ojačala postupkom visokotlačnog lijevanja.....</b>	<b>81</b>
6.5.1. Ispitivanje postojanosti ojačala u matrici nakon prvog eksperimenta .....	82
6.5.2. Ispitivanja mehaničkih svojstava uzoraka iz prvog eksperimenta .....	85
6.5.3. Metalografska analiza uzoraka iz prvog eksperimenta .....	88
<b>6.6. Postupak provedbe drugog eksperimenta pripreme nanokompozita iz magnezijem dolegirane <math>AlSi_9Cu_3(Fe)</math> matrice i MWCNT ojačala postupkom visokotlačnog lijevanja.....</b>	<b>90</b>
<b>6.7. Opis i rezultati drugog eksperimenta pripreme nanokompozita iz magnezijem dolegirane <math>AlSi_9Cu_3(Fe)</math> matrice i MWCNT ojačala postupkom visokotlačnog lijevanja .....</b>	<b>97</b>
6.7.1. Ispitivanja mehaničkih svojstava uzoraka iz drugog eksperimenta .....	103
6.7.2. Kemijska analiza i analiza mikrostrukture uzoraka iz drugog eksperimenta.....	105
<b>7. DISKUSIJA REZULTATA .....</b>	<b>117</b>
<b>7.1. Osvrt na prvi eksperiment pripreme nanokompozita iz <math>AlSi_9Cu_3(Fe)</math> matrice i MWCNT ojačala postupkom visokotlačnog lijevanja.....</b>	<b>118</b>
<b>7.2. Osvrt na drugi eksperiment pripreme nanokompozita iz magnezijem dolegirane <math>AlSi_9Cu_3(Fe)</math> matrice i MWCNT ojačala postupkom visokotlačnog lijevanja .....</b>	<b>121</b>
<b>7.3. Usporedba rezultata oba provedena industrijska eksperimenta pripreme nanokompozita iz <math>AlSi_9Cu_3(Fe)</math> matrice i MWCNT ojačala postupkom visokotlačnog lijevanja .....</b>	<b>132</b>

7.4. Nastavak istraživanja i razvoja pripreme nanokompozita iz AlSi9Cu3(Fe) matrice i MWCNT ojačala postupkom visokotlačnog lijevanja.....	140
8. ZAKLJUČAK .....	142
LITERATURA .....	146
POPIS ZNAKOVA, INDEKSA I KRATICA.....	153
DEFINICIJE POJMOVA.....	154
POPIS TABLICA .....	157
POPIS SLIKA (sheme, crteži, grafički prikazi) .....	160
ŽIVOTOPIS AUTORA .....	166
POPIS OBJAVLJENIH RADOVA .....	167

## 1. UVOD

## 1. UVOD

Korištenje suvremenih metoda transporta koristi ogromne količine energije istovremeno uzrokujući znatno zagađenje okoliša. Globalni je imperativ današnje industrije cestovnih vozila, između ostalog, razvoj novih, lakših materijala s poboljšanim mehaničkim svojstvima te usvajanje ekološko prihvatljivih tehnologija proizvodnje. Slijedom toga, u smislu primjene lakših materijala, sve su više svoju primjenu u proizvodnji autodijelova pronašli nanokompoziti temeljeni na metalnoj ili polimernoj matrici. Uspješan razvoj takvih materijala rezultira proizvodnjom lakših dijelova, manjom količinom potrebne energije za proizvodnju, manjom potrošnjom goriva te ukupnim smanjenjem „CO<sub>2</sub> otiska“ u atmosferi. U zadnjih nekoliko desetljeća, količina ukupne svjetske emisije stakleničkih plinova, posebice ugljikova (IV) oksida (CO<sub>2</sub>), postala je kritična tema vezana uz nepovoljne klimatske promjene kao i jedan od najznačajnijih ekoloških problema, čijem se rješavanju sustavno, organizirano i neminovno treba pristupiti. Transportni sustav je najznačajniji po zastupljenosti uporabe fosilnih goriva i zbog toga se baš pri proizvodnji vozila može već i malim promjenama značajno utjecati na smanjenje ukupne svjetske emisije CO<sub>2</sub>.

Sve više suvremenih istraživanja pripreme novih materijala posvećuje se nanokompozitnim materijalima s polimernom i metalnom matricom i ugljikovim nanocijevima kao ojačalima u smislu njihovog značajnog potencijala smanjenja potrošnje goriva, izradom lakših autodijelova te smanjenjem ukupne mase automobila.

Osnovni cilj i zadatak doktorske disertacije bila je priprava i karakterizacija homogenog nanokompozitnog materijala postupkom visokotlačnog lijevanja iz aluminijske legure ojačane ugljikovim nanocijevima u svrhu dobivanja materijala manje mase i ciljanih mehaničkih svojstava. Rad na istraživanju zahtijevao je primjenu ujedinenog kemijsko - mehaničko - metalurškog pristupa za ostvarenje homogene raspodjele ugljikovih ojačala u matrici Al-legure kao i stabilnosti u predviđanju mehaničkih svojstava, jer je literatura o toj problematici vrlo oskudna i ne daje jasne odgovore. U istraživanju su se koristila znanja iz metalurgije, kemijskog

inženjerstva, fizike i strojarstva što je omogućilo interdisciplinarnost i bolje razumijevanje i pojašnjenje različitih mikrostrukturnih i funkcionalnih svojstava materijala.

### 1.1. Predmet, svrha i ciljevi istraživanja

Sve se više suvremenih istraživanja u automobilskoj industriji posvećuje razvoju kompozitnih materijala za razne primjene [1-7], radi poboljšanja mehaničkih svojstava matrice dodatkom ojačala. To vodi i do ciljanog posljedičnog smanjenja mase gotovog proizvoda, kao prateće koristi. Osim već zastupljenih polimernih kompozita, kompoziti i nanokompoziti s metalnom matricom su možda i značajniji u smislu njihova potencijala smanjenja emisije CO<sub>2</sub>, odnosno smanjenja potrošnje goriva, izradom lakših autodijelova te smanjenjem ukupne mase automobila [8-13]. Legure lakih metala su već zamijenili neke automobilske komponente koje su se, zbog boljih mehaničkih svojstava, posebice čvrstoće, većinom izrađivale od legura teških metala. Dodatno je postalo svrsishodno te legure lakih metala, koje su pronašle sve veću primjenu u transportnoj industriji, ojačati prikladnim ojačalima u svrhu poboljšanja njihovih mehaničkih svojstava te proizvesti kompozitne, odnosno nanokompozitne materijale manje mase, koji će biti primjenjivi u procesima proizvodnje autodijelova, što je jedan od glavnih ciljeva ovog rada.

Za istraživanje i razvoj nanokompozita za primjenu u automobilskoj industriji odabrana je aluminijska legura AlSi9Cu3(Fe) kao matrica te tehnologija visokotlačnog lijevanja (engl. *High Pressure Die Casting*, HPDC) kao jedan od najvažnijih postupaka proizvodnje metalnih autodijelova. Upravo je postupak visokotlačnog lijevanja u literaturi istovremeno vrlo malo istražen u vidu dobivanja nanokompozitnih materijala.

Iz literature [1-7] je vidljivo kako se kao ojačala za dobivanje nanokompozitnih materijala s matricom izrađenom od lakih metala, primjerice aluminijske legure, koriste ugljikove nanocijevi (engl. *Carbon Nano Tubes*, CNT), a posebice višestijene ugljikove nanocijevi (engl. *Multi-Walled Carbon Nano Tubes*, MWCNT) zbog njihove visoke čvrstoće, male mase te dobrih toplinsko-mehaničkih svojstava. Takvi, nanokompozitni materijali pokazivali su znatno



poboljšanje mehaničkih svojstava kompozita u odnosu na čistu leguru lakog metala već pri minimalnim masenim udjelima dodanih nanocijevi.

Neminovno je identificirano kako postoji temelj, odnosno potreba za specifičnim istraživanjem u svrhu razvoja novog materijala. Na izazove u automobilske industriji može se odgovoriti upravo inovacijama u području materijala, već pri samom odabiru sirovina za proizvodnju, sve u svrhu dobivanja materijala predvidivo boljih mehaničkih svojstava uz istovremeno smanjenje mase konačnih proizvoda, autodijelova.

## 1.2. Znanstvena hipoteza i metodologija rješenja

U dostupnim istraživanjima u literaturi, najveći problem pripreme nanokompozita s metalnom matricom i ugljikovim nanocijevima kao ojačalima, bila je nehomogena raspodjela ojačala u matrici. Rješenju se pristupalo odabirom različitih legura za matricu, ojačala, procesa i tehnologija proizvodnje, optimizacijom udjela dodanih ojačala te samog načina dodavanja ojačala u taljevinu. Mehanička svojstva pripremljenih nanokompozita ovisila su upravo o tome u kojoj je mjeri postignuta njihova homogena raspodjela unutar matrice.

Zato je u ovom radu postavljena znanstvena hipoteza kako je moguće postići homogenu distribuciju ojačala u matrici, kao i stabilnost u predviđanju mehaničkih svojstava.

Slijedom navedenih dostupnih podataka u literaturi te temeljem eksperimentalnih podataka, odabrana je prikladna aluminijska ljevačka legura, koja ima značajnu primjenu u automobilske industriji, te su odabrana i toplinski postojana ojačala (MWCNT) za proizvodnju nanokompozitnih materijala postupkom visokotlačnog lijevanja, sve u cilju dokazivanja hipoteze. Također je ispitana optimalna koncentracija dodanih ojačala te je odabrana najbolja pozicija dodavanja ojačala u sam proces visokotlačnog lijevanja legure u svrhu optimizacije procesa, odnosno u svrhu dobivanja odljevaka boljih mehaničkih svojstava s homogenom raspodjelom ojačala u matrici. Ali, kao i u navedenoj literaturi tako i u eksperimentalnom radu zamijećene su poteškoće dobivanja homogenih aluminijskih nanokompozita visokotlačnim lijevanjem što je imalo u konačnici utjecaj na njihova mehanička svojstva, značajna za primjenu. Taj je problem nadvladan u ovoj doktorskoj disertaciji odabirom

prikladnih legirajućih elemenata, odabirom vrste i udjela ojačala te optimizacijom postupka lijevanja. Provjerena je ujedno i vezana hipoteza kako je moguće postići homogenu distribuciju ojačala u matrici, kao i stabilnost u predviđanju mehaničkih svojstava.

Drugim riječima, premda su provedena ispitivanja dokazala toplinsku postojanost odabranih ojačala (MWCNT) i njihovu postojanost u taljevini, odnosno izlivenom nankompozitnom materijalu, homogenizacija, odnosno česta nehomogenost nanokompozita, se i kroz eksperimentalni rad jednako kao i u literaturi pokazala kao jedan od najvećih problema koji je trebalo riješiti [1-6]. Nakon provedenih početnih ispitivanja, u cilju dokazivanja hipoteze, pristupilo se izmjeni same odabrane aluminijske legure dolegiranjem. Prvotno odabrana aluminijska lijevačka legura  $AlSi9Cu3(Fe)$  kao takva, iako se pokazala kao dobra matrica s obzirom na mehanička svojstva dobivenih nanokompozita, ipak nije omogućila proizvodnju homogenih nanokompozitnih materijala s odabranih 0,05, 0,1 i 0,2 mas.% dodanih MWCNT. Lijeivane, vlačnim testom ispitane epruvete, su ponekad pokazivale nakupine na svome presjeku (lomnoj površini), odnosno mikroskopske, pa čak i okom vidljive, makroskopske, aglomerate ugljikovih nanocijevi. Uslijed statičkog ili dinamičkog opterećenja, lom komponenata izrađenih od takvih nanokompozitnih materijala dogodio bi se upravo na najvećoj nakupini nanocijevi, jer bi kod aluminijske matrice i to dobivene postupkom visokotlačnog lijevanja, uslijed kojeg u materijalu često ostaju i pore, nakupina nanocijevi predstavljala u biti najveću poru, konzentator naprezanja, odnosno grešku u materijalu koja bi neminovno uzrokovala lom na tom mjestu pri vrlo malim naprezanjima.. Radi toga što takvi nanokompoziti bez odgovarajuće homogenosti nisu mogli pokazati predvidiva mehanička svojstva, pristupilo se modifikaciji odabrane aluminijske legure  $AlSi9Cu3(Fe)$ , koja se često koristi u svrhu izrade autodijelova visokotlačnim lijevom, dodatkom magnezija. Magnezij je legirajući kemijski element odgovoran za bolje međukomponentno povezivanje („močenje“) pojedinih komponenti u Al-legurama, odnosno bolje miješanje te homogenu raspodjelu faza i samim time sitnozrnatu mikrostrukturu [7].

Nakon provedbe testova u svrhu odabira vrste, određivanja količine sirovina i procesa izrade nanokompozitnih materijala, taljevina je visokotlačno izlivena u epruvete te je ispitana homogena raspodjela ojačala u matrici i dokazano je poboljšanje mehaničkih svojstava. Kontroliran je deklarirani kemijski sastav matrice optičkim emisijskim spektrometrom (engl.:

*Glow-Discharge-Source* GDS). Za ispitivanja distribucije i postojanosti ojačala u matrici kao i njihov utjecaj na mikrostrukturu Al-legure korištene su svjetlosna mikroskopija i elektronska mikroskopija s energetsom disperzijom (engl.: *Scanning Electron Microscope (SEM) equipped with an energy dispersive X - ray (EDS) detector*), a za ispitivanje mehaničkih svojstava nanokompozita (istežljivost, vlačna čvrstoća, Youngov modul elastičnosti) dobivenih postupkom visokotlačnog lijevanja proveden je standardni vlačni test na univerzalnoj statičkoj kidalici. Ispitana je i tvrdoća prema Vickersu matrice te nanokompozita. Prve analize su rezultirale definiranim parametrima optimiziranog procesa, a druge su dale dokaz ispravnosti postavljenog koncepta spram potencijalne primjene dobivenih materijala u industriji.

Uspješno je potvrđena hipoteza kako je moguće postići homogenu raspodjelu MWCNT ojačala u  $AlSi9Cu3(Fe)$  matrici visokotlačnim lijevanjem, dolegiranjem matrice magnezijem i miješanjem u taljevini, te istovremeno dobiti bolja mehanička svojstva nanokompozita u odnosu na čistu matricu već pri vrlo malim masenim udjelima dodanih nanoojačala.

### 1.3. Očekivani znanstveni doprinos i primjena rezultata istraživanja

S obzirom na značajnu primjenu upravo aluminijevih legura za lijevanje u automobilske industriji postalo je neophodno napraviti određen iskorak te istražiti dobivanje nanokompozitnih materijala postupkom visokotlačnog lijevanja Al-legure što je važan cilj, a ujedno predstavlja i znanstveni doprinos ovog rada.

Kako se u industriji proizvodnje autodijelova često koristi proces visokotlačnog lijevanja (engl. *High Pressure Die Casting, HPDC*), a za dobivanje nanokompozitnih materijala tim postupkom nije pronađeno dovoljno literaturnih podataka, značajno je bilo uspješno pripremiti nanokompozitne materijale boljih mehaničkih svojstava upravo tim procesom proizvodnje te istražiti i optimizirati sam postupak. U ovom su radu uspješno pripremljeni i karakterizirani homogeni nanokompozitni materijali visokotlačnim lijevanjem na bazi aluminijeve legure kao metalne matrice te ugljikovih nanocijevi u ulozi ojačala ( $AlSi9Cu3(Fe)$  / MWCNT). Ispitana su mehanička svojstva novih materijala te je dobivena receptura (legura, koncentracija i vrsta

ojačala, uvjeti lijevanja) za pripravu nanokompozitnog materijala ciljanih i predvidivih mehaničkih svojstava.

Novi materijal pokazao je bolja mehanička svojstva (povećanje vlačne čvrstoću za 16,5 % i istezljivosti za 49,7 %) u odnosu na čistu leguru. Također se mogu uočiti i značajne mikrostrukturne promjene. Takav materijal može pronaći svoju primjenu u industriji cestovnih vozila za proizvodnju dijelova manje mase te drugim gospodarskim granama.

Dobivena je očekivana poveznica između udjela MWCNT u Al-matrici i rezultata mehaničkih ispitivanja, raspodjele, količine Mg u Al-leguri i parametara lijevanja s ciljem dobivanja parametara koji bi se mogli koristiti za izlijevanje pilot uzorka auto dijela.

Ovo istraživanje se baziralo na razvoju novih naprednih nanokompozitnih metalnih materijala na bazi aluminijske legure i ugljikovih nanocijevi s ciljem dobivanja poboljšanih uporabnih svojstava odljevaka, lakših auto dijelova te u konačnici smanjenja emisije CO<sub>2</sub> što je u potpunosti u skladu s pod-tematskim prioritarnim područjem „Proizvodnja dijelova i sustava visoke dodane vrijednosti za cestovna i željeznička vozila“ Strategije pametne specijalizacije Republike Hrvatske (S3) i trendova te novih normi u suvremenoj svjetskoj autoindustriji. Masa dobivenog nanokompozita se nije promijenila, odnosno nije bila manja u odnosu na komad istih dimenzija izrađen od čiste matrice, ali postignuta su bolja mehanička svojstva, što bi omogućilo izradu tanjih odljevaka od nanokompozita iz AlSi9Cu3(Fe) matrice i MWCNT ojačala postupkom visokotlačnog lijevanja. Uspjeh u istraživanju potvrdio je danu hipotezu kako je moguće postići homogenu distribuciju ojačala u matrici, kao i stabilnost u predviđanju mehaničkih svojstava. Što znači, kako bi se primjerice primjenom takvih nanokompozitnih materijala za izradu autodijelova procesom visokotlačnog lijevanja mogle smanjiti dimenzije odljevaka što bi omogućilo dodatno smanjenje mase automobila.

Istraživanje i razvoj naprednih nanokompozitnih materijala se provodilo u suradnji s ljevaonicom u Buzetu (tvrtka P.P.C. Buzet d.o.o. grupe CIMOS), čime je kroz znanstvene rezultate dobiven trenutni uvid u moguću primjenu MWCNT u ljevaonicama autodijelova, odnosno implementaciju rezultata istraživanja u industriji. Eksperimentalna ispitivanja su se provodila u Ustanovi Centar za istraživanje materijala Istarske županije METRIS te na Metalurškom fakultetu u Sisku Sveučilišta u Zagrebu.

Uspjeh istraživanja predstavlja značajan iskorak u razvoju nanokompozitnih materijala za razne primjene, koji će omogućiti praćenje trendova sve strožih normi u autoindustriji, koje propisuju da se između ostalog emisija CO<sub>2</sub> mora smanjivati već pri samoj proizvodnji autodijelova dobivanjem lakših izdržljivih materijala, što neminovno smanjuje potrošnju goriva.

Za primjenu novog nanokompozita u metalnoj i automobilske industriji trebale bi se kroz projekte istraživanja i razvoja provesti brojne aktivnosti, primjerice:

- laboratorijska priprema AlSi9Cu3(Fe) / MWCNT nanokompozita visokotlačnim lijevanjem;
- karakterizacija materijala: kemijski sastav, mikrostruktura i svojstva u primjeni;
- lijevanje prototipa autodijela od novog materijala;
- „*scale-up*“ iz laboratorija u industriju;
- karakterizacija odljevka i optimizacija parametara lijevanja;
- prijenos znanja stručnjacima iz industrije;

od kojih je dio radnji proveden upravo kroz rad na pripremi ove doktorske disertacije.

#### 1.4. Struktura doktorske disertacije

Doktorska disertacija sastoji se od osam poglavlja.

U prvom poglavlju prikazani su predmet, svrha i ciljevi istraživanja. Nadalje je postavljena znanstvena hipoteza i metodologija rješenja te je prikazana primjena rezultata istraživanja uz očekivani znanstveni doprinos. Dana je i struktura doktorske disertacije.

U drugom poglavlju opisana je literaturna podloga koja ukazuje na potrebu specifičnog industrijskog istraživanja upravo Al-legure kao matrice metalnog nanokompozita za dobivanje autodijelova postupkom visokotlačnog lijevanja, odnosno dan je pregled stanja znanja i postojećih istraživanja. Na kraju teorijskog izlaganja u drugom poglavlju identificirani su i osnovni potencijalni problemi planiranog istraživanja.

U trećem poglavlju su prikazani najvažniji izazovi u automobilske industriji te su dani prijedlozi kako na iste odgovoriti upravo razvojem novih materijala koji će u primjeni imati bolja mehanička svojstva.

U četvrtom poglavlju je detaljno prikazana sama legura  $AlSi9Cu3(Fe)$  s metalurškog, mehaničkog i kemijskog gledišta radi lakšeg uočavanja razloga upravo njenog odabira za materijal matrice. Objašnjen je i proces visokotlačnog lijevanja. U petom su poglavlju razmotrena razna ojačala koja bi mogla biti prikladna za metalni nanokompozit i koja bi svojim svojstvima mogla izdržati uvjete u taljevini bez narušavanja njihove strukture i značajki, a istovremeno se s legurom i homogeno pomiješati. Odabrana ojačala su detaljno opisana te su razmotrene koncentracije ojačala i položaj, odnosno način njihovog dodavanja u taljevinu. U šestom poglavlju su navedeni korišteni materijali kao sirovine za proizvodnju budućeg nanokompozita (Al-legura – metalna matrica, nanocijevi - ojačala) i metode korištene za ispitivanje kemijskih i mehaničkih svojstava u eksperimentalnom radu. Opisan je prvi eksperiment te rezultati istoga, također je izložen plan drugog eksperimenta u svrhu otklanjanja nedostataka prvog pokusa te postizanja homogenosti strukture nanokompozita te porasta i ponovljivosti dobivenih boljih mehaničkih svojstava. U šestom su poglavlju detaljno izloženi opisi planiranih i provedenih eksperimenata te su dani rezultati svih provedenih ispitivanja.

U sedmom poglavlju je dan detaljan osvrt na rezultate istraživanja u vidu diskusije popraćene sistematskim prikazima rezultata. U osmom poglavlju su izneseni zaključci, a zatim je dan popis korištene, odnosno citirane literature. Nakon osmog poglavlja, doktorska disertacija sadrži još popis slika i tablica te popise oznaka i simbola, definicije pojmova korištenih u radu, kao i životopis autora uz popis objavljenih radova.

## 2. PREGLED STANJA ZNANJA I POSTOJEĆIH ISTRAŽIVANJA

## 2. PREGLED STANJA ZNANJA I POSTOJEĆIH ISTRAŽIVANJA

Sve se više suvremenih istraživanja u automobilskoj industriji posvećuje razvoju kompozitnih materijala za razne primjene [1-7], radi poboljšanja mehaničkih svojstava matrice dodatkom ojačala, a posebice s primjenom nanotehnologije. To vodi i do poželjnog posljedičnog smanjenja mase gotovog proizvoda, kao prateće koristi. Osim već zastupljenih polimernih kompozita, kompoziti i nanokompoziti s metalnom matricom su možda i značajniji u smislu njihova potencijala smanjenja emisije CO<sub>2</sub>, odnosno smanjenja potrošnje goriva, izradom lakših autodijelova te smanjenjem ukupne mase automobila [8-20]. Legure lakih metala su već zamijenile neke automobilske komponente koje su se, zbog boljih mehaničkih svojstava, posebice čvrstoće, većinom izrađivale od legura teških metala. Dodatno je postalo svrsishodno te legure lakih metala, koje su pronašle sve veću primjenu u transportnoj industriji, ojačati prikladnim ojačalima u svrhu poboljšanja njihovih mehaničkih svojstava te proizvesti kompozitne, odnosno nanokompozitne materijale manje mase, koji će biti primjenjivi u procesima proizvodnje autodijelova.

U literaturi je pronađeno kako se u kao ojačala za nanokompozitne materijale s matricom od lakih metala mogu koristiti višestijene ugljikove nanocijevi (engl. *Multi-Walled Carbon Nanotubes*, MWCNT) radi njihove visoke čvrstoće, male mase, velike aktivne površine te dobrih toplinsko-mehaničkih svojstava [1-6].

Literatura daje većinom podatke za proces dobivanja nanokompozita Al-legure i ugljikovih nanocijevi sinteriranjem, sabijanjem u praškastom stanju, miješanjem u taljevini, postupcima depozicija, sprejanjem u plazmi, itd. [1-6]. Istovremeno postoje samo rijetki podaci o nanokompozitima Al-legure s višestijenim ugljikovim nanocijevima (MWCNT) koji su dobiveni procesom visokotlačnog lijevanja (engl. *High Pressure Die Casting*, HPDC) kao jednim od najznačajnijih procesa proizvodnje složenih autodijelova. Aluminijske se legure koriste masovno za izradu dijelova vozila upravo postupkom visokotlačnog lijevanja. Mogućnost dobivanja njihovih nanokompozita visokotlačnim lijevanjem s ugljikovim nanocijevima kao ojačalima nije detaljno istražena.



Bakshi i *sur.* [20] su iznijeli pregled istraživanja u području pripreme CNT nanokompozita s metalnom matricom, u kojem se kroz pregled eksperimentalnih rezultata raznih znanstvenih radova moglo sistematično zaključiti kako je upravo proces pripreme često ključan za dobivanje homogene, odnosno nehomogene raspodjele ojačala u metalnoj matrici. Iz tog razloga se najviše eksperimentiralo s tehnologijama dobivanja nanokompozita u svrhu dobivanja homogene raspodjele ojačala, a ne toliko s optimizacijom procesa u kojima je dobivena nehomogena raspodjela u svrhu otklanjanja uzroka iste.

Sljedeća istraživanja navedena su u svrhu prikazivanja kako su raznim procesima dobivanja uspješno pripremljeni homogeni CNT-metalni nanokompoziti i kako je malo istraživanja vezano za upravo HPDC tehnologiju pri kojoj je značajno teže postići homogenu raspodjelu ojačala u matrici:

POSTUPCI U PRAHU [20]:

- METALURGIJA PRAHA (mehaničko legiranje i sinteriranje) – He i *sur.* su pripremili Al – 5 mas.% CNT kompozite napanjanjem aluminija u prahu te sinteriranjem
- METALURGIJA PRAHA (mehaničko legiranje i sinteriranje) – Yang i *sur.* su postigli homogenu raspodjelu CNT u matrici magnezija mehaničkim miješanjem praša u smjesi alkohola i kiseline te sinteriranjem pri visokoj temperaturi.
- METALURGIJA PRAHA (mehaničko legiranje i sinteriranje) – Morsi i Esawi su koristili mlin te postupak mehaničkog usitnjavanja za raspršivanje CNT u matrici aluminija.
- METALURGIJA PRAHA (miješanje, mehaničko legiranje i vruće prešanje) – Kuzumaki i *sur.* su optimizirali vrijeme mehaničkog usitnjavanja za izbjegavanje oštećenja CNT.
- METALURGIJA PRAHA (sinteriranje iskrom u plazmi) – Kim i *sur.* su prvi pripremili homogene Cu-CNT kompozite poboljšane gustoće sinteriranjem iskrom u plazmi.
- METALURGIJA PRAHA (procesi deformiranja praškastih briketa) – Kuzumaki i *sur.* su sintetizirali homogene Al-CNT kompozite ekstruzijom praškastih briketa pri visokoj temperaturi.

POSTUPCI U TALJEVINI (u literaturi je pronađen manji broj istraživanja u smjeru uspješno pripremljenih homogenih nanokompozita u tekućoj fazi) [20]:

- POSTUPCI TALJENJA I KRISTALIZACIJE (lijevanje) – Goh i *sur.* su vrućom ekstruzijom i lijevanjem proizveli Mg-CNT kompozite i dokazali kako se otpornost istih prema lomu uslijed umorljivosti materijala smanjuje pri povećanju udjela CNT-a, ali raspodjela CNT-a u matrici nije spomenuta.
- POSTUPCI TALJENJA I KRISTALIZACIJE (lijevanje u kalupe) – Uozumi i *sur.* su istražili mogućnost dobivanja neporoznih homogenih Al- i Mg-CNT kompozita metodom lijevanja u kalupe.
- POSTUPCI TALJENJA I KRISTALIZACIJE (miješanje u taljevini) – Ultrazvučnim miješanjem Li i *sur.* su postigli poboljšanje mehaničkih svojstava i bolju raspršenost CNT ojačala u Al-matrici.

OSTALE METODE I PROCESI PRIPRAVE HOMOGENIH NANOKOMPOZITA [20]:

- NSD metoda – Noguchi i *sur.* su osmislili postupak disperzije u nano-području te uspješno dobili Al-CNT nanokompozite.
- Laserska depozicija – Hwang i *sur.* su izvijestili o uspješno pripremljenim Ni-10% CNT kompozitima nakon mehaničkog usitnjavanja.
- Kemijska depozicija iz plinske faze (sprejanje u plazmi) – Laha i *sur.* su proizveli cilindrične strukture Al-23%Si-CNT kompozite nanošenjem u plinskoj fazi.
- Elektrokemijska depozicija – Chen i *sur.* su dali prvi izvještaj o elektrokemijskoj depoziciji metal-CNT kompozita i to Ni-14%CNT u elektrolitskoj kupelji.

Naime, navedena literatura [1-7, 20] ukazuje, premda su zaista malobrojni podaci uopće dostupni o metalnim nanokompozitima dobivenim postupkom visokotlačnog lijevanja, koje su koncentracije dodanih ojačala doprinijele najznačajnijem poboljšanju mehaničkih svojstva aluminijskih nanokompozita dobivenih drugim postupcima i koja nanoojačala su prikladnija u odnosu na neka druga i zašto, te u konačnici, koji su legirajući elementi poželjni u samoj leguri kako bi omogućili homogeniju ili homogenu raspodjelu ojačala u materijalu uslijed poboljšanja međukomponentnog djelovanja.

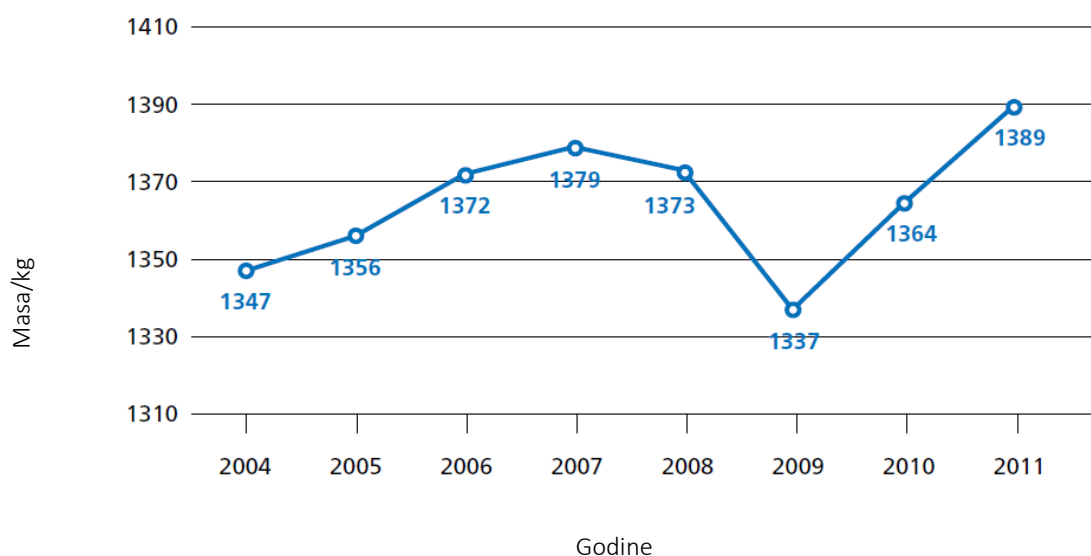
Međutim, bez obzira na sva navedena istraživanja, i dalje je ostala jedna od nepoznanica kako dobiti homogenost ojačala u matrici kada se ojačala nađu s rastaljenim metalom.

Iz literature proizlazi, kako su glavni izazovi kod proizvodnje odljevaka iz metalnih nanokompozita ukoliko su se planirali pripremiti lijevanjem sljedeći: (i) kako uvesti ojačala u taljevinu; (ii) kako ih ravnomjerno rasporediti u matrici; (iii) kako stvoriti i zadržati jake površinske međukomponentne veze između ojačala i matrice.

### 3. IZAZOVI U AUTOMOBILSKOJ INDUSTRIJI I KAKO IH NADVLADATI RAZVOJEM NOVIH MATERIJALA

### 3. IZAZOVI U AUTOMOBILSKOJ INDUSTRIJI I KAKO IH NADVLADATI RAZVOJEM NOVIH MATERIJALA

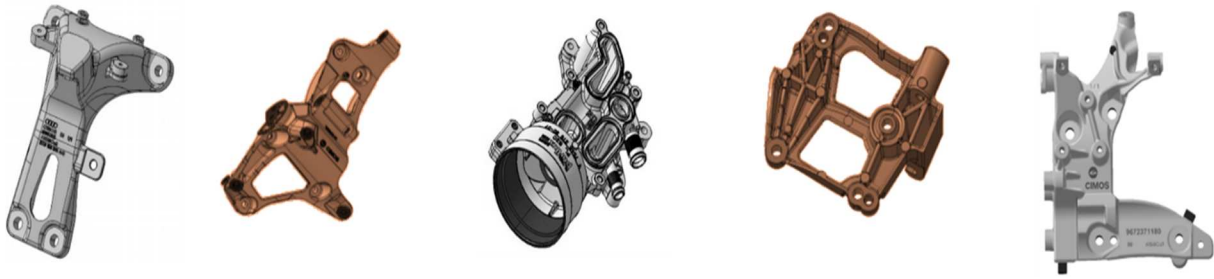
Razvoj materijala, koji svoju primjenu nalaze u industriji transportnih sredstava, usmjeren je smanjenju mase vozila, radi smanjenja potrošnje goriva, uz posljedično smanjenu emisiju CO<sub>2</sub>, u svrhu dobivanja lakših konstrukcijskih dijelova uz zadržavanje mehaničkih svojstava ili poboljšavanja istih. Automobilaska industrija je danas primorana primjenjivati napredne i moderne industrijske metode u postupcima izrade vozila, radi žestoke konkurencije, ali i zbog usklađivanja sa sve strožim ekološkim normama koje zahtijevaju smanjenje emisije ispušnih plinova [8]. Činjenica je kako je u zadnjih 50-tak godina došlo do porasta mase automobila za gotovo 400 kg, unatoč sve većoj primjeni lakših komponenti, ponajviše izrađenih od polimera te „lakih“ aluminijevih legura. Ovaj fenomen poznat je u automobilskoj industriji kao pojam tzv. "spirala mase", a pojavio se kao posljedica povećanja snage motora i brzine automobila, komfora putnika, aktivne i pasivne sigurnosti istih te sve boljih performansi automobila. Smanjenje mase vozila i prihvaćanje ekoloških zahtjeva propisanih u važećoj normi "EURO 6" postali su prioritet za automobilsku industriju [9, 10]. Porast prosječne mase automobila za istu klasu automobila u razdoblju od samo 7 godina između 2004. i 2011. prikazan je na slici 3.1 [10].



Slika 3.1: „Spirala mase“ - porast prosječne mase automobila za istu klasu automobila od 2004.- 2011. [10]

Istraživanja i testiranja pokazala su kako smanjenje mase vozila za 100 kg smanjuje prosječnu potrošnju goriva za  $0,35 \text{ l} \times (100 \text{ km})^{-1}$ , a time i emisiju  $\text{CO}_2$  za  $8,4 \text{ g} \cdot \text{km}^{-1}$ . Sadašnja prosječna emisija  $\text{CO}_2$  je  $140 \text{ g} \cdot \text{km}^{-1}$ , a cilj je da ona bude manja od  $120 \text{ g} \cdot \text{km}^{-1}$  [10]. Zbog toga su u automobilskoj industriji danas aktualna dva industrijska koncepta "Downsizing" koncept čije načelo je smanjenje obujma i "Leichtbau" koncept sa primjenom lakih komponenti. Oba industrijska koncepta "Downsizing" i "Leichtbau" strateški su posebno važni i za ljevačku industriju. Ekonomičnost, produktivnost i tehnološka sposobnost za kvalitetnu izradu tankostijenih multifunkcionalnih odljevaka iz legura lakih metala, postaju strateški pravci u razvoju i proizvodnji odljevaka [8]. Strateško opredjeljenje i geslo današnje automobilske industrije je "lakše - jače - ekonomičnije" i zbog toga u automobilsku industriju, posebice onu metaloprerađivačku, odnosno ljevačku, ulaze na mala vrata nanokompozitni materijali, u svrhu proizvodnje elemenata manje mase, a poboljšanih te ujedno predvidivih mehaničkih svojstava [12].

Lijevanje je vrlo kreativna tehnologija oblikovanja metala s mogućnošću odabira velikog broja različitih tehnoloških rješenja u procesu izrade odljevaka od kojih su neka prikazana na slici 3.2. Odljevci danas moraju biti: multifunkcionalni, tankostijeni, kompaktni, integralni, vrlo kompleksne geometrije, točnih i stabilnih dimenzija radi maksimalnog izbjegavanja operacija strojne obrade po završetku lijevanja i vađenju iz kalupa te hlađenju. Zbog toga je značajno odabrati optimalna tehnološka rješenja u odnosu na izbor sirovine i procesnih parametara s ciljem osiguranja visoko zahtijevane kvalitete i složenosti odljevaka. Pri tome treba posebno voditi računa o konkurentnosti cijene, što je vrlo često presudno za konačnu proizvodnju odljevaka. U zadnjih dvadesetak godina zabilježen je najveći razvoj aluminijevih legura koje se koriste za visokotlačno lijevanje. Visokotlačno lijevanje je prikladna i vrlo produktivna tehnologija za lijevanje složenih tankostijenih odljevaka za široku primjenu [13].



Slika 3.2: Primjeri složenih tankostijenih multifunkcionalnih odljevaka koji se koriste kao autodijelovi dobivenih tehnologijom visokotlačnog lijevanja u tvrtki P.P.C.Buzet d.o.o. grupe CIMOS [12]

Postoji više vrsta lijevanja legura lakih metala:

- Visokotlačno lijevanje u metalne kalupe (HPDC);
- Gravitacijsko lijevanje u metalne kalupe (GDC);
- Niskotlačno lijevanje u metalne kalupe (LPDC);
- Lijevanje prototipova u pješčane kalupe [13,14].

Bez obzira na značajan razvoj ljevačkih tehnologija, procesa i legura te bez obzira na veliku primjenu upravo lakih metala za lijevanje, strategije ukazuju da i u metaloprerađivačkoj industriji općenito ima još prostora za poboljšanje materijala uz dodatno smanjenje mase [10]. U skladu s navedenim, pojavila se potreba za istraživanjem u smjeru razvoja kompozitnih i nanokompozitnih metalnih materijala dobivenih postupcima lijevanja, a posebice visokotlačnim lijevanjem. Napredni materijali kao što su nanokompoziti, nezamjenjiv su dio razvoja industrije, odnosno nadvladavanja sve većih izazova u smislu korištenja obnovljivih izvora energije, uštede energije, povoljnije proizvodnje i smanjenja emisije CO<sub>2</sub>. Istraživanja koja idu u smjeru kako visokotlačnim postupkom dobiti tanje odljevke boljih mehaničkih svojstava predstavljaju inovaciju na hrvatskom tržištu koja bi mogla imati i važan ekonomski značaj.

#### 4. ALUMINIJEVE LEGURE ZA LIJEVANJE KAO METALNA MATRICA NANOKOMPOZITNIH MATERIJALA



#### 4. ALUMINIJEVE LEGURE ZA LIJEVANJE KAO METALNA MATRICA NANOKOMPOZITNIH MATERIJALA

Aluminijeve legure za lijevanje nalaze sve veću primjenu u svim industrijskim granama, a posebice u automobilske industriji, gdje se zahtijeva visoka pouzdanost, sigurnost i kvaliteta odljevaka. Za postizanje tih svojstava potrebno je definirati vrstu legure, optimalno dizajnirati i konstruirati odljevke, provesti metaluršku pripremu i obradu taljevine te na kraju odabrati optimalnu tehnologiju lijevanja. Tehnologija lijevanja i ljevačka forma čine tehnološki sustav lijevanja te određuju način i brzinu skrućivanja i razvoj mikrostrukture odljevaka. Tehnološki sustav lijevanja odljevaka mora spriječiti nastajanje raznih ljevačkih grešaka, jer sve to u konačnici određuje mehanička svojstva i općenito funkcionalnost odljevaka. U zadnjih dvadesetak godina zabilježen je najveći razvoj aluminijevih legura koje se koriste u tehnologiji visokotlačnog lijevanja. Ova tehnologija je najproduktivnija i najprikladnija, odnosno optimalna, za lijevanje multifunkcionalnih, složenih, tankostijenih odljevaka [12].

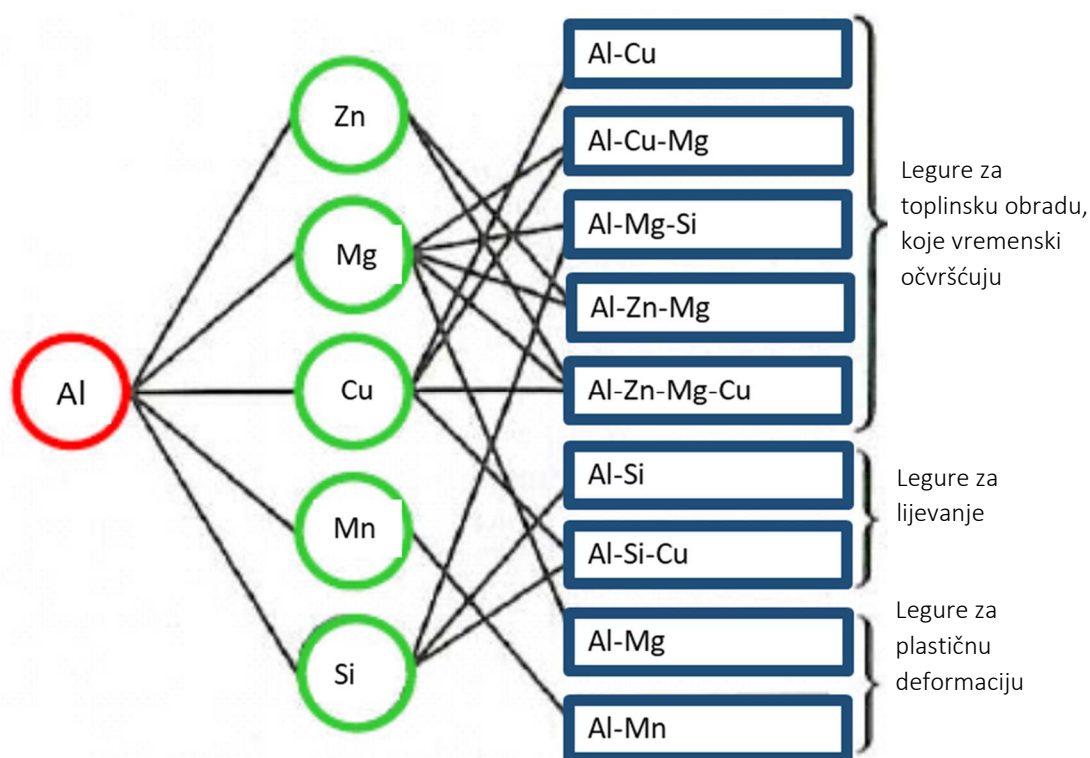
Aluminij (Al) je laki metal, poslije kisika i silicija najrašireniji je kemijski element u Zemljinoj kori (maseni udio cca. 8,0 %) te se nalazi u prirodi kao sastavni dio Zemljine kore, gline i mnogih stijena. Gustoća aluminija je  $2,70 \text{ kg}\cdot\text{dm}^{-3}$ , dobro provodi toplinu i vodič je električne struje. Čisti aluminij je prvi put dobiven metodom odvajanja 1825. godine od strane Hans Christian Ørstedta iz Danske, a prva proizvodnja aluminija klasičnim kemijskim načinom zabilježena je 1854. godine od strane Henri Sainte-Claire Devillea, koji je prvi proizveo aluminij na komercijalnom nivou. Aluminij je tada, kao i zlato, imao status plemenitog metala i prodavao se u gramima. Paul T. Heroult u Francuskoj i Charles Martin Hall u Americi su 1866. godine, simultano i neovisno jedan od drugoga otkrili i patentirali elektrokemijski redukcijски proces dobivanja aluminija koji je i danas u uporabi. Primjena čistog aluminija u tehnici je ograničena radi njegovih relativno loših mehaničkih svojstava, prije svega niske čvrstoće i tvrdoće. Kao čisti metal najčešće se koristi za izradu električnih vodiča, jer od svih metala aluminij ima najpovoljniji omjer električne vodljivosti i gustoće. Ima i dosta široku primjenu kao ambalaža u prehrambenoj industriji. Aluminij i njegove legure sve više se uporabljaju tamo gdje do izražaja

trebaju doći njihova dobra mehanička, kemijska i električna svojstva, mala masa i lijep izgled: u gradnji aviona, automobila i drugih vozila, strojeva, elektrotehnici, kemijskoj industriji, kućanstvu, građevinarstvu, arhitekturi, itd. [15].

Nakon legura željeza među koje spada i čelik, aluminij i njegove legure su najzastupljeniji metalni materijali u metaloprerađivačkoj industriji. Općenito, njihova karakteristika je mala masa uz znatnu čvrstoću. Specifična i vrlo poželjna svojstva većine Al-legura su: sposobnost oblikovanja i lijevanja, otpornost prema koroziji i kemijskim utjecajima, mogućnost povećanja čvrstoće, tvrdoće i žilavosti, sposobnost poprimanja visokog sjaja poliranjem i dr. Radi svega navedenog osigurana je široka primjena aluminijevih legura u izradi konstrukcijskih metalnih dijelova kao i radi vrlo povoljnog omjera čvrstoće i gustoće, jer naime aluminij ima tri puta manju gustoću od željeza [15].

Aluminijeve legure dijele se na:

- Al-legure za lijevanje (aluminijeve ljevačke legure dijele se prema glavnim legirajućim elementima na grupe: Al-Si, Al-Cu, Al-Mg, Al-Si-Cu, Al-Si-Mg i Al-Zn-Mg);
- Al-legure za gnječenje (plastičnu deformaciju) [15, 16].



Slika 4.1: Najčešće primjenjivane Al-legure u kombinacijama s najvažnijim legirajućim elementima [15]

Na slici 4.1. prikazane su najčešće primjenjivane aluminijske legure u kombinacijama s najvažnijim legirajućim elementima te procesima za njihovu obradu [15].

Youngov modul ili modul elastičnosti (Tablica 4.1) aluminijskih legura za lijevanje iznosi 65 – 80 GPa i zato su elastične deformacije aluminijskih legura 2,5 do 3 puta veće nego kod čelika, pa radi toga imaju dobra svojstva "prigušivanja" udaraca u području elastičnih deformacija. Čvrstoća čelika je 2,5 do 3 puta veća od čvrstoće aluminijskih legura. Međutim, ako prilikom konstruiranja treba uzeti u obzir čvrstoću po jedinici mase, onda čelik i nije u prednosti. Dinamička čvrstoća aluminijskih legura iznosi otprilike 60 % statičke čvrstoće istih. Mehanička svojstva aluminijskih legura ovise o veličini kristalnih zrna, a mogu se još više poboljšati toplinskom obradom umjetnim starenjem i precipitacijskim očvršćivanjem.

Za primjenu aluminijskih legura važna je mogućnost njihova lijevanja u složene odljevke. Osjetljivost na zareze koji nastaju kao oštećenja kod aluminijskih legura, veća je nego kod sivog lijeva. Finozrnata struktura postiže se lijevanjem u metalne kalupe, zatim dodacima modifikatora u taljevinu (natrij, stroncij, antimon) i raznih sintetskih cjepiva te odgovarajućim kemijskim sastavom legure [13]. U tablici 4.1 prikazana su svojstva aluminijskih legura koje se koriste za postupke lijevanja.

Tablica 4.1: Svojstva aluminijskih legura za lijevanje [13]

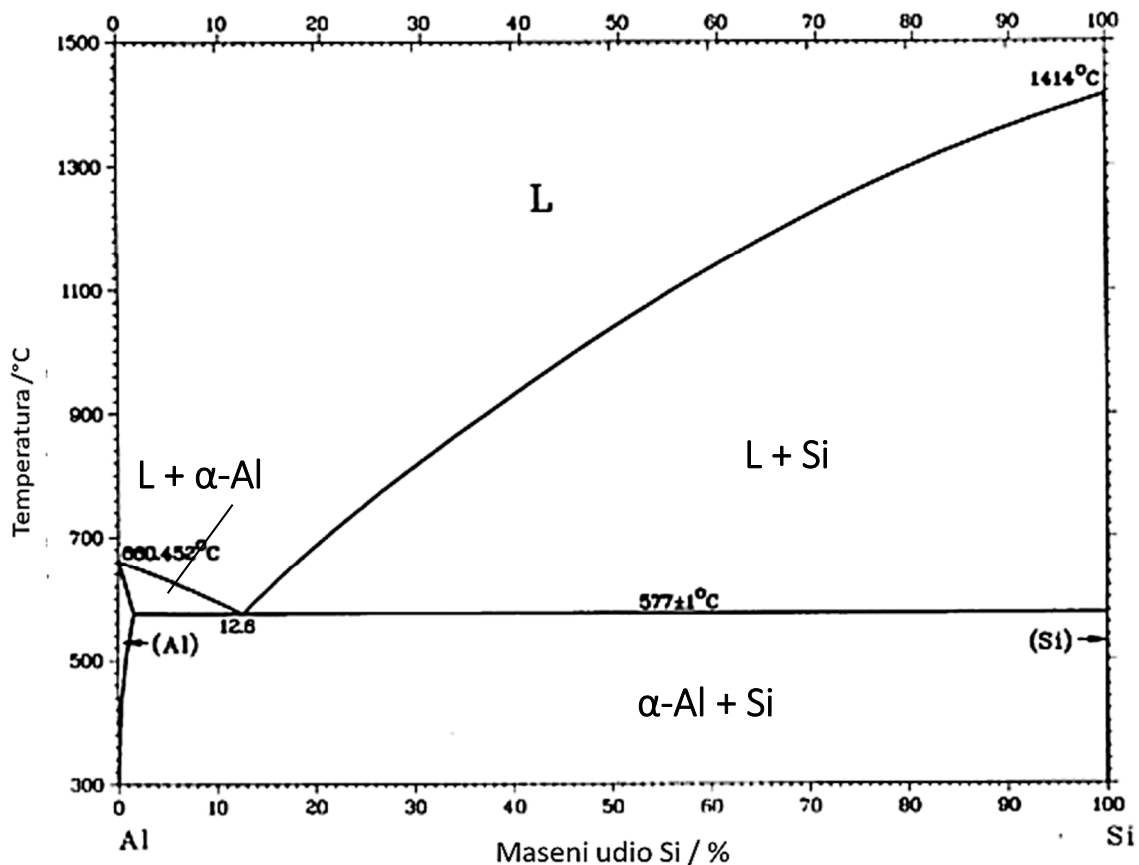
$R_m$	Vlačna čvrstoća (MPa)	70 – 505
$R_{p0,2}$	Granica razvlačenja (MPa)	20 – 455
$A$	Istezljivost (%)	<1 – 30
$HB$	Tvrdoća po Brinellu	30 – 150
$\lambda$	Toplinska vodljivost ( $W \cdot m^{-1} \cdot K^{-1}$ ) pri 25°C	85 – 175
$R_L$	Granica loma (MPa)	55 – 145
$\alpha$	Koeficijent linearne toplinske ekspanzije pri 20°C i 100°C ( $^{\circ}C^{-1}$ )	$17,6 - 24,7 \cdot 10^{-6}$
$\tau$	Smična čvrstoća (MPa)	42 – 325
$E$	Modul elastičnosti (GPa)	65 – 80
$\rho$	Gustoća ( $g \cdot cm^{-3}$ )	2,57 – 2,95

Temperature lijevanja aluminijskih legura kreću su od 650 do 750 °C, a volumno stezanje za vrijeme skrućivanja iznosi 3,5 do 6,8 %. Tijekom lijevanja taljevina reagira s kisikom iz zraka uz stvaranje oksida  $Al_2O_3$ . Zbog male razlike u gustoći između taljevine i Al-oksida, oksidi se vrlo teško izdvajaju iz taljevine te narušavaju homogenost legure i s time slabe mehanička svojstva odljevaka. Za smanjenje mogućnosti nastajanja Al-oksida tijekom lijevanja potrebno je težiti k laminarnom strujanju taljevine, odnosno izvršiti lijevanje odljevaka s čim manjom turbulencijom taljevine [12]. Pripremljena taljevina se pročišćava filtriranjem prije ili tijekom lijevanja, a mogu se koristiti različiti filtri: metalne žice, porozne pjenaste keramike, grafitni filtri i dr. Za izbjegavanje plinske mikroporoznosti izazvane vodikom u odljencima, taljevina se čisti propuhivanjem s inertnim plinovima (argon, dušik) ili reaktivnim plinovima (klor, freon) kao i drugim postupcima rafinacije [12-16] u fazi miješanja prije lijevanja u kalupe.

#### 4.1. Ljevačke legure aluminija sa silicijem (Al-Si)

Ljevačke legure aluminija sa silicijem su aluminijske legure koje se najčešće koriste za lijevanje, a poznatije su pod nazivom "silumini". Odlično su livljive i koriste se za geometrijski komplicirane odljevke koji imaju dobra mehanička svojstva, otporne su na koroziju i mogu se zavarivati [17]. Primjena legure je ograničena radnom temperaturom do 300 °C, jer nakon toga dolazi do izrazitog pada čvrstoće iste. Fazni binarni dijagram Al - Si sustava prikazan na slici 4.2 [18] ukazuje na relativno jednostavan binarni sustav iz kojeg se vide karakteristične temperature, sastavi i pojedini fazni konstituenti:

- $\alpha$ -primarni kristal mješanac aluminija s maksimalnom topivošću Si u Al od 1,65 mas. % u kristalnoj rešetci aluminija (FCC);
- sekundarna faza je čisti silicij.



Slika 4.2: Binarni dijagram stanja Al - Si sustava [18]

Talište čistog Al je na temperaturi 660 °C, a talište čistog Si je na 1414 °C. Eutektička reakcija  $L \rightarrow \alpha\text{Al} + \text{Si}$ , odnosno prijelaz tekuće faze (L) u krutu fazu odvija se na eutektičkoj temperaturi od  $T_E = 577 \pm 1,0$  °C, s  $12,2 \pm 0,1$  mas. % Si [14]. Najvažnije svojstvo silicija u aluminijevim legurama je poboljšanje sposobnosti lijevanja. Dodatak silicija čistom aluminiju znatno poboljšava livljivost, otpornost na tople pukotine i sposobnost punjenja alata. Dodatak silicija također doprinosi i ukupnom smanjenju mase odljevaka i drugih komponenata izrađenih od Al-Si legura.

Na osnovu masenog udjela silicija u Al-Si legurama one se dijele na:

- podelutektičke legure (< 12 % mas. Si);
- eutektičke legure (12 - 13 % mas. Si);
- nadeutektičke legure (> 13 do 24 % mas. Si) [15].

## 4.2. Utjecaj legiranja na svojstva aluminijevih legura

Legirajući elementi dodaju se čistom aluminiju najčešće radi povećanja čvrstoće, ali značajno utječu i na druga tehnološka, fizikalna, elektrokemijska i korozijska svojstva, a u rastaljeni aluminij se vrlo rijetko dodaju kao čisti elementi. U industrijskim procesima izrade ljevačkih legura najčešće se dodaju kao predlegure aluminija s određenim udjelom (mas. %) legirajućeg elementa i to u različitim oblicima: kao ingoti, blokovi, briketi, žice, šipke, itd. Fizikalna svojstva kao što su: gustoća, temperaturni interval taljenja i skrućivanja, koeficijent toplinske ekspanzije, električna i toplinska vodljivost značajno se mijenjaju dodavanjem jednog ili više legirajućih elemenata. Intenzitet promjena tih svojstava specifičan je za dodatak svakog pojedinog elemenata i ovisi o tomu nastaje li pritom kristal mješanac ili sekundarna faza [13].

Snižavanjem temperature, granica topljivosti se smanjuje. Ovo smanjenje topljivosti od više koncentracije pri povišenim temperaturama do relativno niskih koncentracija pri niskim temperaturama je jedna od osnovnih karakteristika koja pruža osnovu za povećanje tvrdoće i čvrstoće aluminijevih legura toplinskom obradom homogenizacijskim žarenjem i slijedom operacija gašenja i precipitacijskog očvršćivanja. Ipak, ti se naknadni postupci nastoje izbjeći, kako bi se gotov proizvod dobio po vađenju iz kalupa i hlađenja na zraku nakon samog lijevanja, bez ikakve naknadne obrade.

Legure Al-Mg-Si omogućuju da se nakon toplinske obrade precipitacijskim očvršćivanjem postiču dobra mehanička svojstva, čvrstoća, tvrdoća i posebno žilavost, dok silicij omogućuje relativno dobru livljivost, a precipitacijski izlučena intermetalna faza  $Mg_2Si$  na granicama primarnih Al-dendrita osigurava odlična mehanička svojstva. Dodane količine od 0,3 - 0,7 % mas. magnezija (Mg) u bilo koju leguru koja sadrži silicij povećati će mehanička svojstva i učiniti će ih toplinski obradivima. Veće količine magnezija nemaju dobar učinak. Suvišak magnezija, iznad zahtijevanog te stvaranje  $Mg_2Si$  faze bitno smanjuje topljivost tog spoja u krutoj fazi te se  $Mg_2Si$  izlučuje na granicama dendrita. Aluminijeve legure za lijevanje sustava Al-Mg-Si obično sadrže glavne legirajuće elemente: silicij 6,0 - 11,0 mas. % i magnezij 0,1 - 0,6 mas. %. Magnezij ima značajan utjecaj na bolje međukomponentno povezivanje, odnosno, moćenje kalupa te povećava gustoću legure i mehaničku čvrstoću, ali također uzrokuje i koroziju jer se na mikrorazini stvaraju manje plemeniti precipitati što svakako ukazuje na

činjenicu da se koncentracija legirajućih elemenata, koji će se eventualno koristiti za poboljšanje nekog od željenih svojstava legure, mora strogo proračunati i ograničiti [13,15].

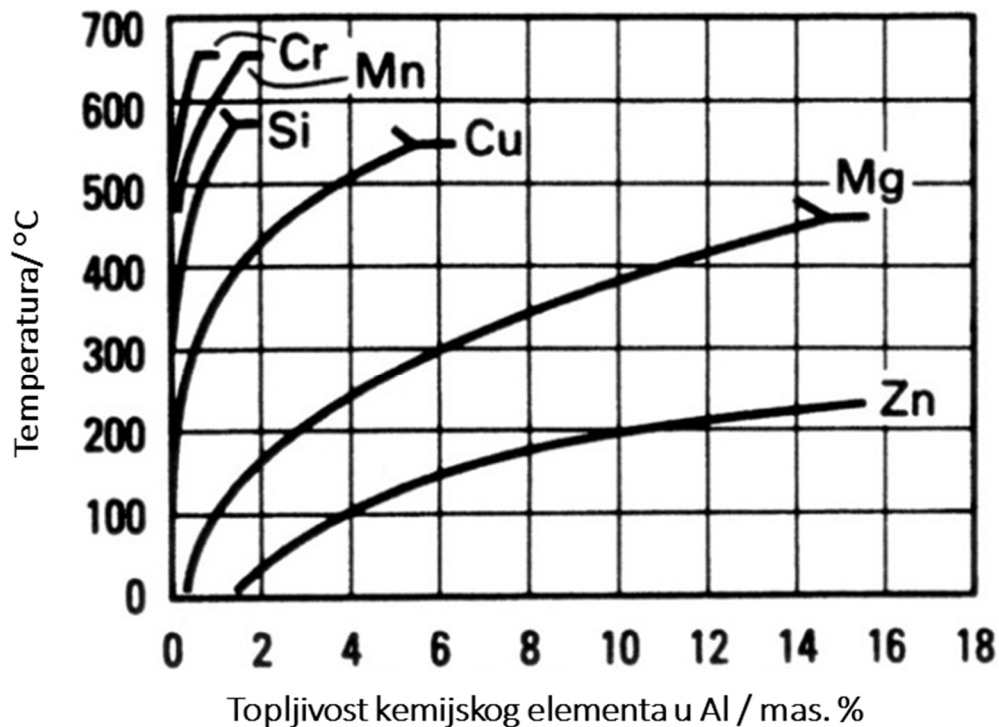
Najzastupljenije Al - Si ljevačke legure legirane sa Mg prema normi EN 1706 prikazane su u tablici 4.2 [13-16,19].

Tablica 4.2: Oznake i kemijski sastav najzastupljenijih aluminijskih legura Al – Si (Mg) prema normi EN 1706 [13-16,19]

Legura	Norma	Kemijski sastav u mas. %	
		Si	Mg
AlSi7Mg	EN AC-42000	6,50 - 7,50	0,20 - 0,65
AlSi10Mg	EN AC-43000	9,00 - 11,00	0,20 - 0,45
AlSi12	EN AC-44100	10,50 - 13,50	0,10

Legura Al-Si-Cu se vrlo često primjenjuje kod visokotlačnog i gravitacijskog lijevanja, a nešto manje za lijevanje u pješčane kalupe. Bakar u legurama povećava čvrstoću i smanjuje tvrdoću, što povoljno utječe na obradivost legure tehnologijama skidanja čestica (strugotine), dok silicij povećava livljivost i smanjuje mogućnost nastajanja toplih pukotina tijekom skrućivanja. Al-Cu legure s manje od 5,65 mas. % bakra mogu se toplinski obraditi uz bitno povećanje čvrstoće i tvrdoće. Nadeutektičke legure sa 12 - 30 mas. % Si uz sadržaj bakra imaju primjenu kod odljevaka otpornih prema trošenju, a bakar povećava čvrstoću i tvrdoću na povišenim temperaturama. Legure Al-Zn-Mg nemaju široku primjenu, jer tek nakon prirodnog starenja od 30 dana postižu punu čvrstoću [13-16].

Topljivost značajnijih legirajućih elemenata u aluminiju u krutom stanju kao funkcija temperature prikazana je na slici 4.3 [15].



Slika 4.3: Ravnotežni binarni dijagram topljivosti u krutom stanju za uobičajene legirajuće elemente u aluminiju (Si, Mg, Cu, Mn, Zn, Cr) [15]

Modifikacija silicija može se postići dodatkom natrija (Na) ili stroncija (Sr) u eutektičke i podeutektičke legure. Za nadeutektičke legure kao modifikatori se koriste fosfor (P) i antimon (Sb). Podeutektičke legure koje imaju sadržaj silicija manji od 12,0 mas. % uglavnom se legiraju s magnezijem (Mg). Dodavanjem modifikatora (Na, Sr) poboljšava se oblik eutektika ( $\alpha\text{Al}+\text{Si}$ ) u mikrostrukтури. Time se stvaraju preduvjeti za znatno povećavanje mehaničkih svojstava. Nakon toplinske obrade precipitacijskim očvršćivanjem, postižu se relativno visoka mehanička svojstva, vlačna čvrstoća veća od 300 MPa, istezljivost veća od 10,0 % i tvrdoća po Brinellu približno 100 te kao takvi, odljevci se mogu primijeniti za izradu visokodinamički opterećenih dijelova i konstrukcija. Dodatkom bakra (Cu) legurama se povećavala specifična gustoća, čvrstoća, tvrdoća i otpornost na trošenje, ali se bitno narušavala njihova otpornost na koroziju [13].

U novijim generacijama aluminijevih legura, čiji je razvoj vrlo intenzivan, legirajući element mangan (Mn) imao je vrlo veliki značaj koji utječe na povećanje čvrstoće i otpornosti. Među te legure spada i legura AlSi9MgMn kao još jedna od legura koja nalazi sve veću primjenu



u automobilske industrije za izradu strukturnih dijelova automobila tehnologijom visokotlačnog lijevanja [15].

### 4.3. Aluminijske legure u automobilske industrije

Za uspješan razvoj nanokompozitnih materijala visokotlačnim lijevanjem trebalo je, na temelju literaturnih spoznaja i eksperimentalnih istraživanja, odabrati prikladnu Al-leguru kao metalnu matricu, koja se već u velikoj mjeri koristi za proizvodnju autodijelova. Poznato je da se danas automobilska industrija suočava s ozbiljnim ekološkim problemima i zahtjevima za smanjenjem emisije ispušnih plinova pri vožnji, odnosno za smanjenjem ukupne mase vozila.

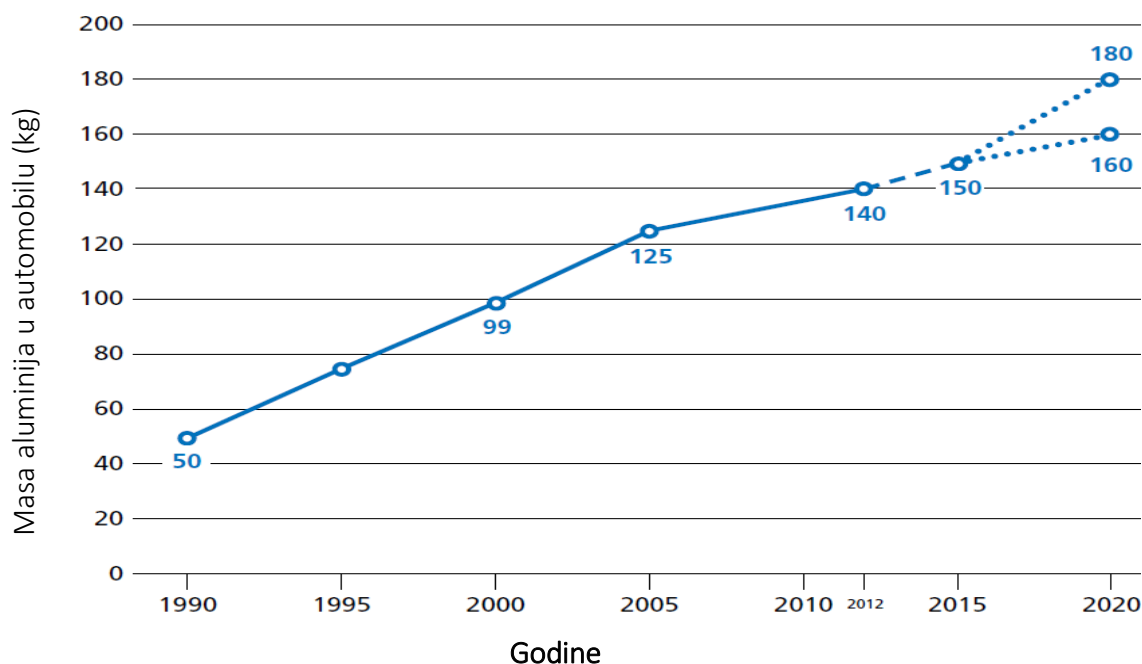
Strateški razvojni pravac i generalno opredjeljenje u automobilske industrije postaje izrada aluminijskih odljevaka za tzv. "strukturne komponente". Dakle, to su različiti dijelovi karoserije automobila: nosači, kolone, vrata, blatobrani, šasije, podvozja, a s primjenom Al-legura umjesto čelika za njihovu izradu ukupna masa vozila se smanjila za 30 - 40 %. Proizvodnja ovakvih odljevaka zahtijeva specijalne postupke lijevanja i vrlo sofisticiranu tehnološku opremu, zatim strojeve i alate za lijevanje vrlo velikih gabarita i visoke složenosti. U tu se svrhu većinom koriste isključivo aluminijske legure koje osiguravaju visoku čistoću, te s posebnim tehnološkim i fizikalnim svojstvima. Osim tehnološkog svojstva livljivosti i obradivosti, potrebna su odlična mehanička svojstva, posebno žilavost i duktilnost, zatim antikorozijska i sposobnost zavarivanja [10,12].

Današnji razvoj primjene aluminija kreće se prema tehnologiji izrade aluminijskih kompozita i aluminijskih pjena. Naravno, preteče u tome su i nadalje automobilska i zrakoplovna industrija. Što lakši materijali, što veća trajnost, izdržljivost, sigurnost, ekonomičnost te povoljni aspekti smanjenog negativnog utjecaja na okoliš ostaju i dalje glavni motivi razvoja univerzalne primjene aluminija u današnjoj civilizaciji. Kao uvijek i u svemu, uz niz prednosti i ovdje u primjeni pjena i kompozita postoje određena ograničenja i nedostaci. Primjerice, aluminijske pijene nisu stabilne i neujednačeno su kompaktne, a vrlo zahtjevno se ekonomično recikliraju [10].

Automobilska industrija je danas primorana primjenjivati napredne i moderne industrijske metode u postupcima izrade automobila, radi žestoke međusobne konkurencije ali i zbog usklađivanja sa sve strožim ekološkim normama koje zahtijevaju smanjenje emisije ispušnih plinova, odnosno smanjenje potrošnje goriva.

Aluminijeve ljevačke legure, sa svojim odličnim mehaničkim svojstvima i gustoćom od  $2,7 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$  [17], izrazito su potencijalno dobar materijal koji se sve više primjenjuje u automobilu kao zamjena za komponente legura željeza. Univerzalno se koriste za izradu najvažnijih konstrukcijskih i pogonskih dijelova automobila kao što su: motor, transmisija i prijenos, konstrukcija karoserije i podvozja, za električnu i toplinsku distribuciju energije, aktivnu i pasivnu zaštitu komponenata, interijer i unutrašnjost vozila.

Osim toga, glavni i vitalni dijelovi motora: glava i blok, klipovi, nosači ležajeva, zatim kućišta od turbokompresora, filtera goriva, ulja i vode, poklopci glave motora, mjenjača, alternatora, su sve redom aluminijevi odljevci iz različitih aluminijevih legura. Kao nosivi dijelovi opreme lijevaju se različiti nosači: motora, alternatora, kompresora, visokotlačnih pumpi i sl. [11]. Osim toga aluminij se sve više koristi u izradi metalnih kompozita u kombinaciji sa drugim materijalima: keramikom, aluminijevim oksidom ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ), grafitom, silicijevim karbidom ( $\text{SiC}$ ), plastikom, itd., ali i kao dodatak u kompozitima s drugim metalima: legurama željeza, magnezijem, titanijem, bakrom, itd. Europska automobilska industrija smatra se avangardnom u svjetskim razmjerima u primjeni aluminija i lakih metala. Porast ugradnje aluminijevih komponenti u europskim vozilima prikazan je na slici 4.4 [10].



Slika 4.4: Krivulja porasta mase aluminijskih dijelova u europskim vozilima u posljednjih 30 godina [10]

Trenutno se u europska vozila ugrađuje u prosjeku 150 kg aluminija. Realna je pretpostavka kako će se taj udio povećati za još otprilike 40 kg vrlo brzo primjenom inovativnih tehnologija konstrukcije i lijevanja s novim aluminijevim legurama i kompozitima te nanokompozitima. Na taj način će se dodatno povećati performanse vozila u smislu većih akceleracija, bržeg zaustavljanja, lakšeg upravljanja i većeg komfora automobila, a što je najvažnije vozila će biti ekološki prihvatljivija. Svaka novo ugrađena zamjenska komponenta aluminija mase od 1,0 kg, kao ekvivalent smanjuje masu vozila za 1,0 kg. Smanjenje mase od 1 kg predstavlja ukupno smanjenje emisije od 20 kg CO<sub>2</sub> u životnom vijeku jednog vozila s prijeđenih 200.000 km [10].

Naravno, postoji mnogo razloga za povećanje korištenja aluminijevih legura u odnosu na materijale na bazi željeza. Aluminijski odljevci kao komponente imaju u tome veliku prednost, jer lijevanjem se najbrže dobiva gotovi konačni funkcionalni oblik uz minimalnu strojnu i završnu toplinsku obradu, a proces se može automatizirati i učiniti visoko produktivnim. Pojedini automobilski dijelovi i sklopovi iz legura željeza od kojih se zahtijevaju visoke vrijednosti mehaničkih svojstava, posebno čvrstoće i žilavosti, a koje se trenutno ne

moгу postići s aluminijevim legurama ili lakšim isplativijim kompozitima, ostati će i dalje iz legura željeza, jer trenutno za njih ne postoji alternativa.

Mehanička svojstva i dimenzijska postojanost odljevaka mogu se dodatno poboljšati s nekom od metoda toplinske obrade: precipitacijskim očvršćivanjem, umjetnim starenjem ili žarenjem za popuštanje unutarnjih napetosti. Koja od metoda će se primijeniti ovisi o zahtijevanim mehaničkim svojstvima odljevka i funkcionalnim karakteristikama. Bez obzira što je načelno moguća toplinska obrada, homogenizacija i precipitacijsko očvršćivanje s kojom se dobiju najbolja mehanička svojstva odljevaka, odnosno kombinacija čvrstoće i duktilnosti, ipak je u praksi treba izbjegavati, naravno ako je to moguće. Prvi razlog je što nakon homogenizacije na temperaturi 540 °C i gašenja u vodi, kod složenih tankostijenih odljevaka dolazi do njihovih nepoželjnih deformacija oblika i krivljenja, odnosno raznih dimenzijskih problema. Drugi razlog je što na visokim temperaturama homogenizacije u odljevku dolazi do ekspanzije zračnih mjehura i zaostalih plinova zarobljenih pri visokotlačnom lijevanju, a površine odljevaka postanu "mjehurave" i odljevci neuporabljivi [12].

#### 4.4. Legura AlSi9Cu3(Fe)

Standardna aluminijska legura AlSi9Cu3(Fe) oznake EN AC 46000 prema normi EN 1706, je najzastupljenija Al-legura koja se koristi za izradu odljevaka tehnologijom visokotlačnog lijevanja, a posebice je primjenu našla u automobilskoj industriji, odnosno proizvodnji autodijelova. Iz ove legure izrađuju se npr: kućišta motora, mjenjača, filtera, alternatora, turbokompresora te nosači motora, itd. [11].

Kemijski sastav legure AlSi9Cu3(Fe) propisan normom DIN EN 1706 [19] prikazan je u tablici 4.3. Istom normom su propisane i vlačna čvrstoća ( $R_m$ ) od 240 MPa te minimalno istezljivost ( $A$ ) pri lomu 1 %.

Tablica 4.3: Kemijski sastav legure AlSi9Cu3(Fe) prema zahtjevima norme EN 1706 [19]

Maseni udio (%)									
Si	Fe	Cu	Mn	Mg	Zn	Ti	Cr	Pb	Sn
8,0 - 11,0	≤ 1,3	2,0 - 4,0	≤ 0,55	0,05 - 0,55	≤ 1,2	≤ 0,25	≤ 0,15	≤ 0,35	≤ 0,015

Bitne značajke i karakteristike ove Al-legure su relativno dobra mehanička svojstva, čvrstoća i tvrdoća, te nešto niža svojstva elastičnosti i korozijske postojanosti. Kod aluminijskih legura za lijevanje AlSi9MgMn i AlSi9Cu3(Fe) poznat je utjecaj prirodnog i umjetnog starenja na promjene mehaničkih svojstava legure, odnosno starenjem dolazi do očvršćivanja i povećanja mehaničkih svojstava materijala. Bez obzira što korištena AlSi9Cu3(Fe) legura nije prvobitno namijenjena toplinskoj obradi, ona ipak može očvršćivati toplinskom obradom, kao uostalom aluminijske legure općenito. U svrhu bržeg postizanja povećanih mehaničkih svojstava može se koristiti postupak umjetnog starenja ili stabilizacijskog žarenja s kojim se dodatno poboljšava dimenzijska postojanost odljevaka nakon njihove mehaničke obrade [11].

Al-legura EN AC 4600 AlSi9Cu3(Fe) je aluminijska legura koja je razvijena i namijenjena za izradu odljevaka tehnologijom visokotlačnog lijevanja. Značajke ove tehnologije su punjenje alata velikim brzinama toka taljevine ( $v = 30 - 60 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ ), zatim visoki specifični tlakovi lijevanja (6.000 - 10.000 MPa), te velike brzine hlađenja odljevaka u alatima ( $20 - 150 \text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{s}^{-1}$ ), koje povoljno utječu na mikrostrukturu legure i mehanička svojstva odljevaka. Slijed formiranja faza pri očvršćivanju legure AlSi9Cu3(Fe) prikazan je u tablici 4.4 [11].

Tablica 4.4: Slijed formiranja faza AlSi9Cu3(Fe) [11]

R. Br.	Temperatura (°C)	Reakcija	Opis mikrostrukture
1	609	$L \rightarrow \alpha\text{Al}$	Razvoj mreže dendrita.
2	590	$L \rightarrow \alpha\text{Al} + \text{Al}_{15}(\text{Fe},\text{Mn})_3\text{Si}_2 + \text{Al}_5\text{FeSi}$	Precipitacija AlMnFe faze.
3	575	$L \rightarrow \alpha\text{Al} + \text{Si} + \text{Al}_{15}(\text{Fe},\text{Mn})_3\text{Si}_2 + \text{Al}_5\text{FeSi}$	Glavna eutektička reakcija uz precipitaciju MnFe faze.
4	554	$L \rightarrow \alpha\text{Al} + \text{Si} + \text{Mg}_2\text{Si} + \text{Al}_8\text{Mg}_3\text{FeSi}_2$	Glavna eutektička reakcija uz precipitaciju $\text{Mg}_2\text{Si}$ i $\text{Al}_8\text{Mg}_3\text{FeSi}_2$ .
5	525	$L \rightarrow \alpha\text{Al} + \text{Si} + \text{Al}_2\text{Cu} + \text{Al}_5\text{FeSi}$	Precipitacija $\text{Al}_2\text{Cu}$ .
6	507	$L \rightarrow \alpha\text{Al} + \text{Si} + \text{Al}_2\text{Cu} + \text{Al}_5\text{Mg}_8\text{Si}_6\text{Cu}_2$	Precipitacija kompleksnih eutektičkih konstituenata $\text{Al}_2\text{Cu}$ i $\text{Al}_5\text{Mg}_8\text{Si}_6\text{Cu}_2$ .

Fizikalno-mehanička svojstva aluminijske legure za lijevanje koja je predmet interesa ove doktorske disertacije mogu se dalje sagledati te željeno podešavati za specifičnu primjenu kroz slijedeće aspekte:

- kemijski sastav legure kojim je određen osnovni potencijal za postizanje specifičnih fizikalnih i mehaničkih svojstava legure, a manifestira se međusobnom interakcijom aluminijske s legirajućim elementima, ojačalima i međusobnim utjecajima pojedinih elementa koji potiču stvaranje faza i kristala mješavina pogodnih za razvoj i postizanje tih svojstava legure;

- različite procese lijevanja koji definiraju način ulijevanja aluminijske legure u ljevačke forme uz prirodno skrućivanje odljevaka u formama s različitim brzinama odvođenja topline i utjecaj na konačnu mikrostrukturu odljevaka;
- brzinu hlađenja forme koja se može regulirati raznim tehnološkim termoregulacijama tijekom i nakon skrućivanja odljevka te na taj način određuje strukturne pojave koje utječu na fizikalna i mehanička svojstva odljevaka;
- cjelovit mehanizam skrućivanja koji uz kompleksnu geometriju odljevka i dinamiku toka taljevine utječu na pojavu eventualnih grešaka u odljevcima, koje se pri skrućivanju pojavljuju kao unutarnja poroznost odljevka (poroznost može biti posljedica stezanja pri skrućivanju, vodikove poroznosti, pukotina i nemetalnih uključaka koji oslabljuju metalnu matricu);
- toplinsku obradu odljevaka, vremenske režime i brzine zagrijavanja, prigrijavanja, hlađenja, gašenja, precipitacijskog očvršćivanja i umjetnog starenja [13].

U ovoj doktorskoj disertaciji pažnja je bila posvećena planiranju i utjecanju na željena fizikalno-mehanička svojstva nanokompozita kroz utjecaj: na kemijski sastav; na položaj uvođenja ojačala u taljevinu; te na postupke homogenizacije nanokompozita.

## 5. NANOKOMPOZITNI MATERIJALI ZA PRIMJENU U AUTOMOBILSKOJ INDUSTRIJI



## 5. NANOKOMPOZITNI MATERIJALI ZA PRIMJENU U AUTOMOBILSKOJ INDUSTRIJI

Kompozitni materijali (kompoziti) su ili građeni od međusobno čvrsto spojenih različitih materijala u svrhu dobivanja novog, drugačijeg materijala, s fizikalnim ili kemijskim svojstvima koja nadmašuju svojstva pojedinačnih dijelova (komponentata) ili s potpuno novim svojstvima. Pritom se ne radi samo o poboljšanju preradbenih, doradnih i uporabnih svojstava (na primjer povećanje specifične čvrstoće i specifičnog modula elastičnosti, lomne žilavosti, toplinske postojanosti, otpornosti prema abraziji i puzanju), nego i prijevoznih (transportnih), skladišnih, otpadnih svojstava, uključujući konačno i cijenu. Većina kompozita sadrži jedan materijal kao kontinuiranu fazu (matricu), a u nju su uklopljeni odvojeni dijelovi druge faze, koja najčešće ima funkciju ojačala. Razlikuju se kompoziti ojačani vlaknima, kompoziti ojačani česticama, strukturni kompoziti i stanična kruta tijela [20].

Naziv nanokompozit koristi se za opisivanje širokog spektra materijala u kojima bar jedna komponenta ima submikronske dimenzije. Prema mnogo boljoj i restriktivnijoj definiciji, pravi nanokompoziti su iz temelja novi materijali (hibridi) u kojima komponente ili strukture nanometarskih dimenzija pridonose istinski novim svojstvima koja ne posjeduju klasični kompoziti [20].

Automobilska industrija u svom istraživanju kontinuirano teži, omogućuje i provodi konstantna poboljšanja konstrukcija i primjenu novih lakših komponenti, pri čemu upravo nove aluminijeve legure te kombinacije s nanočesticama imaju sve veći značaj [1-6,12].

### 5.1. Nanokompoziti s metalnom matricom

Početak proizvodnje kompozitnih materijala vezuje se za materijale s matricom od polimera, međutim, u posljednjih petnaest godina teži se proizvodnji materijala koji za matricu imaju keramiku ili metal. Jedna od pretpostavki je kako će takvi materijali imati deset puta veću tvrdoću u odnosu na specijalne čelike, a druga pretpostavka je kako će značajan pad cijena

takvih materijala omogućiti njihovu sve veću primjenu. Tako se na primjer, u zrakoplovnoj industriji početkom devedesetih godina u avione ugrađivalo svega oko 3 % kompozitnih materijala, dok se ta vrijednost početkom 21. stoljeća popela i do 65 % [12,20]. Međutim, postoji razlika između kompozitnih i nanokompozitnih materijala. S prijelazom iz mikro u nano dimenzije javili su se mnogi zahtjevni izazovi koje je trebalo savladati kako bi se uopće proizveo metalni nanokompozit.

Metalni nanokompoziti poboljšanih mehaničkih svojstava su zaista vrlo perspektivni i zanimljivi materijali s velikom potencijalnom širokom primjenom u raznim granama industrije. Postignut je značajan napredak ukoliko se postigne homogena raspodjela ojačala u matrici lakog metala. Takav uspjeh dovodi do povećanja čvrstoće i tvrdoće, otpornosti na trošenje, bez pojave puzanja i boljih svojstava u svrhu zvučne izolacije nanokompozita s metalnom matricom [21].

Osnovni postupci za dobivanje metalnih aluminijskih nanokompozitnih materijala, kao i drugih metalnih kompozita ojačanih nanočesticama su: postupci u čvrstom stanju, postupci u tekućem stanju te postupci iz parne faze. Postupci u tekućem stanju su temeljeni na tekućem stanju metalne matrice u vidu taljevine te se mogu podijeliti na:

- (i) lijevanje u kalupu (najčešći od svih ljevačkih postupaka za proizvodnju velike količine dijelova metalnih kompozita uz najnižu cijenu);
- (ii) lijevanje miješanjem (slično je klasičnom postupku, ali uz blago miješanje taljevine radi ravnomjerne raspodjele);
- (iii) lijevanje pod tlakom (infiltracija pod tlakom - uključuje ubacivanje poroznog predoblika elementa u pregrijan kalup, koji se kasnije ispunjava taljevinom. Primjenom tlaka rastaljena legura ulazi u predoblik i nastaje čvrst kompozit, ovaj postupak je ekonomičan, smanjuje utrošak materijala i energije) [1-6,20].

## 5.2. Potencijalna ojačala za metalne nanokompozite

Uporaba nanočestica za ojačavanje metalnih materijala inspirirala je veliki broj istraživanja posljednjih godina [20 -25], jer predstavlja značajan potencijal u razvoju novih kompozita s jedinstvenim mehaničkim i fizikalnim svojstvima. Proizvodnja takvih nanokompozita mogla bi otvoriti nove tehnološke mogućnosti i izazove. Kako bi se postigla željena mehanička svojstva nanokompozita, nanoojačala moraju biti ravnomjerno raspoređene u metalnoj matrici kompozita, ali u metalima se teško postiže homogena disperzija nanočestica. Zapravo, nanočestice su sklone aglomeraciji (klasterizaciji) prilikom metalurških procesa. U skladu s tim obično se koriste visoke frekvencije ultrazvučnih valova za uniformno raspoređivanje nanočestica u rastaljenom metalu, premda je ovaj proces još uvijek u ranoj fazi razvoja. Mehaničko sinteriranje je već dobro razvijen proces za dobivanje ravnomjerne disperzije nanočestica u metalnoj matrici. Istraživači su pokušali riješiti probleme nehomogenosti i korištenjem različitih metoda pripreme, kao što su hladna zbijanja i drugi postupci u prahu, miješanje u taljevini sa i bez inertne atmosfere, depozicije, kao i visokotlačno lijevanje [1-6].

Idealna ojačala za nanokompozite na temelju matrice od lakih metala moraju imati visoku čvrstoću, visok omjer mase i čvrstoće, malen promjer, veliku i stabilnu površinu, cilindričan oblik i različit koeficijent toplinskog širenja u odnosu na matricu. Moraju imati i nisku gustoću, a pritom visoku toplinsku postojanost [22]. Sve te zahtjeve zadovoljavaju ugljikove nanocijevi (engl. *Carbon Nanotubes*, kratica: CNT). Teorijske simulacije i eksperimentalni rezultati su pokazali kako CNT imaju izvanrednu čvrstoću od 150 GPa i Youngov modul elastičnosti od oko 1 TPa [20].

Danas je velik broj istraživanja posvećen pripravi i karakterizaciji nanokompozita na temelju različitih ojačala i matrica [20]. Nanoojačala igraju glavnu ulogu u optimizaciji i/ili poboljšanju brojnih svojstava: kemijskih, fizikalnih i mehaničkih. Stoga, nanokompoziti s poboljšanim svojstvima mogu zamijeniti, danas najčešće korištene materijale te se mogu primjenjivati u različitim gospodarskim granama. Jedna od najčešće korištenih i ispitivanih

ojačala su upravo ugljikove nanocijevi. Razlog tome je njihov modul elastičnosti što rezultira poboljšanjem mehaničkih svojstava nanokompozita u usporedbi s čistom matricom već pri vrlo malim koncentracijama dodanih nanocijevi [1-6]. Nadalje, dominiraju istraživanja na nanokompozitima s polimernom matricom, u usporedbi s onima s metalnom matricom što je i shvatljivo s obzirom na visoku temperaturu taljenja metala, koja razarajuće djeluje na CNT kroz toplinsku degradaciju [20]. Ta činjenica predstavlja i jedan od glavnih izazova za promišljanje i pronalazak rješenja. Naravno, uz osmišljavanje postupaka uvođenja ojačala i taljevine, miješanja taljevine i ojačala, prevladavanje nedovoljne močivosti faza i postizanje ravnomjerne raspodjele (izbjegavanja aglomeracije) CNT-a u metalnoj matrici, što sve u konačnici ima ključni utjecaj na svojstva dobivenog nanokompozita i njihovu primjenu [21].

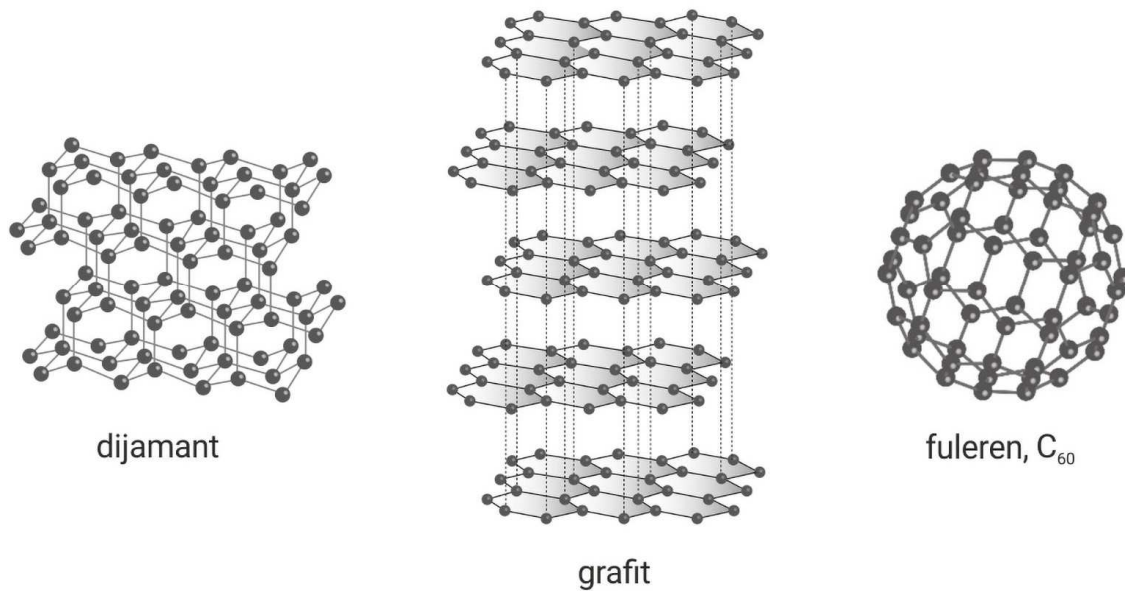
Kao „kritična točka“, uslijed slabog međukomponentnog povezivanja kod istraživanja pripreme nanokompozita primjerice postupkom visokotlačnog lijevanja, najčešće se javljala aglomeracija koja je uzrokovala stvaranje mikro-agregata ojačala što je negativno utjecalo na krajnja mehanička svojstva materijala. Toplinska degradacija, za koju se očekivalo da bi do nje moglo doći, se nije pokazala kao problem, već su se CNT dokazale postojanima na temperaturama lijevanja legura lakih metala [20].

### 5.2.1. Jednostijene (SWCNT) ugljikove nanocijevi

Ugljik se u prirodi nalazi u dvije alotropske modifikacije: crni grafit i proziran dijamant (Slika 5.1) [17, 27]. Atomi ugljika u dijamantu su poredani u tetraedarsku vrlo stabilnu konfiguraciju  $sp^3$  hibridiziranih orbitala svakog ugljikovog atoma sa susjedna četiri atoma. U grafitu su  $sp^3$  hibridizirani atomi poredani u šesterokutne prstene te položeni u paralelne slojeve te svaki ugljikov atom je vezan sa susjedna tri atoma, pri čemu su veze između atoma u prstenu jake kovalentne međuatomske, dok su između slojeva prisutne slabe Van der Waalsove međumolekulske sile [30,31].

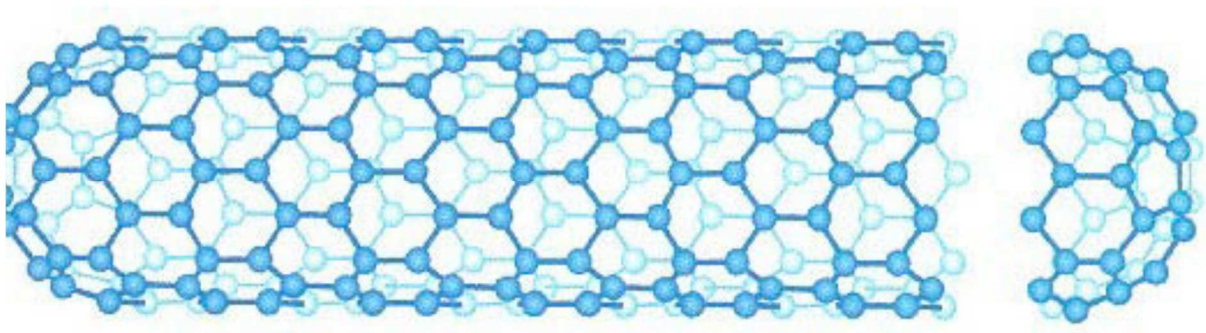
Fuleren (Slika 5.1) je otkrio Kroto 1985. [26,27,29] kao novu formu ugljika, strukture kaveza složenog od peterokutnih i šesterokutnih prstenova, nalik nogometnoj lopti s ukupno 60 atoma ugljika u svakoj formi ( $C_{60}$  molekula). Kasnije su u eksperimentalnom radu uočene

strukture s različitim brojem atoma ugljika. Industrijski istraživač Sumio Iijima u japanskoj elektrotehničkoj tvrtki NEC je 1991. među fulerenima šesterokutne strukture zidova pripravo ugljikove nanocijevi [29,32].



Slika 5.1: Kristalne strukture dijamanta (lijevo), grafita (sredina) i fulerena (desno) [17]

Osnovni princip građe ugljikovih nanocijevi prikazan je slikom 5.2. Jednostijene se ugljikove nanocijevi (engl. *Single-Walled Carbon Nanotubes*, SWCNT) sastoje od jedne plohe grafena zamotane u oblik šupljeg cilindra (Slika 5.2).



Slika 5.2: Shematski prikaza jednostijene ugljikove nanocijevi (SWCNT) [29]

Na razini atoma, grafen posjeduje strukturu pčelinjeg saća, gdje se atomi ugljika nalaze u vrhovima heksagona, a linije između vrhova predstavljaju veze između atoma ugljika). Ugljikove nanocijevi su obično promjera oko 1 nm [26,27].

Cijevi mogu imati jednu ili više stjenki, mogu biti usukane ili ravne. Imaju sljedeće karakteristike:

- veličina: promjer 0,6 do 1,8 nm, duljina 1 do 10  $\mu\text{m}$ ;
- gustoća: 1,33 do 1,40  $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$ ;
- vlačna čvrstoća: najmanje 10 puta veća od čvrstoće legiranog čelika;
- tlačna čvrstoća: prosječno oko 2000 GPa, što je dva puta više od dijamanta;
- elastičnost: mnogo veća nego kod metala ili ugljičnih vlakana;
- toplinska vodljivost: veća od 6000  $\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$  (dijamant 3320  $\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ );
- toplinska postojanost: u vakuumu do 2800 °C, a na zraku do 750 °C (metalni vodovi u čipovima tale se u rasponu temperature 600 °C i 1000 °C);
- cijena: 1000 USD po gramu 2010. godine (zlato 10 USD po gramu) [25].

Radi svih navedenih izvrsnih svojstava ugljikove nanocijevi se od njihova otkrića predlažu za razne primjene. Njihova visoka čvrstoća ih čini idealnim kandidatima za ulogu ojačala u nanokompozitnim materijalima [28]. Primjenjuju se kao tranzistori, kao probe za pretražne optičke mikroskope, kao uređaji za pohranu i pretvorbu energije, senzori za vodik, itd. [29].

Razrađena su tri postupka dobivanja čađe, koja sadrži zamjetan dio nanocijevi. Svi ti postupci proizvode smjesu nanocijevi s velikim rasponom duljina, s više ili manje defekata što predstavlja ipak svojevrsna ograničenja [26,27,29]. Ugljikove nanocijevi obećavajući su kandidati za buduće nanosustave zbog njihovih odličnih električnih, mehaničkih i toplinskih svojstava u usporedbi s konvencionalnim materijalima.

Osim toga, među izvrsnim svojstvima ugljikovih nanocijevi svakako treba istaknuti i njihova fascinantna mehanička svojstva. Kao što je navedeno, teorijski i eksperimentalno je dokazano kako su CNT izuzetno čvrste. Također su i krute, jer imaju visok Youngov modul samo jedne SWCNT od 1 TPa (1 TPa je Youngov modul dijamanta) [32]. Istovremeno imaju malu gustoću [28, 29, 30].

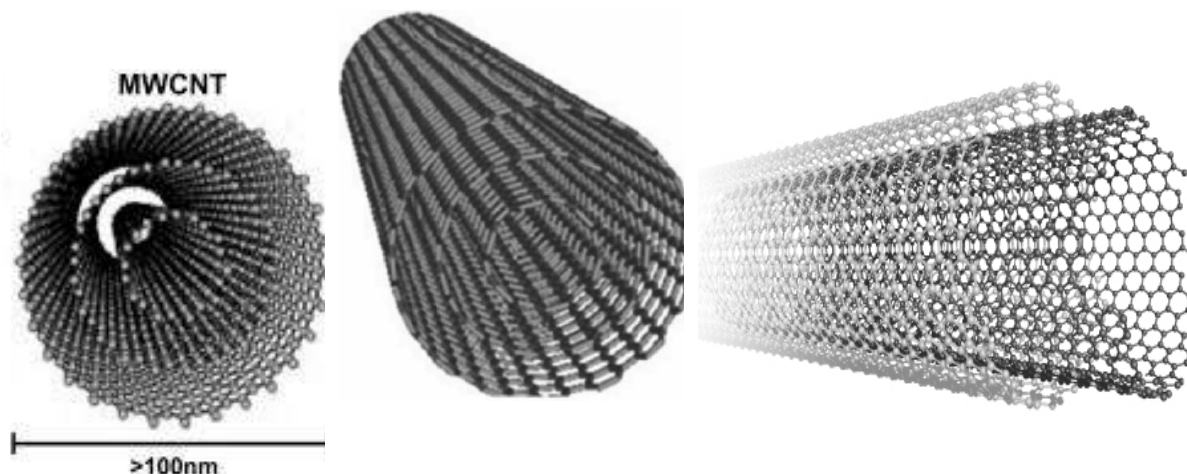
Eksperimentalni radovi [36-38] su pokazali kako svojstva CNT značajno ovise o postupku njihova dobivanja te o načinima rukovanja s njima tijekom proizvodnje i primjene, pri čemu neki postupci imaju utjecaja na smanjenje izvrsnih mehaničkih svojstava, a neki nemaju. Primjerice, kaljenje nema utjecaja na mehanička svojstva, dok izvlačenje značajno smanjuje Youngov modul CNT-a. Youngov modul s druge strane, ne ovisi o promjeru CNT-a [36]. Modeliranjem je dokazano kako su ugljikove nanocijevi iznimno izdržljive bez ikakvog znaka plastične deformacije pri primjeni velikih aksijalnih i smičnih opterećenja [37,38]. Zbog svoje savršene atomske strukture CNT su izrazito kemijski stabilne za razliku od ugljikovih vlakana.

### 5.2.2. Višestijene ugljikove nanocijevi (MWCNT)

Višestijene ugljikove nanocijevi (engl. *Multi-Walled Carbon Nanotubes*, MWCNT) se sastoje od koncentrično složenih jednostijenih ugljikovih nanocijevi. Gradnja višestijenih ugljikovih nanocijevi nešto je složenija, budući uključuje različite načine na koje se grafeni mogu prikazati i međusobno urediti unutar slojevite morfologije. Najjednostavnija višestijena nanocijev koja se može zamisliti jest koncentričnog tipa, gdje su jednostijene nanocijevi s promjerima koji se ravnomjerno povećavaju koaksijalno smještene prema tzv. "*Russian-doll*" modelu u višestijenu nanocijev (Slika 5.3) [26, 27, 29].

Nakon značajne primjene SWCNT za ojačala polimernih nanokompozita, kod nanokompozita s metalnom matricom istraživanja bi se često okrenula u smjeru odabira MWCNT. SWCNT imaju promjer 0,6-1,8 nm, dok kod MWCNT je vanjski promjer 5-50 nm s razmakom između slojeva 0,347 nm. Zbog svoje jedinstvene građe, tj. rasporeda C atoma, imaju izvrsna električna, toplinska, mehanička i magnetna svojstva koja djelomično ovise o kiralnosti. Premda SWCNT imaju strukturu sličnu plohi grafena koji se smatra poluvodičem, one se osim toga ponašaju i kao vodič, ovisno o kiralnosti, odnosno njihovom strukturnom obliku [26,27,31,39]. MWCNT se ponašaju kao metali te su izvrsni vodiči struje gotovo bez imalo zagrijavanja vodiča [40,41]. Električna vodljivost CNT je 1000 puta veća od vodljivosti bakrenih žica, a toplinska provodnost CNT je dva puta veća od one u dijamanta. Ugljikove nanocijevi su

u vakuumu toplinski postojeane do 2800°C [42]. Industrijske MWCNT su vrlo proširene u uporabi, jer su komercijalno dostupne.



Slika 5.3: Skica višestijene ugljikove nanocijevi prema tzv. "Russian-doll" modelu [42]

Višestijene ugljikove nanocijevi su atraktivne za ulogu ojačala u nanokompozitima s metalnom matricom zbog njihove visoke čvrstoće, visokog modula elastičnosti te dobre toplinske postojanosti. Međutim, promjer MWCNT vlakna je stotinu puta manji od promjera ugljikovog vlakna te uzrokuje češću aglomeraciju MWCNT međusobno prije nego što se one ravnomjerno raspodijele u metalnoj matrici. Također, u literaturi im je izmjerena niska međukomponentna močivost, a jedini proces s kojim su potpuno uspješno i samim time ponovljivo proizvedeni homogeni nanokompoziti magnezijevih i aluminijskih legura s MWCNT je sinteriranje. MWCNT koje su se koristile u ovom radu i kemijski su stabilnije od SWCNT, jer bi se vjerojatno SWCNT u kombinaciji s Al-legurom uslijed stvaranja aluminijskih karbida razložile na ugljikova vlakna odnosno prekinula bi se njihova struktura nanocijevi [29].

Kod tehnologija proizvodnje metalnih nanokompozitnih materijala za razne primjene moglo bi doći do toplinske degradacije ojačala uslijed visoke temperature samih metaloprerađivačkih procesa. Osim toga, treba uzeti u obzir i nepovoljno djelovanje tlaka taljevine pri pojedinim tehnološkim procesima. Tako tanke koncentrično položene cijevi nisu otporne na tlačnu deformaciju, odnosno mogu se deformirati, a time izgubiti prvenstvenu



karakteristiku, a to je njihova velika specifična površina i cjevasta struktura za koju su vezana ciljana mehanička svojstva. Međutim u literaturi se ne naglašava problem deformacije uslijed djelovanja tlaka, odnosno uvjeta u taljevini, već nehomogena raspodjela ojačala u matrici. Toplinska postojanost nanoojačala je gotovo uvijek bila provjerena i dokazana, a površina MWCNT ipak je bila održana bez obzira na odabrani tehnološki proces [1-6,26,29].

### 5.2.3. Karakteristike odabranih MWCNT ojačala

U mnogim industrijskim granama proizvode se lake komponente od Al-nanokompozita, premda pokazuju nedostatke kod postupaka mehaničke obrade te malu čvrstoću. Zato se pristupilo istraživanju i razvoju Al-nanokompozita dodatkom MWCNT kao ojačala te se trebalo utvrditi koji udio MWCNT bi bilo optimalno dodati u leguru kako bi se postiglo poboljšanje mehaničkih svojstava. Kao što je prije navedeno istraživani postupci proizvodnje takvih komponenti su najčešće bili miješanje u taljevini i sinteriranje iz praha. Postotak, odnosno maseni udio MWCNT kojim su se postizala najbolja mehanička svojstva je zapravo bio vrlo malen, manji od 2 %, dok je pri većem dodatku ojačala, uslijed njihove voluminoznosti, gotovo uvijek dolazilo do nehomogenosti te uslijed toga i do slabijih odnosno stohastički raspoređenih vrijednosti vlačne čvrstoće [43].

Novija istraživanja [1-6] su fokusirana na kritična pitanja za uspješnu pripremu i karakterizaciju metalnih nanokompozita, a to su: metode pripreme (tehnologija), parametri pripreme (sirovine-primjerena matrica, procesni parametri, vrsta ojačala, udio ojačala), homogena raspodjela ojačala te poboljšanje mehaničkih svojstava. Sve istražene tehnologije pripreme metalnih nanokompozita [1-6] ukazuju na zajednički problem, a to je teško dobivanje homogene raspodjele ojačala (CNT) u metalnoj matrici. Kao što je već navedeno, a treba naglasiti, često su dokazana značajna poboljšanja mehaničkih svojstava nanokompozitnog materijala u odnosu na čistu matricu već pri malim udjelima ugljikovih nanocijevi. Toplinska postojanost ugljikovih nanocijevi kao ojačala pri raznim metodama pripreme metalnih nanokompozita je također dokazana, kao i njihova strukturna te kemijska stabilnost bez obzira na visoke temperature obrade metala [1-6,26,29]. Međutim, uvijek je naglašen problem

dobivanja homogenih materijala što istovremeno utječe na mehanička svojstva, odnosno uzrokuje stohastičku raspodjelu rezultata vlačne čvrstoće te nemogućnost predviđanja iste.

### 5.3. Metode dobivanja metalnih nanokompozita

U literaturi je naglašena potreba za daljnjim istraživanjima kako uspješno pripremiti i karakterizirati nanokompozite, jer to područje nije još dovoljno istraženo, a važnost i potencijal poboljšanja materijala uslijed masovne proizvodnje primjerice tehnologijom visokotlačnog lijevanja je velik [20].

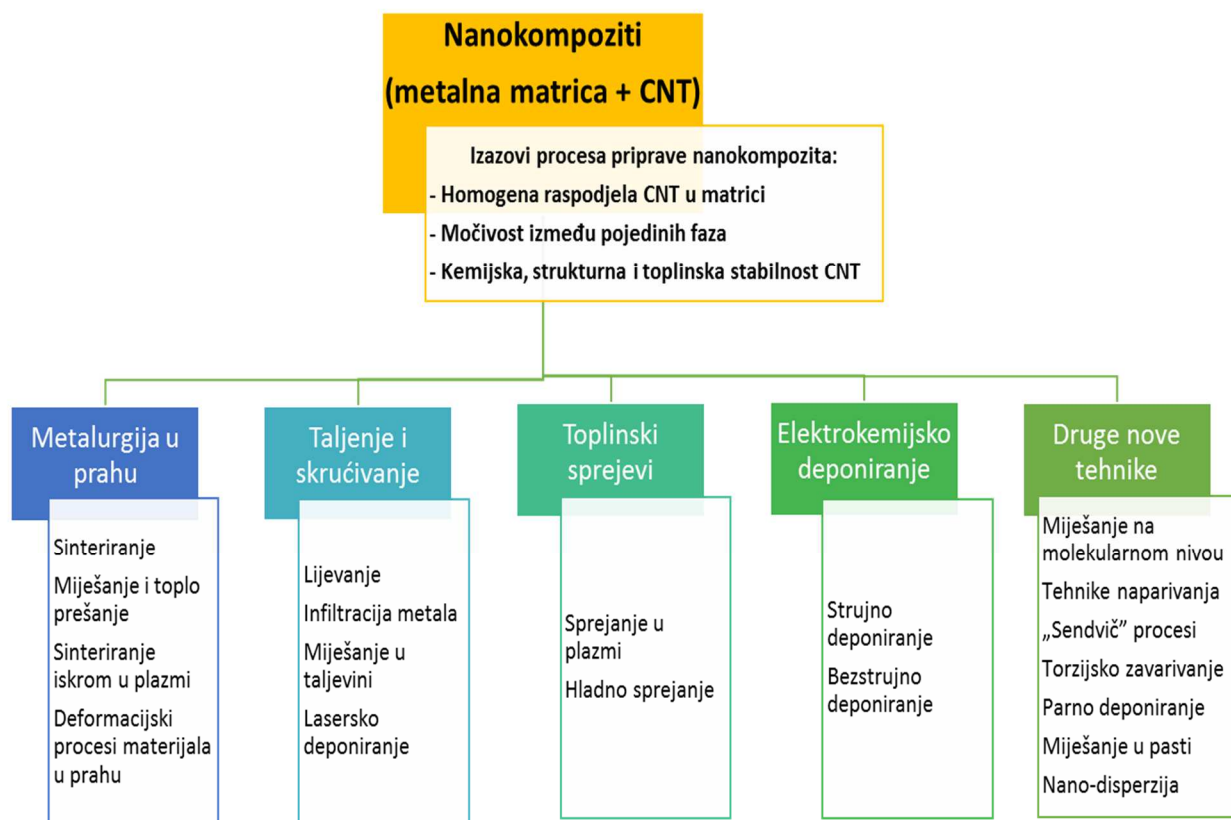
Tehnologija visokotlačnog lijevanja kao jedna od metoda pripreme nanokompozita Al-legura s MWCNT je od velikog interesa, za posebice automobilsku industriju, a u literaturi je nedovoljno istražena. Premda je dobivanje metalnih nanokompozita znatno manje istraženo od nanokompozitnih materijala s polimernom matricom, istraživanja kako uspješno pripremiti homogene nanokompozite s matricom od metalnih legura dobivaju sve veći značaj te predstavljaju novi smjer razvoja u području naprednih materijala. Metalni kompoziti su postali važni za razne primjene u kojima je zahtijevana visoka čvrstoća te dobra toplinska otpornost i električna vodljivost. S njihovom primjenom moglo se postići poboljšanje mehaničkih svojstava uz istovremeno smanjenje mase.

Za pripravu homogenog nanokompozita potrebno je nanočestice ili nanocijevi, odnosno nanoojačala, ravnomjerno rasporediti unutar matrice. Proces proizvodnje kompozita s metalnom matricom dijele se na primarne i sekundarne procese. Primarni procesi su postupci kojima se sintetiziraju metalni kompoziti iz osnovnih materijala (npr. matrice i nanoojačala), dok sekundarni procesi predstavljaju sve dodatne postupke koji su potrebni za preradu primarnog kompozita u konačni proizvod [25].

Na slici 5.4 prikazani su postupci pripreme metalnih nanokompozita s ugljikovim nanocijevima (suvremena istraživanja). U industriji su česti postupci koji uključuju taljenje i skrućivanje te se upravo tim postupcima dobiva ogroman udio metalnih proizvoda za razne primjene i upravo zbog toga ti postupci posjeduju i potencijal za poboljšanje materijala i značaj ukoliko bi se isto uspješno provelo. Malo je istraživanja pronađeno u literaturi za pripravu

nanokompozita na bazi metalne matrice s CNT postupcima taljenja/skrućivanja, vjerojatno i radi visoke temperature taljenja metala pri kojoj bi moglo doći do toplinsko/kemijske degradacije ojačala. Također, kao što je već navedeno, CNT u metalnoj matrici često formiraju mikro-nakupine radi površinske napetosti same taljevine [20].

Uspješno su pak dobiveni homogeni nanokompoziti nadeutektičkih silumina i MWCNT s dva toplinska postupka: sprejanjem u plazmi i hladno sprejanjem visoke brzine. Oba načina proizvodnje su pokazala izvrsnu međusobnu povezanost različitih faza matrice i ojačala te istovremeno bolja mehanička svojstva dobivenog nanokompozita u odnosu na čistu matricu [20].



Slika 5.4: Pregled metoda pripreme metalnih nanokompozita s ugljikovim nanocijevima kao ojačalima [20]

#### 5.4. Mehanička svojstva nanokompozita iz Al-legura i ugljikovih nanocijevi

Općenito, nanokompoziti s metalnom matricom koji su ojačani nanočesticama ili nanocijevima imaju niz prednosti kao što su visoka čvrstoća, velika vrijednost modula elastičnosti, velika žilavost, mala osjetljivost na temperaturne šokove, velika površinska postojanost i mala osjetljivost na površinske defekte, dobra električna i toplinska provodnost kao i odlična mogućnost proizvodnje i oblikovanja. Svojstva nanokompozitnih materijala s nanočesticama ovise o sadržaju, svojstvima, interakciji faza, raspodjeli konstituenata, te geometriji i orijentaciji ojačala. Stupanj utjecaja nanočestica na svojstva kompozita u primjeni ovisi o volumnom udjelu, obliku, radijusu, rasporedu i orijentaciji nanočestica, te njihovoj međukomponentnoj povezanosti s matricom [1-6,26,29].

Nanočesticama ojačani kompozitni materijali sadrže velike količine nanočestica različite geometrije, ali približno istih dimenzija u svim pravcima. Za optimalan efekt ojačanja, nanočestice bi trebale biti kuglastog oblika i ravnomjerno raspodijeljene u matrici [20], jer svojstva nanokompozita ovise o veličini čestica, obliku čestica i njihovoj koncentraciji [25], a omjer volumena nanočestica i matrice znatno utječe na mehanička svojstva kompozitnih materijala.

Osim povećanja čvrstoće, kod nanokompozita Al-legure i CNT ojačala (bez obzira na njihov oblik cijevi) često su uočena poboljšanja i drugih mehaničkih svojstava što se pripisuje upravo ugljikovim nanocijevima kao ojačalima. Kod njih dolazi do povećanja tvrdoće i mikrotvrdoće, utjecaja ojačala na mikrostrukturu matrice u smislu ostvarivanja sitnozrnate strukture te izvrsne apsorpcije zvuka radi velike specifične površine koja lomi pravilne plohe koje bi zvuk reflektirale. Dinamička izdržljivost materijala se također povećava, ali samo pri minimalnim udjelima CNT, jer ukoliko se dodaje veći udio nastaju aglomerati koji popunjavaju šupljine i postaju „slaba točka“ materijala, a nekad se stvaraju i razni aluminijski karbidi na granicama kristalnih zrna kao nepoželjni uključci [21,44,45].

Također, uporaba CNT za ojačavanje matrica lakih metala i legura poput aluminijevih smanjuje toplinsku degradaciju kompozita i povećava njihovu otpornost na trošenje, radi čega laki metali ojačani ugljikovim nanocijevima nalaze široku primjenu u aeronautici, automobilske industriji te mikro-elektronici. Naravno sve to vrijedi samo ukoliko se uspješno postigne homogena raspodjela ojačala u metalnoj matrici, dobra međukomponentna povezanost matrice i ojačala te ako se izbjegne „klizanje“ pojedinačnih stjenki u slučaju korištenja MWCNT radi samih postupaka proizvodnje i obrade [43].

U ovoj doktorskoj disertaciji je, radi željene primjene Al-MWCNT nanokompozita za proizvodnju lakših i tanjih odljevaka za autoindustriju, pažnja posvećena poboljšanju prvenstveno mehaničkih svojstava matrice: vlačne čvrstoće, istezljivosti i tvrdoće. Pregledan prikaz koji imaju različiti udjeli ojačala, CNT i MWCNT, na mehanička svojstva Al-matrice dan je u tablici 5.1.

Tablica 5.1: Utjecaj CNT ojačala na mehanička svojstva Al-matrice [20,21,25,44,45]

Mehaničko svojstvo	PROMJENA KOD NANOKOMPOZITA	Napomena
Vlačna čvrstoća	Povećava se u odnosu na čistu matricu	Pri mas.udjelu od 0,05-1 % CNT
Istezljivost	Povećava se u odnosu na čistu matricu	Pri mas.udjelu od 0,05-1 % CNT
Tvrdoća	Povećava se / ostaje ista u odnosu na čistu matricu	Metalografski je uočena sitnozrnatija mikrostruktura nanokompozita

Do povećanja vlačne čvrstoće i produljenja nanokompozita ojačanog s CNT dolazi uslijed učinka prenošenja naprezanja i opterećenja, Orowanovog mehanizma [21] očvršćivanja i razlike u prijenosu topline između pojedinih faza (matrice i ojačala). Za znatan efekt ojačavanja potrebna su ojačala vrlo visoke čvrstoće (bitno više od samog materijala matrice) i malog promjera. Za djelovanje Orowanovog mehanizma poželjne su nanočestice sferičnih oblika. Za efekt ojačavanja matrice uporabom cjevastih MWCNT taj mehanizam ne doprinosi ukupnom

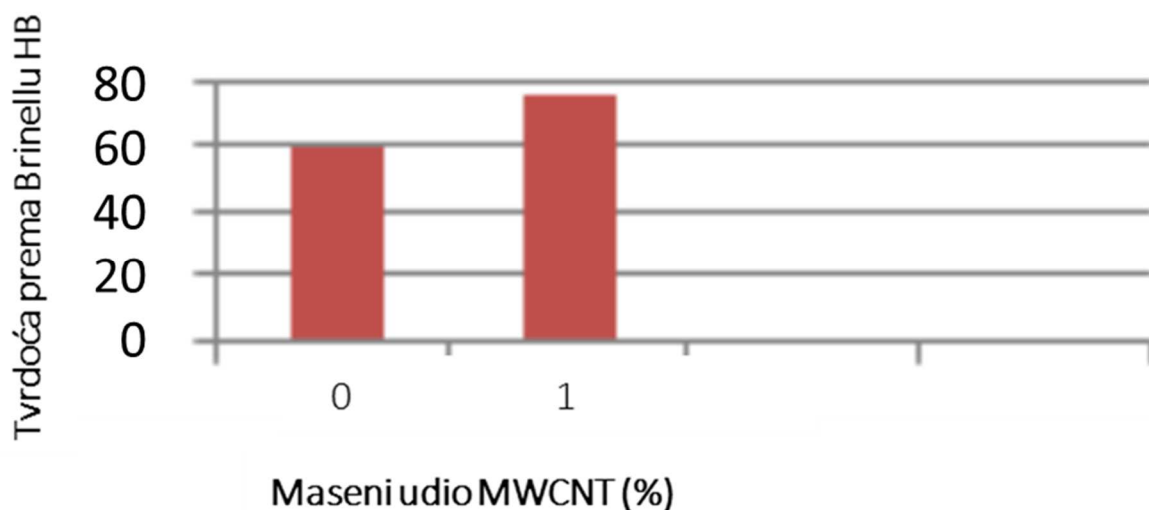
povećanju njezine vlačne čvrstoće. Za doprinos efekta prijenosa topline u svrhu ojačavanja mora postojati izražena razlika u koeficijentu toplinskog širenja matrice i ojačala. Također, ojačala doprinose efektu ojačavanja samo ukoliko su male gustoće, jer se njihovim dodavanjem u matricu želi postići, između ostalog, smanjenje i mase gotovog proizvoda. Kao što je već prije navedeno CNT imaju sve navedeno: izrazito visoku čvrstoću (150 GPa), Youngov modul (1 TPa), malen radijus, nisku gustoću, nizak koeficijent toplinskog širenja i sl. [1].

Slika 2.12 prikazuje utjecaj koji imaju ojačala MWCNT na vlačnu čvrstoću i istezljivost materijala matrice lakog metala (Al-legure) pripremljene postupkom miješanja u taljevini.

Tablica 5.2. Usporedba konvencionalne granice razvlačenja, vlačne čvrstoće i istezljivosti za Al-leguru i nanokompozit te legure s masenim udjelom 1 % [5]

Meh. svojstvo	Al 6061	Al 6061 + 1 % MWCNT
$R_{p\ 0,2}$ (MPa)	80	110,20
$R_m$ (Mpa)	140	189,49
A (%)	10	9

Što se tiče utjecaja koje MWCNT imaju na tvrdoću Al-nanokompozita slika 5.5 prikazuje kako već mali udio MWCNT utječe na tvrdoću Al-legure [5].



Slika 5.5: Brinellova tvrdoća Al-legure i nanokompozita s masenim udjelom 1 % MWCNT [5]

## 5.5. Određivanje povoljnog masenog udjela ojačala

Najveća poboljšanja mehaničkih svojstava nanokompozita, prvenstveno vlačne čvrstoće, dokazana su kod dodatka masenih udjela 0,05, 0,1 i 0,2 % CNT u legure lakih metala raznim postupcima, dok je pri dodatku većih udjela često dolazilo do suprotnog efekta uslijed nehomogene raspodjele ojačala. Gotovo su sva pregledana istraživanja ukazivala kako bi se u aluminijevu leguru trebalo dodati između 0,02 i 2 % CNT-a za poboljšanje mehaničkih svojstava ujedno uz postizanje homogene raspodjele ojačala [20]. Međutim, kako je već naglašeno podaci su bili dostupni za tehnologije poput sinteriranja [25] dok je za visokotlačni lijev koncept tek trebalo provjeriti.

U svakom slučaju, kroz svu pronađenu relevantnu literaturu [1-6] se protezala zajednička činjenica kako predvidljivost poboljšanja mehaničkih svojstava, osim o odabiru samog masenog udjela CNT, neodvojivo ovisi o homogenoj raspodjeli ojačala te o njihovoj međukomponentnoj povezanosti s matricom i zato je moćenje nanocijevi s metalom u tekućoj fazi predstavljalo značajan, a ujedno i prvi, korak u pripravi nanokompozita. Nemoćivost je rezultirala lošom međukomponentnom povezanošću, posebice kod lijevanja [21, 23]. Homogena raspodjela ojačala u matrici mogla se po pripravi dokazati jednostavnim metodom pregleda netaknute površine loma uporabom pretražnog elektronskog mikroskopa, odnosno SEM-a nakon provedbe mehaničkih ispitivanja uz ujedno i postignuto zanemarivo malo rasipanje numeričkih rezultata tih ispitivanja.

## 5.6. Homogeni metalni nanokompoziti pripremljeni različitim procesima proizvodnje

Literatura je dala samo naznake u smjeru, odnosno razjasnila koji su to mehanizmi i principi odgovorni za nehomogenu raspodjelu ojačala u metalnim matricama, kada do iste dođe. Zapravo se uz pomoć tih činjenica moglo pristupiti njihovom otklanjanju na znanstveni način u uzročnom smislu te posljedično uspješnoj pripravi homogenih nanokompozita.

Zbog nedovoljnog poboljšanja mehaničkih svojstava u odnosu na čistu matricu unatoč homogenoj raspodjeli ojačala, istraživanja vezana za kompozitne metalne materijale s ojačalima mikro-dimenzija, bivala su zaokrenuta prema nanokompozitima. Međutim, bilo je puno teže ostvariti homogenu raspodjelu nanoojačala u metalnoj matrici, ali postignuta su znatna poboljšanja mehaničkih svojstava kompozita. Smatralo se kako su kod metalnih kompozita svojstva ovisila o površinskoj povezanosti matrice i ojačala te kako je kod nanoojačala dolazilo do poboljšanja mehaničkih svojstava. Literatura je ukazivala [46] kako je razlog tome što se čestice, koje se već loše međukomponentno povezuju s matricom, veće od 1,5  $\mu\text{m}$  ponašaju kao greške u materijalu, odnosno koncentratori naprezanja, one između 200 nm - 1,5  $\mu\text{m}$  kao pore, odnosno jamice, dok se čestice manje od 200 nm uklapaju dobro u kristalnu rešetku metalne legure. Takav nanokompozitni materijal (ukoliko je postignuta homogena raspodjela ojačala u matrici) u konačnici ima znatno bolja mehanička svojstva. Moderna istraživanja koja su išla u tom smjeru pokazala su značajne rezultate s metalnim nanokompozitima, dobivenim primjerice procesima mehaničkog usitnjavanja, nanosinteriranja i depozicije u spreju, gdje je homogenost postignuta upravo načinom pripreme, odnosno procesom.

Međutim, bez obzira na sva navedena istraživanja u drugom poglavlju, i dalje je ostao problem kako dobiti homogenost ojačala u matrici kada se ojačala nađu s rastaljenim metalom, npr: MWCNT s Al-legurom [46-48]. Tehnologije koje su uključivale rastaljenu leguru bili su upravo postupci lijevanja koji su, za razliku od navedenih, imali veći industrijski značaj. Zato bi ti postupci došli u fokus kada god se radilo o proizvodnji dijelova na veliko i kada god se radilo o mogućnosti za istraživanjem i razvojem napraviti novi materijal boljih mehaničkih svojstava uz istovremeno smanjenje mase proizvoda.

Načelno je sva ojačala nano-dimenzija bilo jako teško u potpunosti močiti tekućim metalom. Do poteškoće je dolazilo većinom radi toga što je smanjenjem dimenzija ojačala, raslo njihovo specifično površinsko naprezanje te se sve teže moglo postići močenje površine tekućim metalom koji se trebao savijati na jako male radijuse kako ojačala penetriraju u taljevinu legure. Kada površina ojačala nije bila močena u potpunosti rastaljenim metalom dolazilo je do aglomeracije ojačala u matrici i stvaranja mikro nakupina. Tendencija stvaranja aglomerata postajala je evidentna kada bi se uzimala u obzir minimalna Gibbsova energija sustava dana sljedećom jednadžbom (5.1).



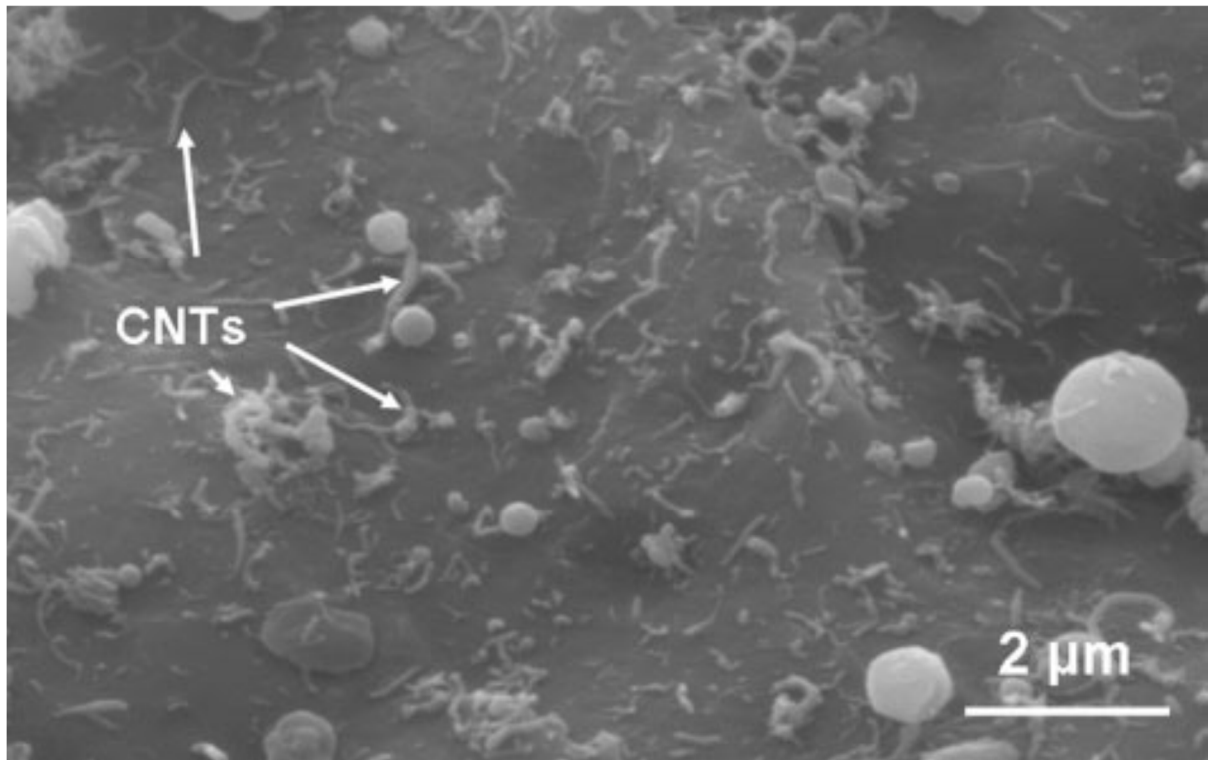
$$\Delta G = \{\mu G(T, P) - \mu L(T, P)\} + \gamma_{LG}\Delta S_{LG} + \gamma_{SG}\Delta S_{SG} + \gamma_{LG}\Delta S_{LG} \quad (5.1)$$

gdje je  $T$  temperatura,  $P$  tlak u taljevini,  $\mu G$  i  $\mu L$  su kemijski potencijali plina i kapljevine,  $\Delta S$  i  $\gamma$  su promjene u međupovršinskoj energiji i povezanoj međukomponentnoj energiji. Indeksi  $LG$  i  $SG$  predstavljaju kapljevito-plinovitu i čvrsto-plinovitu međukomponentnu interakciju. Što je značilo, kako je za homogenu raspodjelu ojačala u matrici Gibbsovu energiju površine trebalo svesti na minimum, a uzevši u obzir termodinamička načela upravo se kod nanoojačala povećanjem površine stvarao plinoviti film koji je sprječavao kontakt taljevine s pojedinačnim česticama ojačala.

Iz toga se zapravo moglo zaključiti kako su postojale dvije zapreke homogenoj raspodjeli ojačala u rastaljenoj metalnoj matrici:

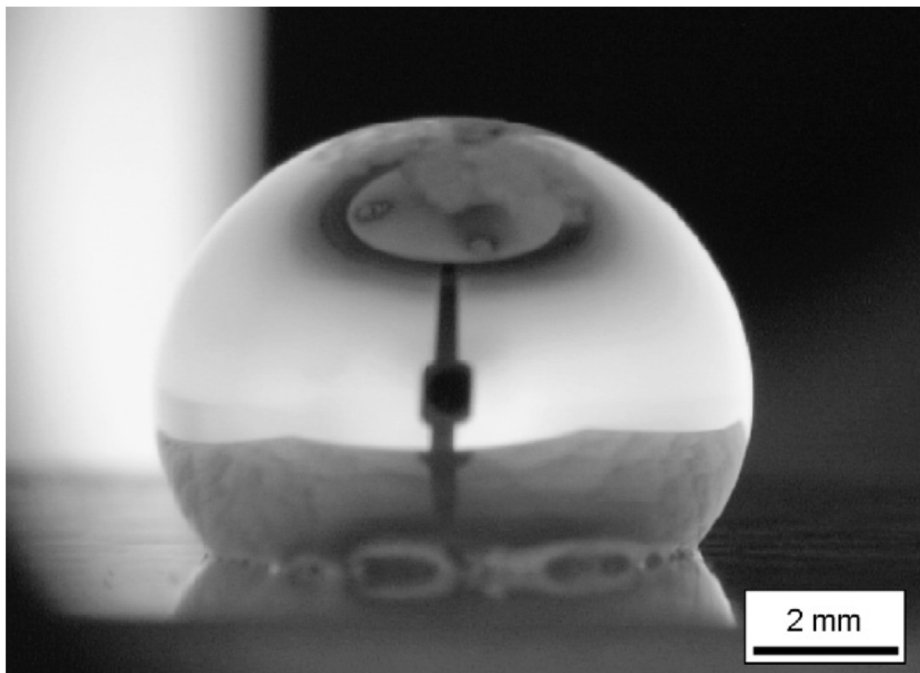
- (i) termodinamička koja se odnosila na površinsku močivost;
- (ii) mehanička koja se odnosila na plinoviti film na površini ojačala.

Mehanička barijera se mogla otkloniti miješanjem za vrijeme dodavanja ojačala (npr: magnetsko miješanje), a termodinamička poboljšanjem močivosti (dodatkom npr: magnezija) [46, 48]. Homogena raspodjela ojačala u matrici jednostavno se mogla dokazati primjenom pretražnog elektronskog mikroskopa te ispitivanjima mehaničkih svojstava. Primjer iz literature [20] kako se uz pomoć SEM mikrosnimka dokazivala homogena distribucija ojačala u metalnoj matrici prikazan je na slici 5.6.



Slika 5.6: SEM mikrosnimak površine homogenog Al-CNT kompozita dobivenog hladnim sprejanjem [20]

Kao što je prethodno navedeno, magnezij je kemijski element u Al-legurama odgovoran za dobru međukomponentnu povezanost, dobru adheziju odnosno močivost. Ponašanje magnezija u doticaju s ugljikom slikovito je prikazano mikrosnimkom na slici 5.7.



Slika 5.7: Kapljica taljevine čistog magnezija na ploči grafita samo 1 sekundu nakon kapanja [2]

U literaturi [47] je pronađeno kako je dodatak magnezija u masenom udjelu od samo 1 mas. % uzrokovao pad površinske energije aluminija s  $8,6 \times 10^{-3} \text{ N}\cdot\text{cm}^{-1}$  na  $6,5 \times 10^{-3} \text{ N}\cdot\text{cm}^{-1}$ . Također, se magnezij pokazao koristan u smislu reaktivnosti prema filmu oksida kojeg je stanjivao. Aluminij kao metal ima visok afinitet prema kisiku te se na  $400^\circ\text{C}$  na leguri stvarao 50 nm debeo sloj oksida u samo 4 sata. Taj sloj oksida je sprječavao, za homogenu distribuciju vrlo važan, površinski kontakt matrice i ojačala. Međukomponentna adhezija se mogla poboljšati i napanjanjem čestica metalom koji poboljšava močenje (npr: Ni, Cu, Ag, Cr). Također, toplinski tretman čestica ojačala prije dodatka u taljevinu se pokazao kao koristan za smanjenje filma oksida, jer je povišenjem temperature dolazilo do desorpcije plinova s njihove površine [46].

## 6. VISOKOTLAČNO LIJEVANJE $\text{AlSi9Cu3(Fe)}$ / MWCNT NANOKOMPOZITA

## 6. VISOKOTLAČNO LIJEVANJE AISi9Cu3(Fe) / MWCNT NANOKOMPOZITA

U smislu znanstveno-istraživačkog razvoja konstrukcijskih elemenata ljevačke Al-legure značajno je bilo pokušati uspješno proizvesti „lakši“ nanokompozitni materijal boljih mehaničkih svojstava. Na temelju izloženog teorijskog djela rada moglo se zaključiti kako se metoda visokotlačnog lijevanja (HPDC) jednostavno nametnula kao jedna od nedovoljno istraženih, metoda priprave odljevaka iz takvih nanokompozitnih materijala upravo zbog mogućnosti transfera rezultata istraživanja i razvoja prema industriji kao i njezine široke masovne primjene u proizvodnji raznovrsnih konstrukcijskih elemenata u raznim gospodarskim granama. U skladu s time, isplaniran je eksperimentalni dio znanstveno-istraživačkog rada temeljen na industrijskom procesu visokotlačnog lijevanja.

Vezano za navedeni koncept te cilj smanjenja mase auto dijelova, također onih dobivenim HPDC postupkom, u eksperimentalnom radu i pripremi teme pošlo se od potrebe za istraživanjem u smjeru intenzivnog razvoja novih metalnih nanokompozitnih materijala. Pretragom literature već se ustanovilo kako ima vrlo malo saznanja o nanokompozitnim materijalima dobivenim visokotlačnim lijevanjem na bazi Al-legure s ugljikovim nanocijevima u ulozi ojačala. Literatura je donekle dala saznanja o metalnim, odnosno aluminijskim nanokompozitima, ojačanim ugljikovim nanocijevima, međutim najčešće dobivenih sinteriranjem i drugim sličnim postupcima metalurgije praha. U njima je detaljnije istražen utjecaj vrste i udjela ojačala na mehanička svojstva dobivenih nanokompozita te je samim time dan smjer eksperimentalnim istraživanjima za koja su na taj način odabrani početni parametri (vrsta prikladnih ojačala i maseni udio istih).

Kroz sve već detaljno navedeno o Al-legurama koje se primjenjuju za izradu autodijelova, prikladnim MWCNT ojačalima za dobivanje nanokompozita potencijalno tehnologijom visokotlačnog lijevanja i odabiru udjela ojačala, položaja te načinima njihovog dodavanja u taljevinu, isplaniran je industrijski eksperiment vezano za željeno dobivanje homogenih Al-MWCNT nanokompozita.

## 6.1 Metode karakterizacije materijala

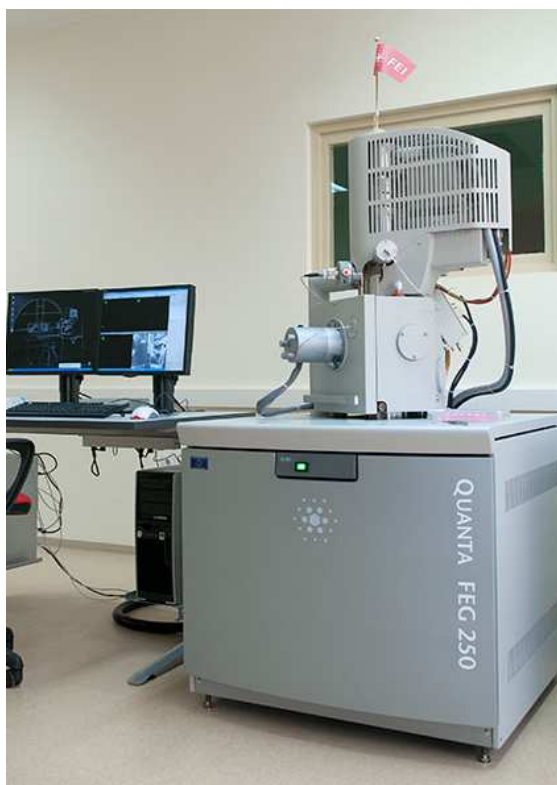
### 6.1.1. Ispitivanje mikrostrukture te kemijska analiza matrice i nanokompozita

Kemijski sastav matrice određen je primjenom GDS optičkog emisijskog spektrometra (engl: *Glow Discharge Source*) tipa 500A tvrtke LECO s metodom pobude uzorka tinjajućim izbojem pri naponu 1098 V, jakosti struje 45 mA i tlaku 3,36 Torr u inertnoj atmosferi argona, koji je kalibriran za kemijsku analizu Al-Si legura. Optički emisijski spektrometar (GDS) na kojem je ispitan kemijski sastav legure prikazan je na slici 6.1.



Slika 6.1: Oprema METRIS-a za kemijske analize: optički emisijski spektrometar Leco GDS 500A

Za točnu identifikaciju svih faznih mikrokonstituenata, fraktografiju loma, dokazivanje toplinske postojanosti ojačala i detaljniju analizu mikrostrukture matrice korišten je elektronski pretražni mikroskop (engl. *Scanning Electron Microscope*, SEM) proizvođača FEI tip QUANTA 250 FEG (Slika 6.2a). Uz pomoć SEM-a korištene su elektronska mikroskopija (SEM) i energijsko-disperzijska spektroskopija (engl. *Electron Dispersive Spectroscopy*, EDS). Za snimanje SEM slika u uvjetima visokog vakuuma korišteni su detektori sekundarnih (engl. *Secondary Electron SE*) i detektori povratno raspršenih (engl. *BackScattered Electron BSE*) elektrona te parametri koji u danim uvjetima omogućuju najbolju rezoluciju. Uz pomoć OXFORD PentaFET rendgenskog detektora za EDS analizu i softvera za analizu slike izvršena je mikroanaliza pojedinih faza uz pregledno bojanje površine uzorka matrice mapiranjem. Analiza intenziteta rendgenskih zraka (EDS) uz točnu udaljenost površine uzorka od izvora elektrona te detektora daje kvalitativni i kvantitativni kemijski sastav promatranog uzorka, a analiza primjenom SEM-a daje informacije o morfologiji površine i građi uzorka.



a)



b)

Slika 6.2: Oprema METRIS-a za kemijske analize: a) pretražni elektronski mikroskop FEI QUANTA 250 FEG; b) svjetlosni mikroskop OLYMPUS BX51

Za metalografsku analizu nanokompozitni uzorci bili su posebno pripremljeni preciznim rezanjem pomoću rezalice LECO, umetanjem u poliestersku smolu, brušenjem i poliranjem na stroju STRUERS LABOPOL. Po brušenju i poliranju uzorci su bili podvrgnuti nagrizanju tijekom 20 sekundi s Kellerovim reagensom (9,5 ml destilirane vode, 0,25 ml dušične kiseline, 0,15 ml klorovodične kiseline, 0,1 ml fluorovodične kiseline) prije analize mikrostrukture uporabom optičkog svjetlosnog mikroskopa Olympus BX51 (Slika 6.2b) uvećanja do 1000 puta.

#### 6.1.2. Ispitivanje mehaničkih svojstava matrice i nanokompozita

Ispitivanje mehaničkih svojstava uzoraka matrice i nanokompozita, prvenstveno vlačne čvrstoće i istežljivosti provedeno je na univerzalnoj statičkoj kraljici Messphysik 250 BETA (Slika 6.3a) standardnim vlačnim testom na sobnoj temperaturi prema normi ISO 6892-1. Za mjerenje produljenja korišten je laserski ekstenzometar ME 53-250 (slika 6.4). Mjerenje tvrdoće prema Vickersu provedeno je na uređaju STRUERS DURAMIN 2 (Slika 6.3b) na metalografski pripremljenim uzorcima u skladu s normom za ispitivanje tvrdoće metalnih materijala ISO 6507.



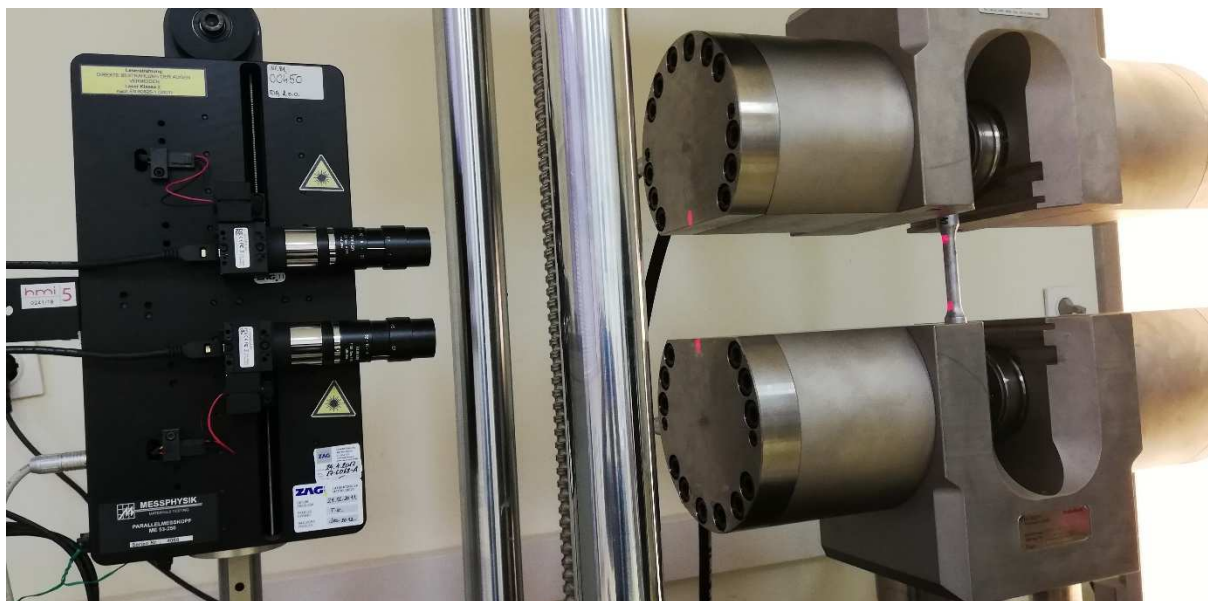


a)



b)

Slika 6.3: Oprema za mehanička ispitivanja u METRIS-u a) univerzalna statička kidalica Messphysik BETA250; b) uređaj za mjerenje tvrdoće prema Vickersu Struers DURAMIN2



Slika 6.4: Fotografija mjerenja produljenja uzorka uporabom laserskog ekstenzometra ME 53-250 na univerzalnoj statičkoj kidalici Messphysik BETA250

## 6.2. Materijali matrice i ojačala

### 6.2.1. Aluminijska ljevačka legura AlSi9Cu3(Fe) za matricu nanokompozitnog materijala

U ovom radu za matricu nanokompozita odabrana je AlSi9Cu3(Fe) legura koja se često koristi u proizvodnji automobilskih dijelova visokotlačnim lijevanjem te je jedna od standardnih legura koju koristi tvrtka P.P.C. Buzet d.o.o. grupe CIMOS ljevaonica u Buzetu.

Prije provedbe HPDC eksperimenta u svrhu pripreme nanokompozita, od presudnog značaja je bilo, dobro upoznati bitne kemijske i mehaničke značajke same odabrane AlSi9Cu3(Fe) matrice, a sve u svrhu kontrole kvalitete materijala te kasnijeg jednostavnijeg i preglednijeg uočavanja promjena kako u mehaničkim svojstvima tako i u mikrostrukturi kada se u matricu uvedu ojačala.

U svrhu kontrole kvalitete, kemijski sastav matrice (referentni uzorak R) ispitan je optičkim emisijskim spektrometrom (GDS) te je uspoređen sa zahtjevima norme EN 1706 za leguru AlSi9Cu3(Fe). Rezultati ispitivanja kemijskog sastava uzorka referentne matrice koji su potvrdili sukladnost korištene legure s relevantnim standardom dani su u tablici 6.1.

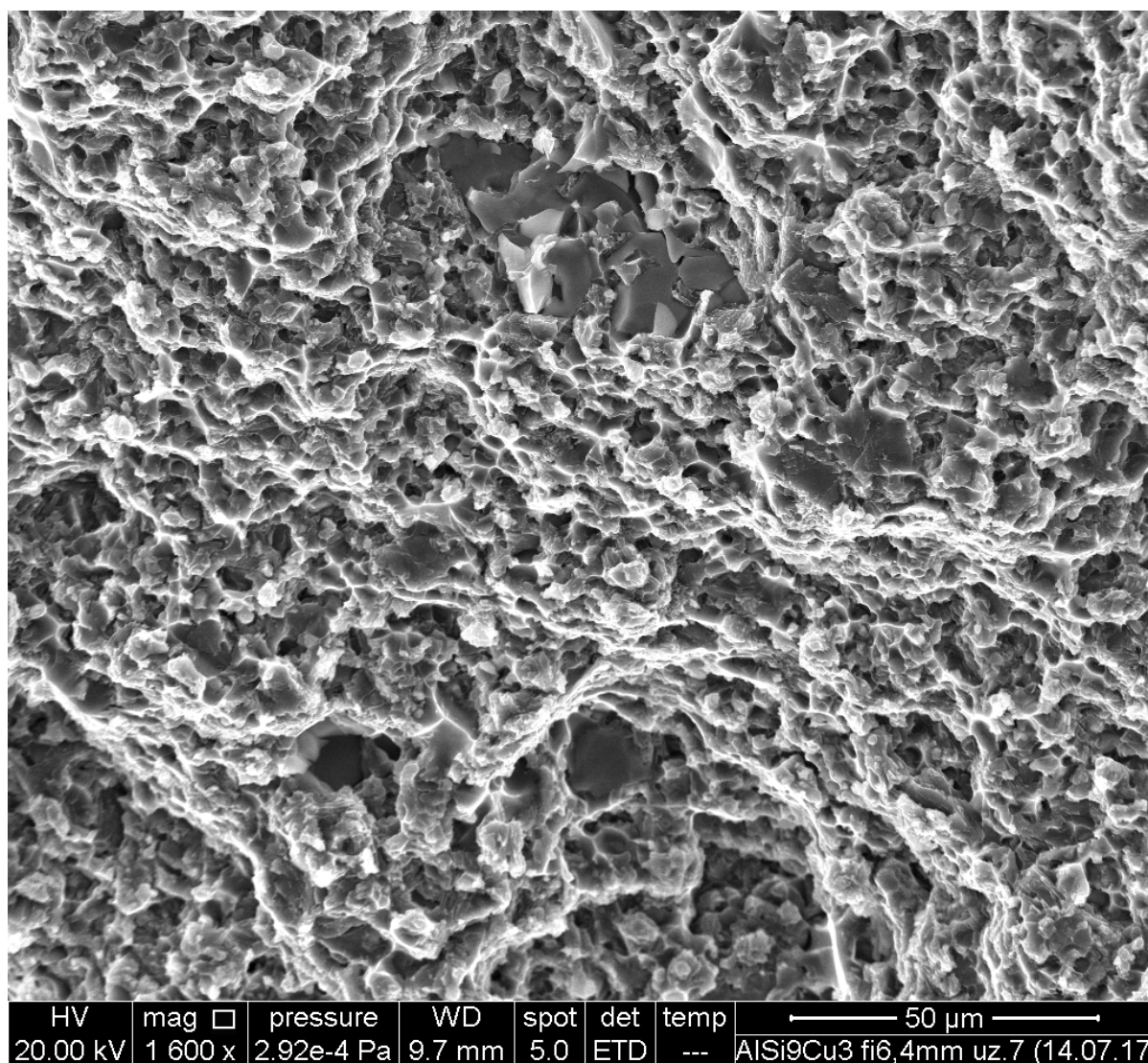
Tablica 6.1: Kemijski sastav matrice AlSi9Cu3(Fe) izražen u masenim postotcima pojedinih elemenata u leguri ispitan Leco GDS500A optičkim emisijskim spektrometrom te uspoređen sa zahtjevima norme EN 1706

Kemijski element	Si	Fe	Cu	Mn	Mg	Zn	Ti	Cr	Ni	Pb	Sn	Al
<i>w (%) dobiven eksp.</i>	8,73	0,76	2,88	0,24	0,18	1,02	0,05	0,05	0,05	0,09	0,004	85,9
<i>zahtjevi w (%) prema EN 1706</i>	8,0 - 11,0	≤ 1,3	2,0 - 4,0	≤ 0,55	0,05 - 0,55	≤ 1,2	≤ 0,25	≤ 0,15	N/P	≤ 0,35	≤ 0,015	
<i>Odgovara zahtjevu norme</i>	DA	DA	DA	DA	DA	DA	DA	DA	N/P	DA	DA	N/P

N/P – ne postoji podatak

Metalografija, kao i SEM/EDS analiza uzorka matrice bila je izvršena u svrhu kontrole kvalitete odnosno detaljnog upoznavanja s kemijskim i mehaničkim svojstvima odabrane ljevačke legure AlSi9Cu3(Fe).

Mikrostrukturno ispitivanje legure AlSi9Cu3(Fe) provedeno je na optičkom i elektronskom mikroskopu. Na slici 6.5 prikazan je mikrosnimak lomne površine AlSi9Cu3(Fe) legure snimljen elektronskim mikroskopom (SEM) koji prikazuje karakterističnu lomnu površinu krhkih materijala kakve su upravo aluminijske ljevačke legure. Epruveta R7 čija je lomna površina prikazana mikrosnimkom na slici 6.5 bila je kružnog presjeka radijusa 6,4 mm.



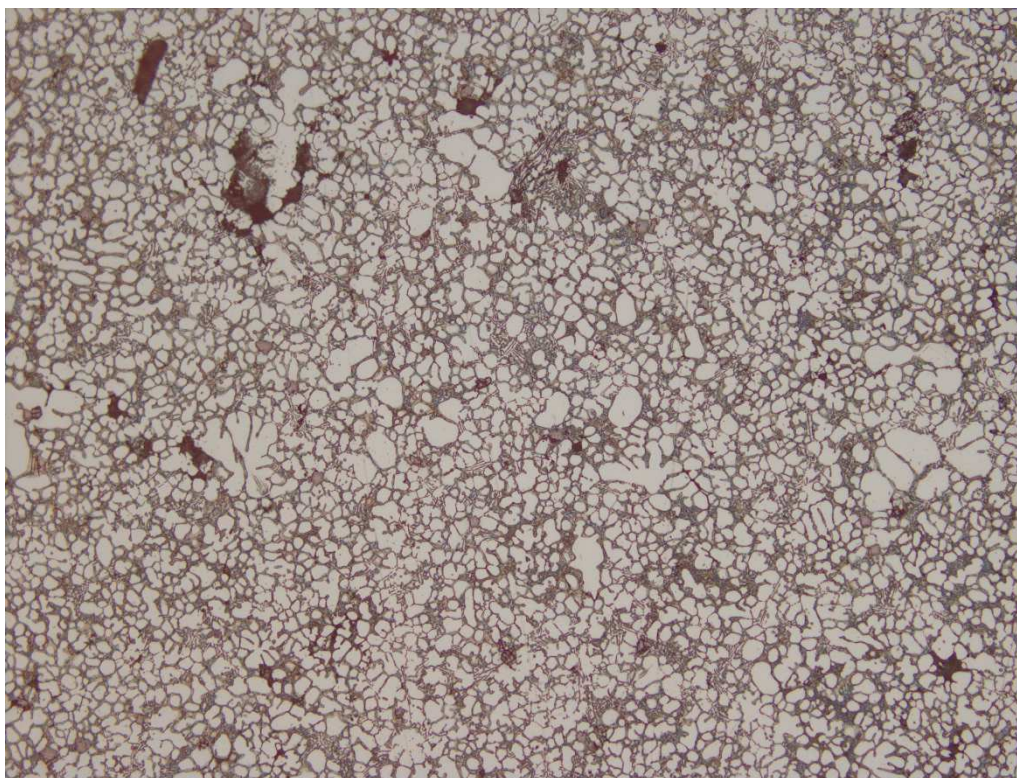
Slika 6.5: SEM mikrosnimak površine loma uzorka R7 (matrice) pri uvećanju 1600x

Fraktografija loma površine presjeka ispitnog uzorka nakon vlažnog testa pri uvećanju od 1600x prikazana na slici 6.5 ukazuje na transkristalni krhki lom. Glatke zaobljene površine predstavljaju dendrite primarnog  $\alpha\text{Al}$ , dok niz rascjepa predstavlja dvofazna područja na kojima je bio eutektik ( $\alpha\text{Al} + \text{Si}$ ).

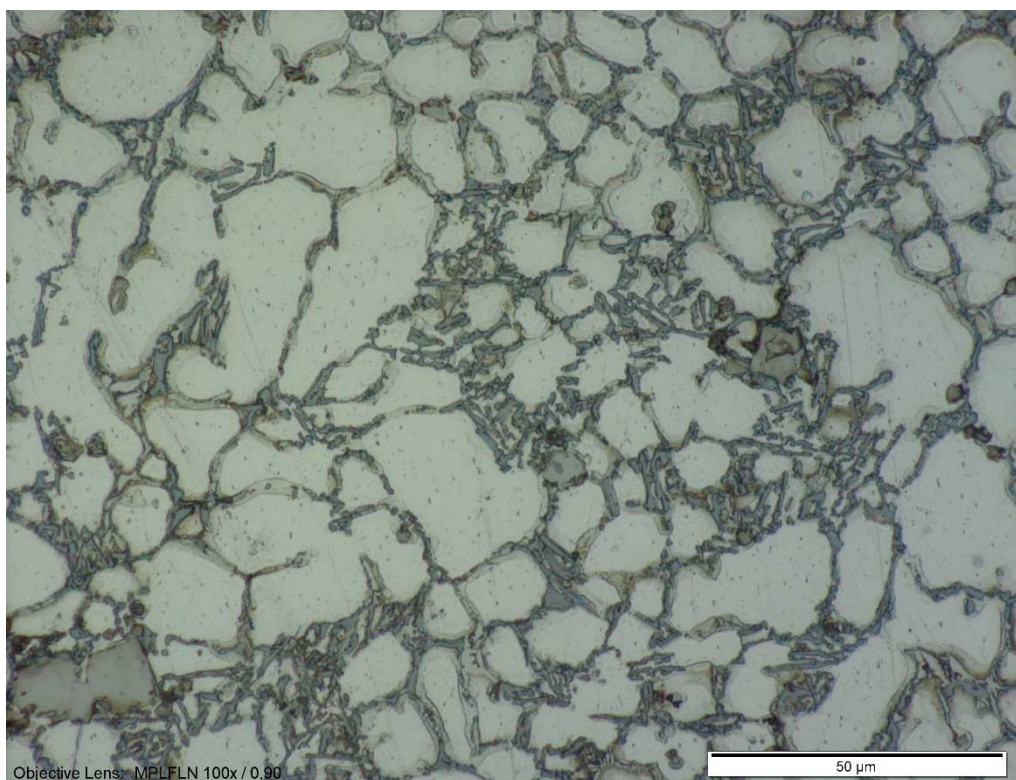
Po lomu uslijed vlažnog testa te pregledu lomne površine uporabom elektronskog mikroskopa, uzorak materijala matrice R7 pripremljen je metalografski, snimljen je svjetlosnim mikroskopom te je dobivena mikrostruktura prikazana na slikama 6.6 i 6.7.

Analizom svjetlosnim optičkim mikroskopom prikazana je karakteristična mikrostruktura legure  $\text{AlSi9Cu3(Fe)}$  dobivene tehnologijom visokotlačnog lijevanja i naknadno velikim brzinama hlađenja, odnosno skrućivanja (Slike 6.6 i 6.7). Optička mikroskopija omogućava vizualno prepoznavanje pojedinih faza na bazi morfologije i boje usporedbom s onima u atlasu mikrostrukture.

Optička mikroskopija uzorka legure matrice  $\text{AlSi9Cu3(Fe)}$  pokazuje glavne konstituente; primarnu fazu ( $\alpha\text{Al}$ ) te eutektik ( $\alpha\text{Al}+\text{Si}$ ). Intermetalne faze na željeznoj bazi uglavnom su igličaste morfologije ( $\text{Al}_5\text{FeSi}$ ). Uočavaju se dispergirane crne čestice precipitata  $\text{Mg}_2\text{Si}$ , kompleksne intermetalne faze tipa  $\text{Al}_x(\text{Fe,Mn})_y\text{Fe}_z\text{Si}_w$  („Kinesko pismo“) i faza na bakrenoj bazi, precipitat  $\text{Al}_2\text{Cu-Si}$ . Razlike u brzinama skrućivanja između površine i sredine presjeka uzorka bitno utječu na raspodjelu i veličinu  $\alpha\text{Al}$  faze, kao i na morfologiju i distribuciju eutektičkih ( $\alpha\text{Al}+\text{Si}$ ) faza [11].



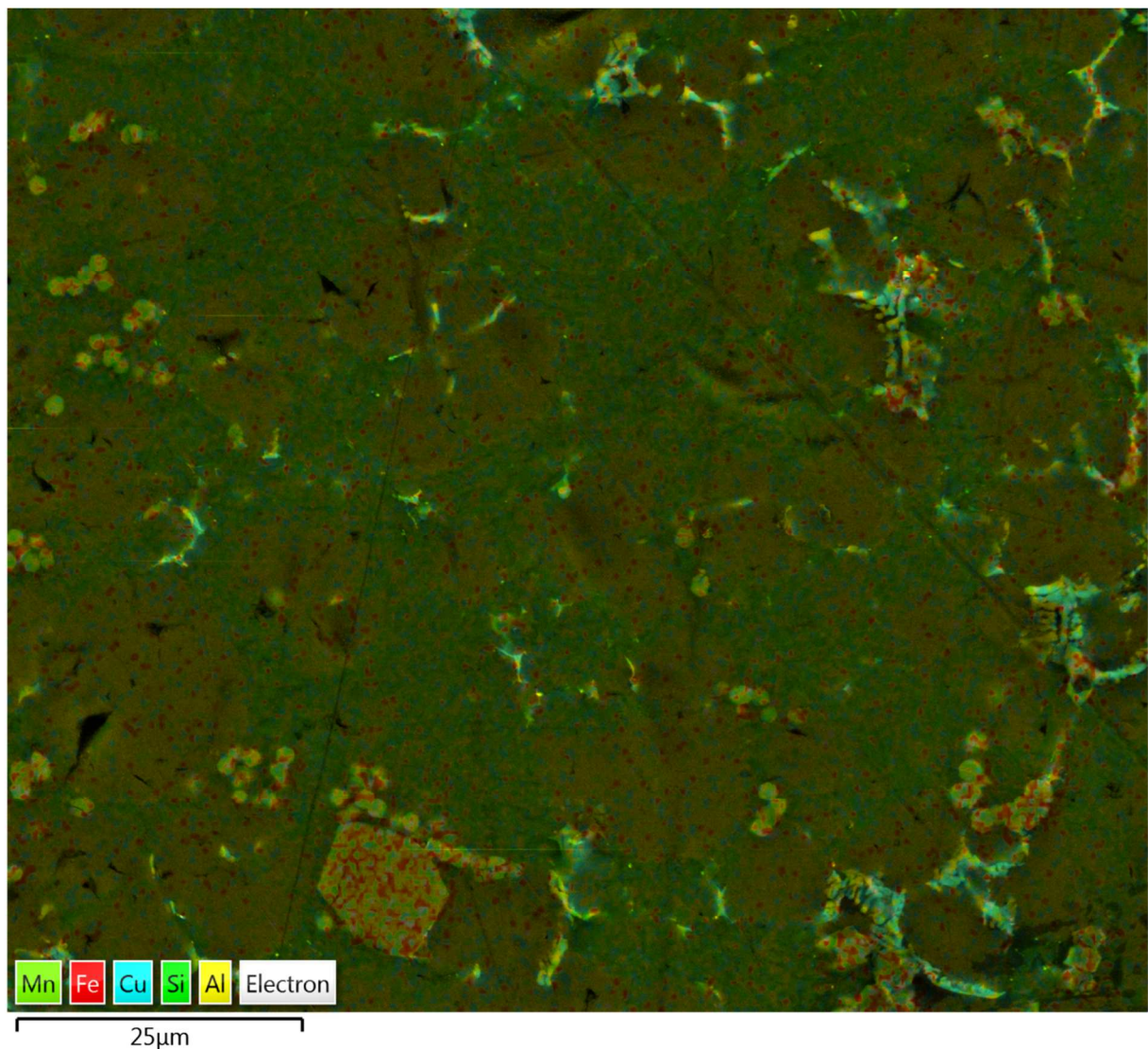
Slika 6.6: Metalografska slika presjeka epruvete AlSi9Cu3(Fe) matrice (uzorak R7) pri uvećanju 500x



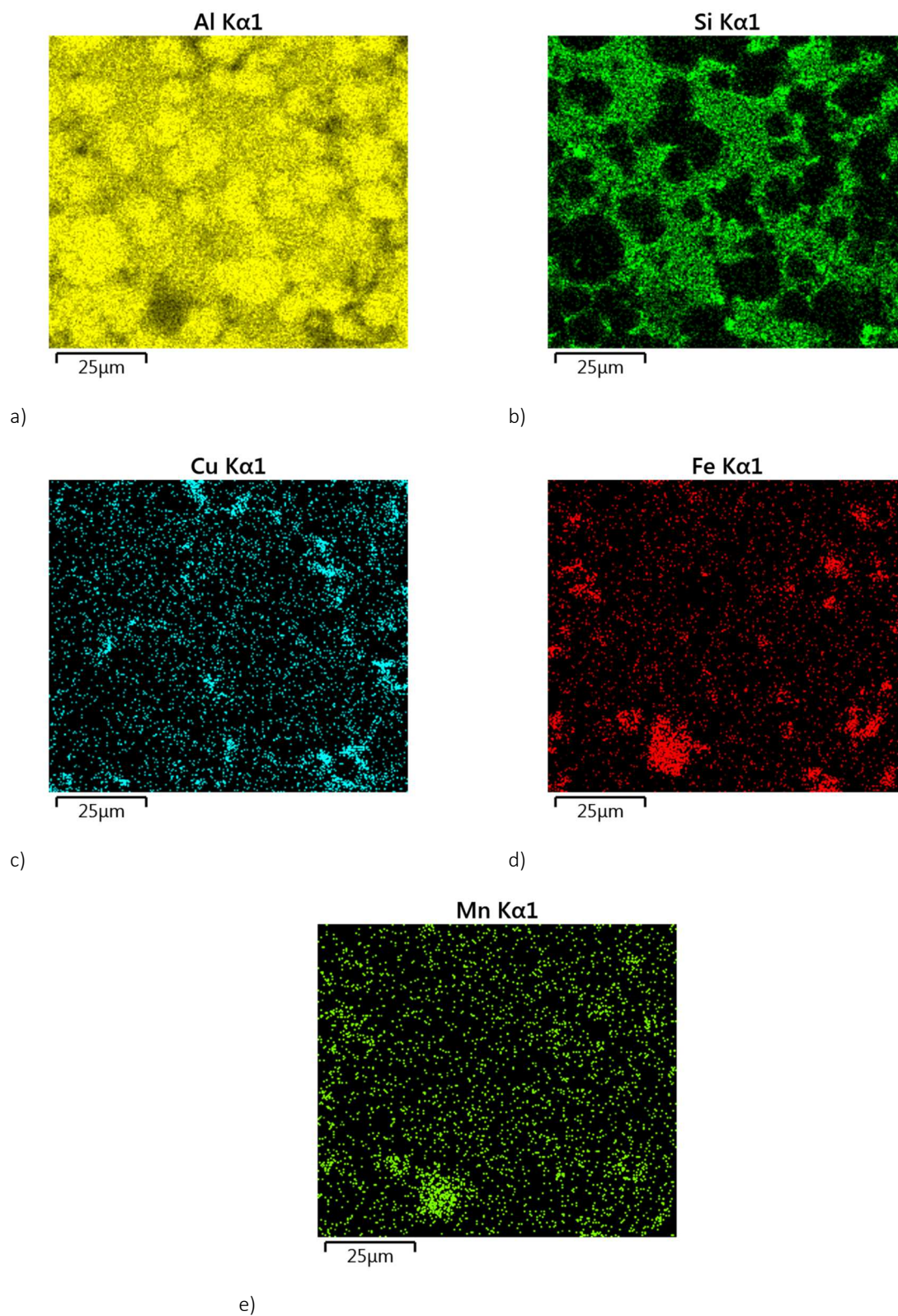
Slika 6.7: Metalografska slika presjeka epruvete AlSi9Cu3(Fe) matrice (uzorak R7) pri uvećanju 1000x

Mikrostrukturna analiza EDS metodom, koja daje kemijski sastav prisutnih kemijskih elemenata na površini uzorka, napravljena na elektronskom mikroskopu uporabom detektora i softvera za elementarnu analizu čestica detektirala je osnovne mikrostrukturne konstituente i njihovu morfologiju u ukupnoj mikrostrukтури uzorka.

Slika 6.8 prikazuje zbirnu obojenu mapu, a slike 6.9 a-e parcijalne elementarne mape te slika 6.10 pripadajući spektar kemijskog sastava metalografski nagrižene površine presjeka uzorka R7 s ciljem slikovitog prikaza kemijskog sastava pojedinih metalnih zrna, odnosno s ciljem preglednog prikaza raspodjele pojedinih mikrostrukturnih faza u matrici.

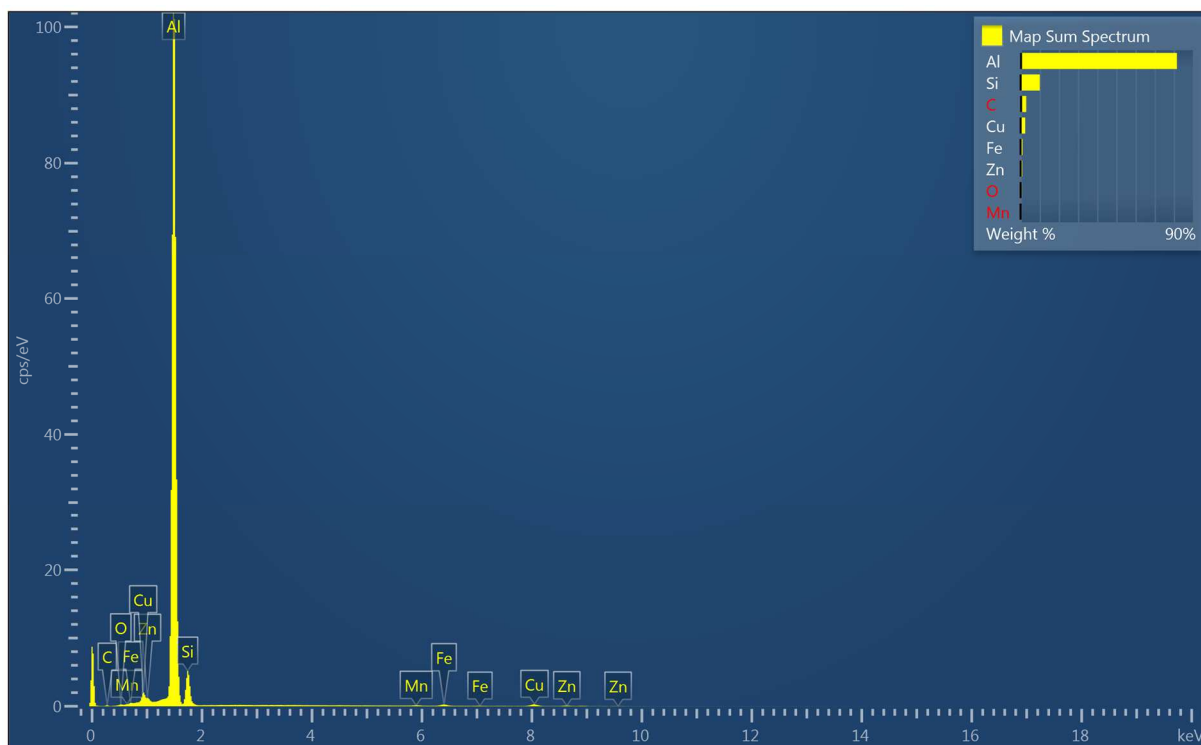


Slika 6.8: Zbirna obojena mapa površine metalografski pripremljenog presjeka epruvete R7 snimljena SEM/EDS metodom pri uvećanju 1000x



Slika 6.9: Parcijalne obojene mape rasprostranjenosti pojedinih kemijskih elemenata na površini metalografski pripremljenog presjeka epruvete matrice R7 snimljene SEM/EDS metodom pri uvećanju 1000x: a) aluminij (Al); b) silicij (Si); c) bakar (Cu); d) željezo (Fe); e) mangan (Mn)





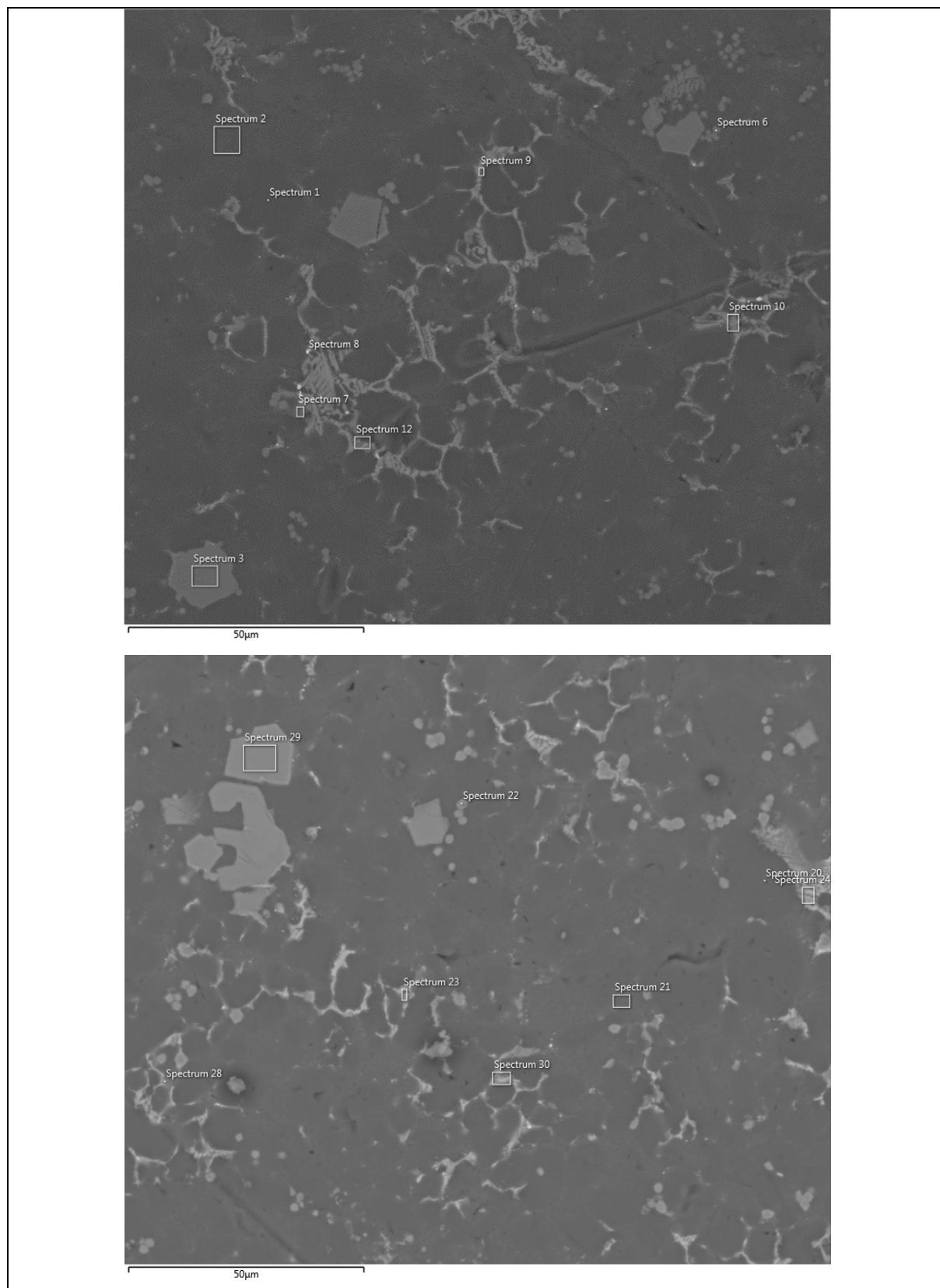
Slika 6.10: Spektar površine presjeka površine uzorka matrice R7 dobiven SEM/EDS metodom pri uvećanju 1000x

Za pojedine mikrokonstituente ispitan je i kemijski sastav EDS mikroanalizom u točki površine uzorka radi detekcije prisutnosti željenih faza u leguri. Rezultati EDS mikroanalize konstituenata matrice (uzorak R7) prikazani su tablicom 6.2.

EDS mikroanalizom kemijskog sastava uz pomoć SEM-a analizira se kemijski sastav u malom segmentu uzorka te pod određenim uvećanjem, pri čemu rezultati nisu kvantitativno usporedivi, odnosno mjerenja međusobno značajno variraju uslijed samih nehomogenosti ispitivanih uzoraka, onečišćenja površine, segregacije elemenata te osjetljivosti metode. Rezultati EDS analize ne predstavljaju kemijski sastav uzorka već kemijski sastav ispitane točke/polja na površini.

Tablica 6.2: Rezultati EDS analize mikrokonstituenata matrice (uzorak R7) izražen u postocima masenih udjela pojedinih kemijskih elemenata (w / %)

Spektar 1: <i>Primarni dendriti (<math>\alpha</math>Al)</i>		Spektar 2: <i>Eutektik (<math>\alpha</math>Al+Si).</i>	
Element/Aa	w/ %	Element/Aa	w/ %
Al	97,24	Al	77,09
Si	1,27	Si	20,03
Cu	0,90	Cu	2,00
Zn	0,59	Zn	0,88
Spektar 3: $Al_x(Mn,Fe)_ySi_z$		Spektar 9: $Al_2Cu-Si$	
Element/Aa	w/ %	Element/Aa	w/ %
Al	59,87	Mg	0,57
Si	9,17	Al	71,31
V	0,38	Si	3,16
Cr	2,34	Fe	0,52
Mn	8,25	Cu	22,20
Fe	18,70	Zn	2,25
Cu	1,29	Fe	0,52
Spektar 29: $Al_5FeSi$		Spektar 30: $Al_xMg_yFe_zSi_w$	
Element/Aa	w/ %	Element/Aa	w/ %
Al	60,17	Mg	0,40
Si	8,97	Al	79,48
V	0,33	Si	3,64
Cr	2,22	Fe	1,16
Mn	8,34	Ni	0,30
Fe	18,95	Cu	13,82
Cu	1,03	Zn	1,20



Slika 6.11: Prikaz točnih pozicija snimanja spektara pri EDS mikroanalizi uzorka matrice R7

### 6.2.2. Višestijene ugljikove nanocijevi (MWCNT) za ojačala – kontrola morfologije i mjera

Industrijske višestijene ugljikove nanocijevi (MWCNT) koje su prema svojim kemijskim, toplinskim i mehaničkim svojstvima odabrane kao optimalna ojačala i korištene u ovom radu naručene su iz Kineskog instituta za organsku kemiju Chengdu Organic Chem. Co (Kina).

Deklarirana svojstva dobavljenih MWCNT su bila sljedeća:

- vanjski promjer = 20-30 nm,
- unutarnji promjer = 5-10 nm,
- duljina = 10-30  $\mu\text{m}$ ,
- čistoća >95%,
- omjer specifične površine i mase >110  $\text{m}^2\text{g}^{-1}$ ,
- toplinska postojanost do 1300°C u inertnoj atmosferi.

Deklaracija pribavljenih industrijskih MWCNT dana je na slici 6.12, a SEM slika MWCNT deklarirana također na ambalaži prikazana je slikom 6.13.

**Multi Walled Carbon Nanotubes (MWNTs, MWCNTs)**  
Purity: > 95 wt% (carbon nanotubes) (from TGA & TEM)  
> 97 wt% (carbon content)  
Outside diameter: 20-30 nm (from HRTEM, Raman)  
Inside diameter: 5-10 nm  
Length: 10-30  $\mu\text{m}$  (TEM)  
SSA: > 110  $\text{m}^2/\text{g}$  (BET)  
Color: Black  
Ash: <1.5 wt% (TGA)  
Electrical conductivity: >100  $\text{s/cm}$   
Tap density: 0.28  $\text{g/cm}^3$   
True density: ~2.1  $\text{g/cm}^3$   
Multi Walled Carbon Nanotubes (MWNTs, MWCNTs) Manufacturing Method: CVD

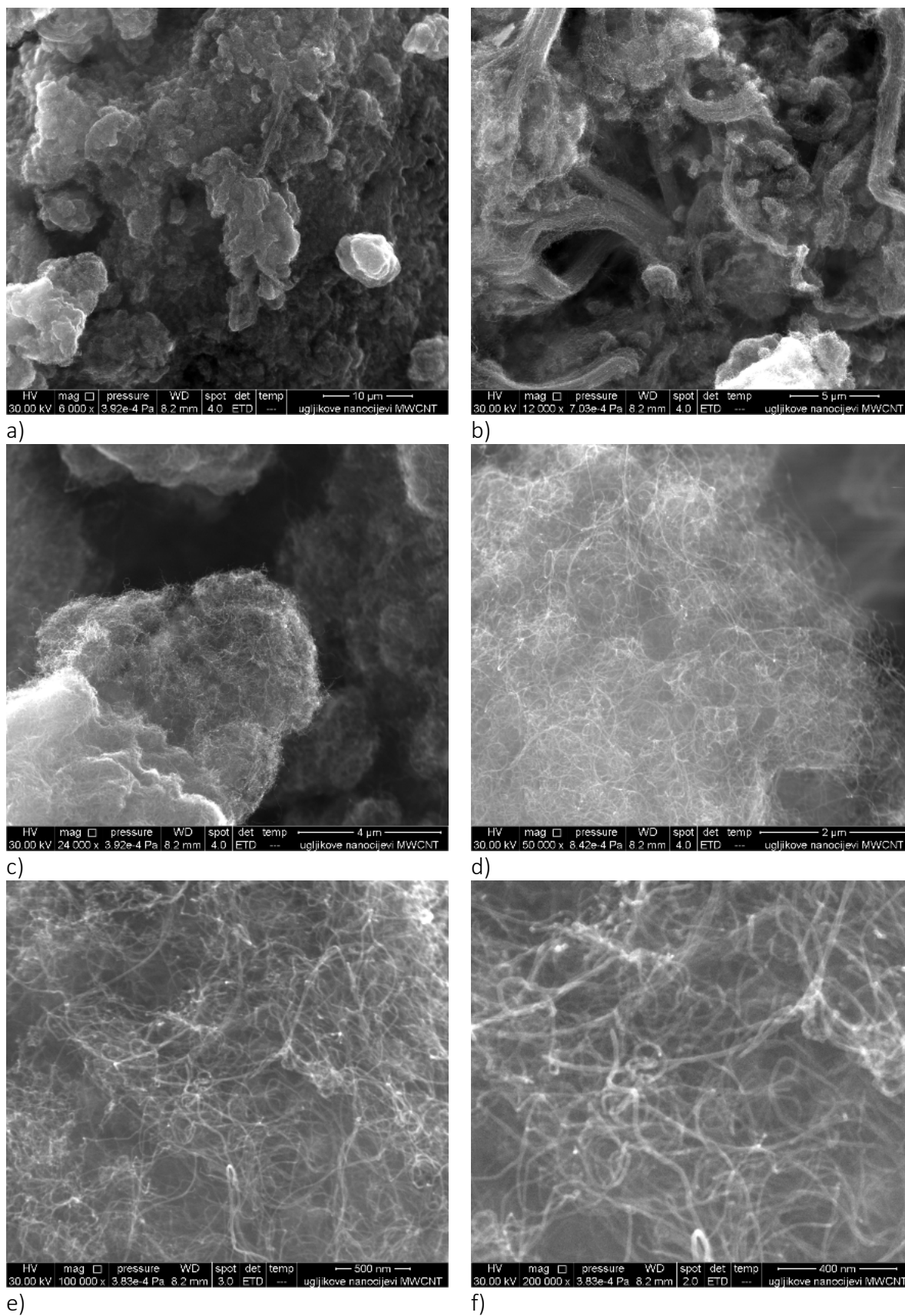
**Multi Walled Carbon Nanotubes (MWNTs, MWCNTs) Application**  
Potential applications of carbon nanotubes are: (1) additives in polymers; (2) catalysts; (3) electron field emitters for cathode ray lighting elements; (4) flat panel display; (5) gas-discharge tubes in telecom networks; (6) electromagnetic-wave absorption and shielding; (7) energy conversion; (8) lithium-battery anodes; (9) hydrogen storage; (10) nanotube composites (by filling or coating); (11) nanoprobe tips for STM, AFM, and EFM tips; (12) nanolithography; (13) nanoelectrodes; (14) drug delivery; (15) sensors; (16) reinforcements in composites; (17) supercapacitor.

Slika 6.12: Deklaracija industrijskih višestijernih ugljikovih nanocijevi koje su uporabljene kao ojačala u eksperimentalnom dijelu rada

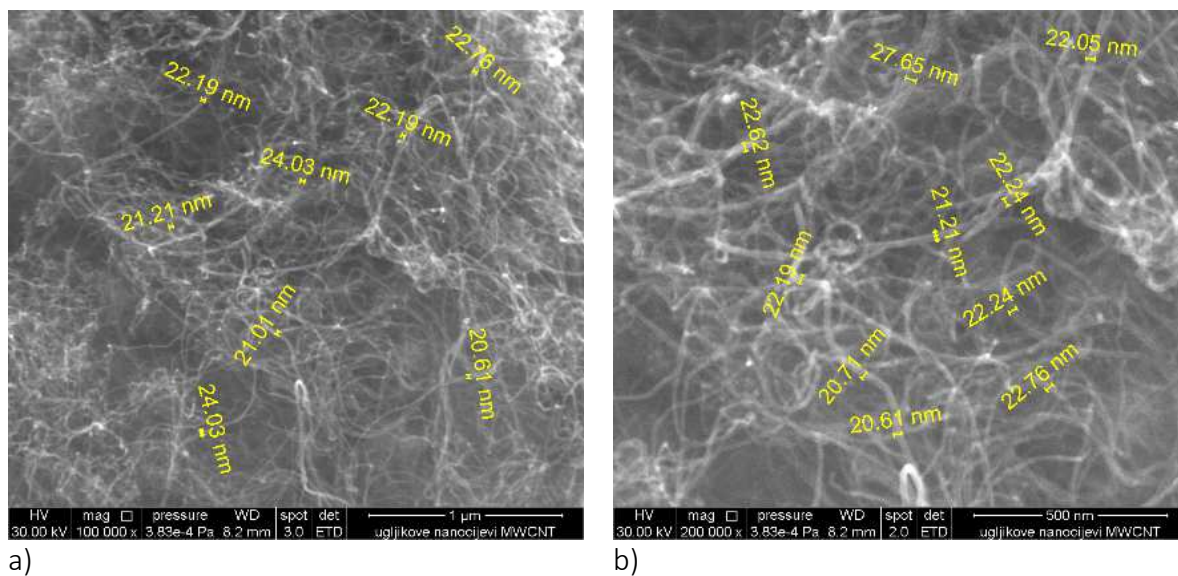


Slika 6.13: SEM slika MWCNT istaknuta na ambalaži

Uporabom pretražnog elektronskog mikroskopa (SEM-a) ispitana je morfologija i kontrolirane su deklarirane mjere dobavljenih nanocijevi odabranih za ojačalo. SEM mikrosnimci (Slika 6.14a-f) pri 30 kV i raznim uvećanjima pokazuju kako su nanocijevi odgovarajuće propisane morfologije, a na uvećanjima 100.000x i 200.000x pregledno se vidi i kako su ispitane MWCNT promjera koji je deklariran na ambalaži (Slika 6.15a,b).



Slika 6.14: SEM mikrosnimci MWCNT pri različitim uvećanjima: a) 6.000x; b) 12.000x; c) 24.000x; d) 50.000x; e) 100.000x; f) 200.000x



Slika 6.15: SEM mikrosnimci MWCNT pri uvećanjima: a) 100.000x s dodatno pregledno istaknutim mjerama; b) 200.000x s dodatno pregledno istaknutim mjerama

Trebalo je prvo pripremiti točne odvage ojačala koje će se dodavati u taljevinu matrice  $\text{AlSi9Cu3(Fe)}$  pri lijevanju kako bi se pripremili nanokompoziti s 0,05, 0,1 i 0,2 % ojačala. Ojačala su se zamotavala u komercijalno dostupnu Al-foliju koja se koristi kao ambalaža u prehrambenoj industriji. Komercijalno dostupna aluminijska folija koja ima primjenu u prehrambenoj industriji koristila se za zamatanje nanocijevi, jer će se ona rastopiti na temperaturi taljenja legure, taljenje će biti ubrzano, a sastav matrice neće se izmijeniti.

Postupak vaganja MWCNT i pakiranja istih u Al-foliju proveden je na Metalurškom fakultetu u Sisku. Visokotlačno lijevanje uzoraka za ispitivanje provedeno je u potpunosti u industrijskom pogonu tvrtke P.P.C. Buzet d.o.o. grupe CIMOS (ljevaonica u Buzetu). Kemijska i mehanička ispitivanja provedena su na opremi za mehanička, mikrostrukturna i kemijska ispitivanja metalnih materijala u Ustanovi Centar za istraživanje materijala Istarske županije METRIS na pripremljenim ispitnim uzorcima nanokompozita aluminijeve legure  $\text{AlSi9Cu3(Fe)}$ .

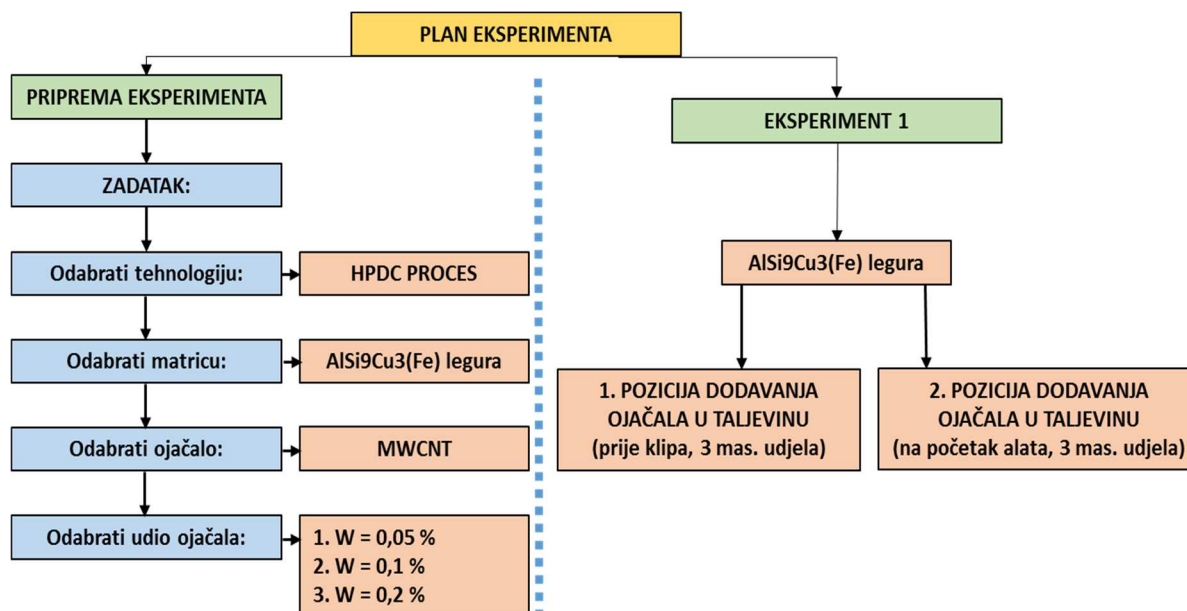
### 6.3. Plan provedbe prvog eksperimenata pripreve nanokompozita iz AlSi9Cu3(Fe) matrice i MWCNT ojačala postupkom visokotlačnog lijevanja

Prije početka eksperimenta, osim odabira visokotlačnog lijevanja kao procesa pripreve s obzirom da je od interesa, jer se koristi u masovnoj proizvodnji autodijelova, odabrana je i legura za matricu koja je također trebala biti ljevačka Al-legura sa širokom primjenom u automobilske industriji. Odabrana je i vrsta ojačala koja bi trebala biti otporna na uvjete u taljevini.

Osim odabira Al-matrice, parametara postupka te odgovarajućih ojačala, jedan od ključnih zadataka prvog eksperimenta bio je i odabir odgovarajućeg masenog udjela ojačala koje će se dodavati u taljevinu matrice s obzirom da MWCNT imaju vrlo veliku specifičnu površinu. Literatura je ukazala kako zapravo metalni nanokompoziti pokazuju najveće poboljšanje mehaničkih svojstava već pri zanemarivo malim masenim udjelima ojačala [2-6]. Osim toga za relativno mali odabrani maseni udio samih nanocijevi bila je zadužena i činjenica, kako primjerice, slikovito u kartonsku kutiju od 1 kg kuhinjske soli stane samo 90 grama odabranih MWCNT ojačala. Upravo to ukazuje kako su one izrazito voluminozne te kako bi se pri velikim masenim udjelima zasigurno aglomerirale u mikro- i makro- nakupine i ne bi se mogle homogeno rasporediti u taljevini.



Slika 6.16. shematski prikazuje plan prvog eksperimenta, odnosno sve faze u postupku priprave nanokompozita od AlSi9Cu3(Fe) matrice i MWCNT ojačala visokotlačnim lijevanjem.



Slika 6.16: Shematski prikaz postupka dobivanja nanokompozita iz Al-legure i ugljikovih nanocijevi kao ojačala visokotlačnim lijevanjem

U početnim istraživanjima su najprije pripremljeni i karakterizirani uzorci AlSi9Cu3(Fe) legure kao referentne matrice i nanokompoziti iz te legure i ugljikovih MWCNT nanocijevi postupkom visokotlačnog lijevanja.

Svaki uzorak se lijevao 5 puta te je bio označen kako slijedi: R (materijal matrice AlSi9Cu3(Fe)) (1-10) ili C (kompozit), CX-Y-Z, gdje je:

- X = pozicija dodavanja ojačala u taljevinu 1 i 2,
- Y = maseni udio ojačala 0,05%, 0,1% ili 0,2%,
- Z = broj uzorka (1-5).

Izliveno je od svakog pojedinačnog uzorka serije C po ukupno 5 grozdova (grozd je prikazan na slici 6.17a) , a referentnih grozdova (R) pripremljeno je ukupno 10.

Popis svih dobivenih uzoraka iz prvog eksperimenta pripreme nanokompozita od  $\text{AlSi9Cu3(Fe)}$  matrice i MWCNT ojačala visokotlačnim lijevanjem s pratećim oznakama prikazan je u tablici 6.3.

Tablica 6.3: Popis svih uzoraka iz prvog eksperimenta s oznakama i sastavom te načinom pripreve

1. EKSPERIMENT			
UZORCI	Oznake uzoraka	SASTAV	POZICIJA DODAVANJA OJAČALA U TALJEVINU
MATRICA	R (1-10)*	$\text{AlSi9Cu3(Fe)}$	
NANO-KOMPOZITI	C1-0,05-(1-5)*	$\text{AlSi9Cu3(Fe)}$ + 0,05% MWCNT	(1) prije klipa,
	C1-0,1-(1-5)*	$\text{AlSi9Cu3(Fe)}$ + 0,1% MWCNT	(1) prije klipa,
	C1-0,2-(1-5)*	$\text{AlSi9Cu3(Fe)}$ + 0,2% MWCNT	(1) prije klipa,
	C2-0,05-(1-5)*	$\text{AlSi9Cu3(Fe)}$ + 0,05% MWCNT	(2) u alat;
	C2-0,1-(1-5)*	$\text{AlSi9Cu3(Fe)}$ + 0,1% MWCNT	(2) u alat;
	C2-0,2-(1-5)*	$\text{AlSi9Cu3(Fe)}$ + 0,2% MWCNT	(2) u alat;

\*napomena: broj u zagradi označen zvjezdicom predstavlja broj izlivenih grozdova toga uzorka.

#### 6.4. Postupak provedbe prvog eksperimenta pripreme nanokompozita iz $\text{AlSi9Cu3(Fe)}$ matrice i MWCNT ojačala postupkom visokotlačnog lijevanja

Tijekom prve dvije godine rada na izradi doktorske disertacije provedena su početna eksperimentalna ispitivanja koja su dokazala kako je provjera postavljenog koncepta znanstveno utemeljena. Prvi eksperiment se odnosio na visokotlačno lijevanje odljevaka legure  $\text{AlSi9Cu3(Fe)}$  koja je odabrana kao materijal matrice i nanokompozita na bazi te legure koja ima primjenu u automobilske industriji ojačane s višestijenim ugljikovim nanocijevima (MWCNT).

Tablica 6.4: Procesni parametri prvog eksperimenta lijevanja ispitnih uzoraka nanokompozita Al-legure i MWCNT ojačala visokotlačnim lijevom

Oznaka	Procesni parametar	Vrijednost
$L$	Ukupni hod klipa (mm)	364
$D_{klipa}$	Promjer klipa (mm)	65
$T_{lijev}$	Temperatura lijevanja legure ( $^{\circ}\text{C}$ )	690
$T_{PS}$	Temperatura medija grijanja pomične strane alata ( $^{\circ}\text{C}$ )	125
$T_{FS}$	Temperatura medija grijanja fiksne strane alata ( $^{\circ}\text{C}$ )	125
$v_{1,F}$	Brzina klipa 1. Faze ( $\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$ )	0,30
$v_{2,F}$	Brzina klipa 2. Faze ( $\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$ )	2,60
$t_{punj}$	Vrijeme punjenja forme (ms)	24
$v_{ušć}$	Brzina taljevine na uljevnom ušću ( $\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$ )	38,8
$L_{ukl}$	Točka uklopa 2. Faze klipa (mm)	240,0
$t_{hl}$	Vrijeme hlađenja odljevka u alatu (s)	6,0
$p_{alat}$	Specifični tlak u alatu (bar)	800,0
$t_{cikl}$	Vrijeme ukupnog ciklusa (s)	58
$m_{brut}$	Bruto masa grozda (kg)	0,950

Visokotlačno lijevanje je provedeno u tvrtki P.P.C. Buzet d.o.o. grupe CIMOS (ljevaonica Buzet). Pripravljene su serije od po 6 epruveta za mehanička ispitivanja različitih dimenzija (slika 6.17a) prema paramterima procesa visokotlačnog lijevanja danih u tablici 6.4.



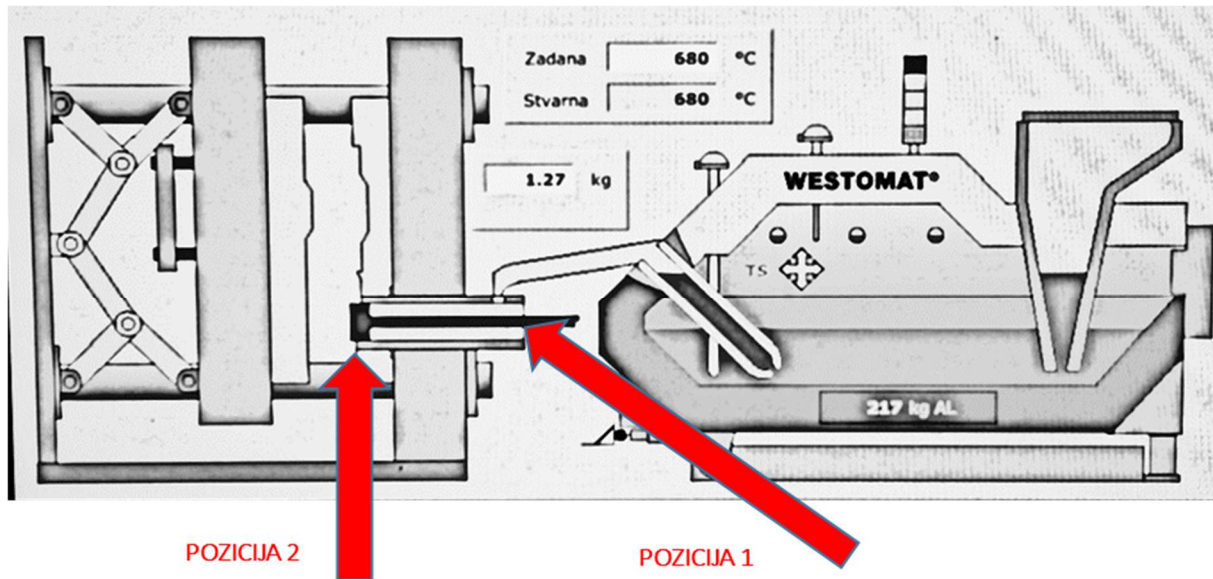
Slika 6.17: a) Lijevani grozd sa šest epruveta za mehanička ispitivanja prema normi ISO 377; b) kompletna ćelija za visokotlačno lijevanje BUHLER-42D; c) epruvete tek izvađene iz alata, d) epruvete razdvojene i pripremljene za mehanička ispitivanja

Za istraživanja pripravljenog nanokompozitnog materijala lijevanjem izrađene su epruvete Al-legure (AlSi9Cu3(Fe)) s tri različita udjela višestijenih ugljikovih nanocijevi (0,05, 0,1 i 0,2 mas.% MWCNT) koji su odabrani s obzirom na literaturu [1-7,29]. Taljevina je pripremljena u elekrootpornoj peći za lijevanje prototipova Končar-RPA-70LX. Nakon postupka otplinjavanja inertnim plinom dušikom, tj. čišćenja taljevine Al-legure, lijevanjem su izliveni ispitni uzorci na stroju Buhler 42D (Slika 6.17b) tehnologijom visokotlačnog lijevanja u standardnu kokilu (kalup, alat, „grozd“) za lijevanje epruveta (Slika 6.17a). Po vađenju iz alata i hlađenju na zraku uzorci su razdvojeni, označeni i pripremljeni za daljnja ispitivanja (Slika 6.17c i d). Uzorci za mehanička ispitivanja lijevani su prema točno određenim i postavljenim procesnim parametrima lijevanja (Tablica 6.4). Lijevanje ispitnih uzoraka za ispitivanje mehaničkih svojstava provedeno je tehnologijom visokotlačnog lijevanja u metalni alat koji je posebno izrađen i dizajniran za proizvodnju različitih oblika ispitnih uzoraka u skladu s normama ispitivanja ISO 377, ISO 6892-1 i ISO 1099 (Slika 6.17a). Alat za lijevanje ispitnih uzoraka može se koristiti univerzalno i za lijevanje ispitnih uzoraka za ostale Al-legure.

Lijevanje i robotizirano premazivanje alata vodotopivim premazom provedeno je u potpuno automatiziranom ciklusu, a hlađenje uzoraka provedeno je na zraku. Optimizacija procesnih parametara lijevanja provedena je na osnovu dosadašnjih iskustava pri lijevanju epruveta s EN AC 46000 legurom AlSi9Cu3(Fe).

Dodavanje MWCNT prethodno zamotanih u aluminijevu foliju izvodilo se na dva načina, odnosno na dvije različite pozicije (slika 6.18.) i to postavljanjem:

- i) MWCNT zamotane u Al-foliju u komoru klipa u koju dolazi taljevina neposredno prije klipa (pištolja);
- ii) MWCNT zamotane u Al-foliju na početak alata (kalupa).



Slika 6.18: Prikaz odabranih pozicija za uvođenje MWCNT ojačala u taljevinu AlSi9Cu3(Fe) legure u stroju za visokotlačno lijevanje

Taljevina AlSi9Cu3(Fe) ulijevana je u komoru za lijevanje i nakon toga potisnuta pomoću klipa (pištolja) u alat (kalup). S ciljem dobivanja što točnijih rezultata svaki uzorak je pripremljen 5 puta. Po lijevanju, alat se otvara, uzorci su hlađeni na zraku te su razdvajani za daljnja mehanička ispitivanja. Na svim pripremljenim i tako označenim uzorcima provedena su mehanička ispitivanja i morfološka ispitivanja.

#### 6.5. Rezultati prvog eksperimenta pripreme nanokompozita iz AlSi9Cu3(Fe) matrice i MWCNT ojačala postupkom visokotlačnog lijevanja

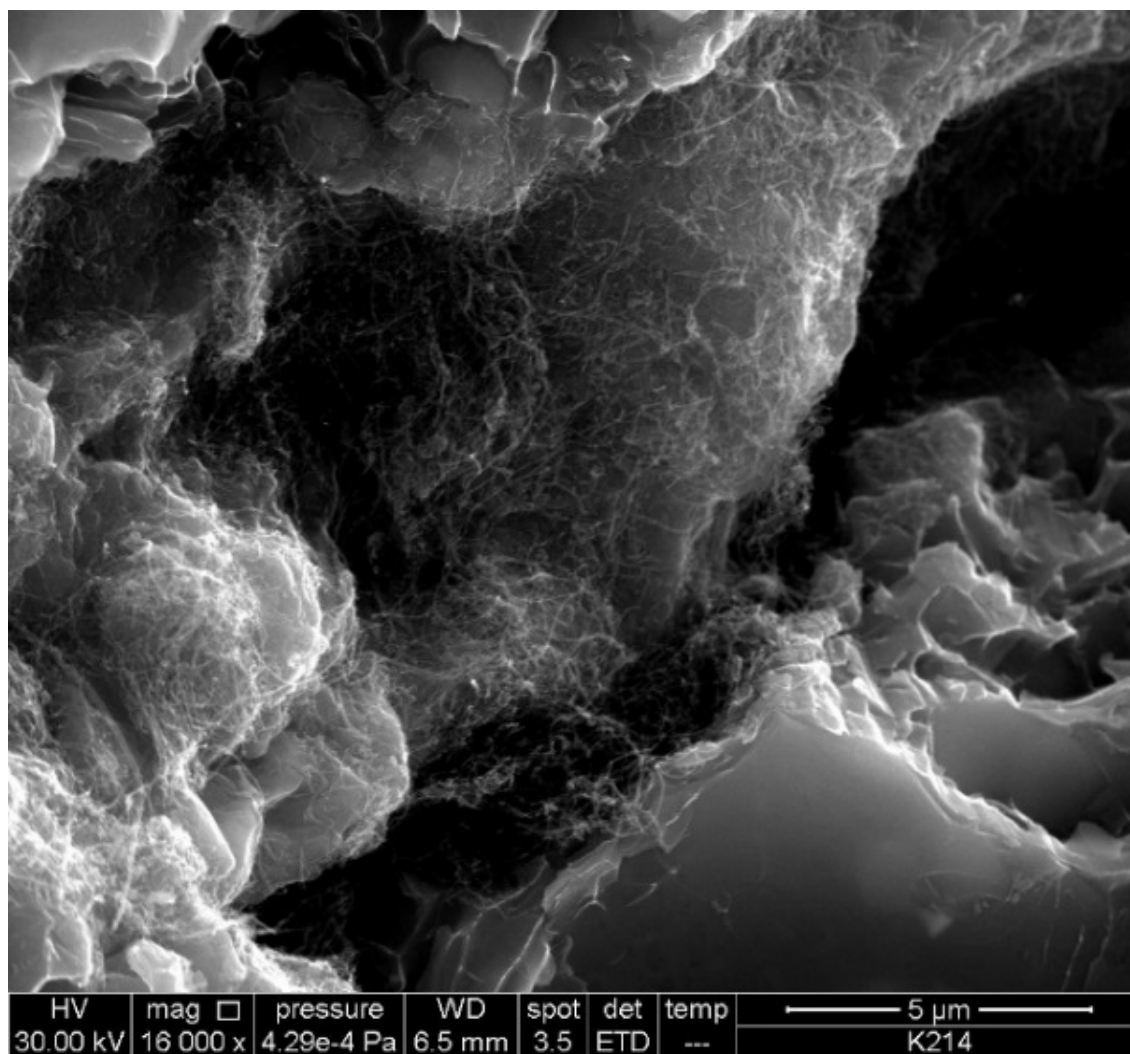
Svrha prvog provedenog industrijskog eksperimenta bila je provjera hipoteze kako će uslijed visoke temperature lijevanja nanocijevi ipak biti postojane, kako će se homogeno rasporediti u dobivenim uzorcima te kako će mehanička svojstva nanokompozita iz AlSi9Cu3(Fe) s MWCNT ojačalima dobivena visokotlačnim lijevanjem biti bolja.

### 6.5.1. Ispitivanje postojanosti ojačala u matrici nakon prvog eksperimenta

Rezultati prvih ispitivanja dokazali su sljedeće: ispitivanjima provedenim u Ustanovi Centar za istraživanje materijala Istarske županije METRIS uporabom elektronske mikroskopije SEM i energetske disperzije EDS provjerena je toplinska postojanost nanocijevi u leguri kao i njihova raspodjela duž uzoraka. Pomoću elektronskog mikroskopa SEM-a na prijelomnim površinama su snimljene nanocijevi čime je dokazana njihova prisutnost i postojanost u leguri u svim pripravljenim nanokompozitnim uzorcima.

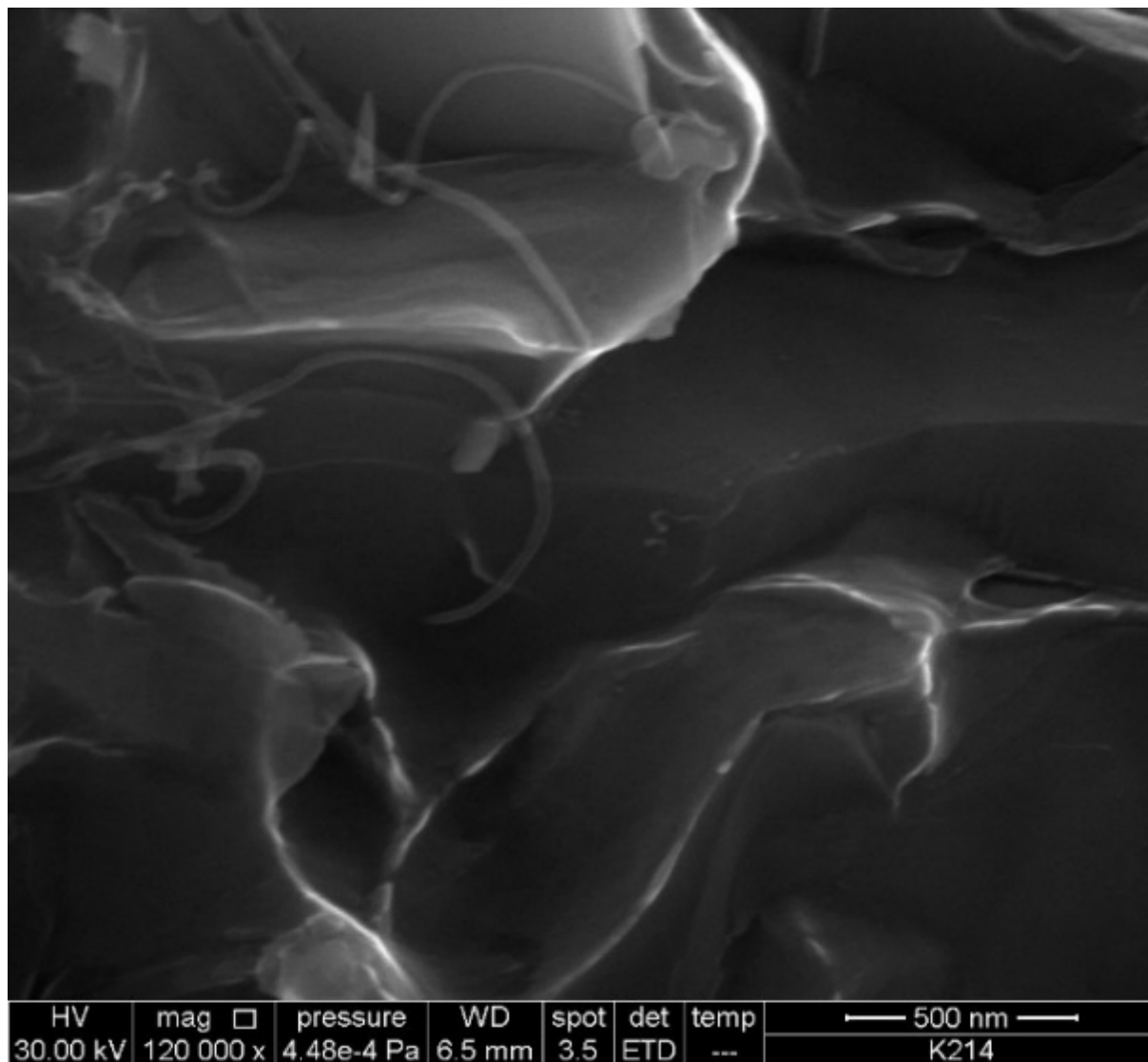
Slike 6.19 i 6.20 prikazuju SEM mikrosnimke površine uzoraka C1-0,2(-4) i C2-0,1(-4). Prvi navedeni uzorak je iz serije s najvećom koncentracijom dodanih ojačala koji je odliven postavljanjem MWCNT na poziciju 1, gdje su već vizualnim pregledom prijelomne površine uočeni aglomerati nanocijevi, što nije poželjno te dovodi u pitanje uspješnu pripravu nanokompozita.

Uzorak iz serije C1-0,2 je odabran upravo i radi pretpostavke jednostavnijeg snimanja površine SEM-om budući su se aglomerati sigurno trebali lakše uočiti pri mikroanalizi, a ujedno su se istovremeno pritom mogli podesiti parametri uređaja tako da se pri snimanju uzoraka za koje se smatra da je u istima uspješno postignuta homogena raspodjela ojačala u matrici, MWCNT lakše „pronađu“ i uspješno snime. Zatim je s podešenim paramterima uspješno snimljen uzorak C2-0,1(-4) u kojem nisu uočeni aglomerati ojačala, već su pronađene i snimljene pojedinačne višestijene ugljikove nanocijevi (slika 6.20).



Slika 6.19: SEM slika površine loma uzorka C1-0,2(-4) pri uvećanju 16.000x s vidljivom nakupinom MWCNT





Slika 6.20: SEM slika površine loma uzorka C2-0,1(-4) pri uvećanju 120.000x s vidljivim pojedinačnim MWCNT

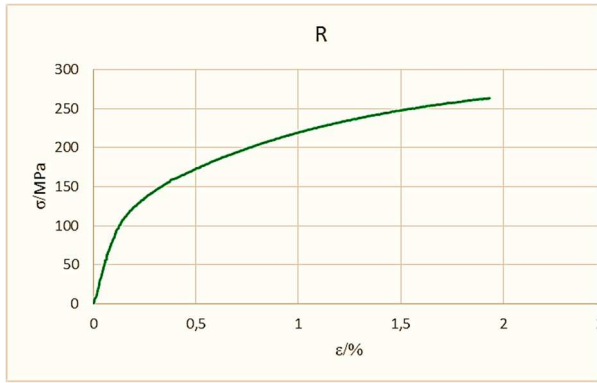
## 6.5.2. Ispitivanja mehaničkih svojstava uzoraka iz prvog eksperimenta

Mehanička svojstva nanokompozita i matrice (vlačna čvrstoća i istezljivost) ispitana su vlačnim testom na sobnoj temperaturi prema normi HRN EN ISO 6892-1 korištenjem univerzalne statičke kidalice. Mehanička svojstva nanokompozita pripremljenih prvim eksperimentom su pokazala bolji rezultat u odnosu na mehanička svojstva ispitane čiste legure (Al-matrice). Tvrdća je ispitana uređajem metodom prema Vickersu pri opterećenju HV1 prema normi HRN EN ISO 6507-1.

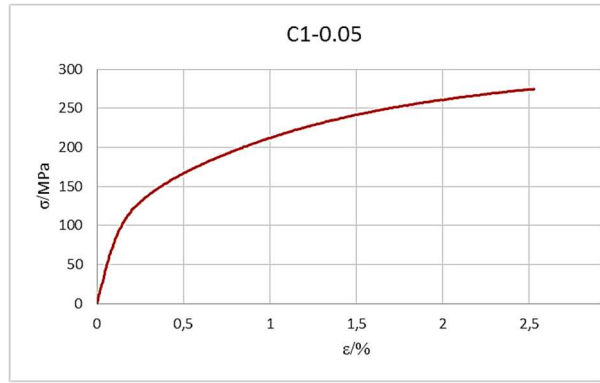
Tablica 6.5 i slike 6.21 a-g prikazuju grupirane i pregledno usporedno prikazane numeričke i grafičke rezultate ispitivanja mehaničkih svojstava uzoraka čiste matrice i nanokompozita iz AlSi9Cu3(Fe) i MWCNT ojačala pripremljenih prvim eksperimentom visokotlačnog lijevanja.

Tablica 6.5: Rezultati prvih ispitivanja mehaničkih svojstava dobivenih vlačnim testom uzoraka matrice R i nanokompozita C: istezljivost ( $A$  / %), vlačna čvrstoća ( $R_m$  / MPa)

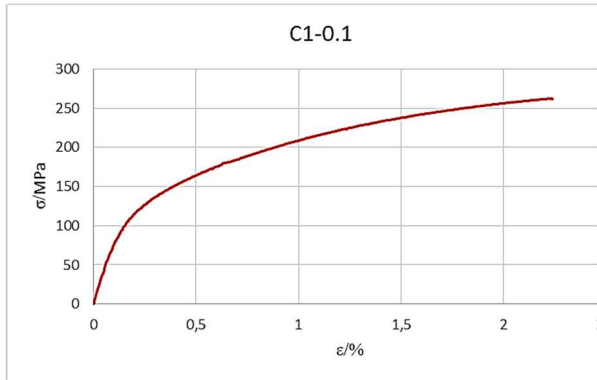
Epruveta	Istezljivost (%)	Vlačna čvrstoća (MPa)
R	1.93 ± 0.12	263.2 ± 2.9
C1-0,05	2.50 ± 0.16	274.7 ± 2.9
C1-0,1	2.24 ± 0.20	262.1 ± 3.7
C1-0,2	2.28 ± 0.51	271.9 ± 4.8
C2-0,05	2.36 ± 0.16	273.6 ± 3.8
C2-0,1	2.46 ± 0.15	273.1 ± 10.9
C2-0,2	2.57 ± 0.25	251.4 ± 7.0



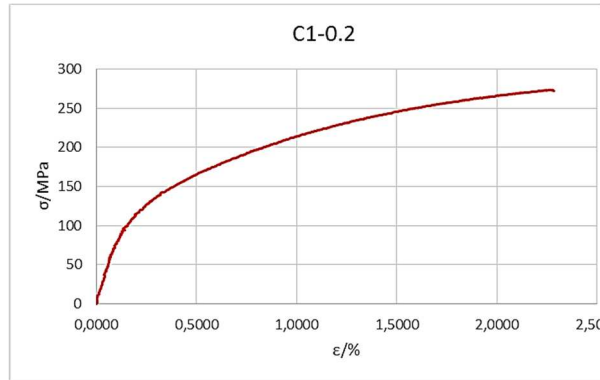
a)



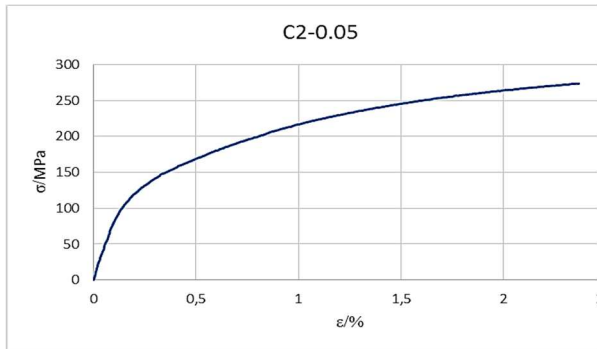
b)



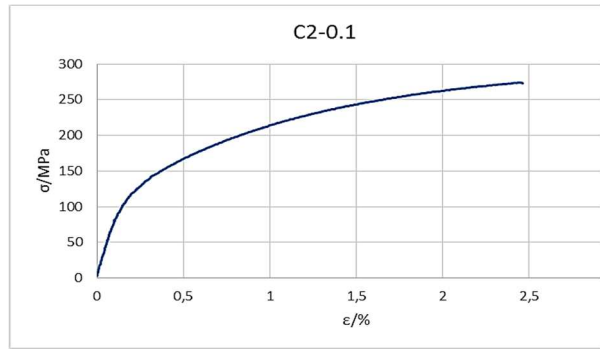
c)



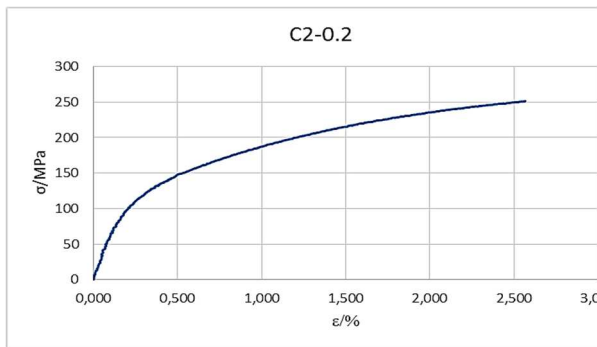
d)



e)



f)



g)

Slika 6.21: Dijagrami naprezanje ( $\sigma$ /MPa) – istezanje ( $\epsilon$ /%) a) matrice R; b-g) nanokompoziti

Nanokompoziti pripremljeni s 0,05 mas.% MWCNT dodavanjem na poziciji 1 pokazali su najbolje rezultate vlačnog testa: povećanje istezljivosti za ~30% i vlačne čvrstoće za ~4,4% u odnosu na čistu matricu.

Rezultati mehaničkih svojstava nanokompozita dobivenih pripremom na poziciji 2 pokazali su puno veća rasipanja, što se može dobro vidjeti u tablici 6.5. Navedeno je u skladu sa SEM mikrosnimcima (primjerice slika 6.19) na kojima se u tim uzorcima mogu uočiti aglomerati ojačala.

U tablici 6.6 su prikazani rezultati ispitivanja tvrdoće prema Vickersu i modula elastičnosti za uzorke materijala matrice i nanokompozita iz prvog eksperimenta visokotlačnog lijevanja uzoraka za mehanička ispitivanja.

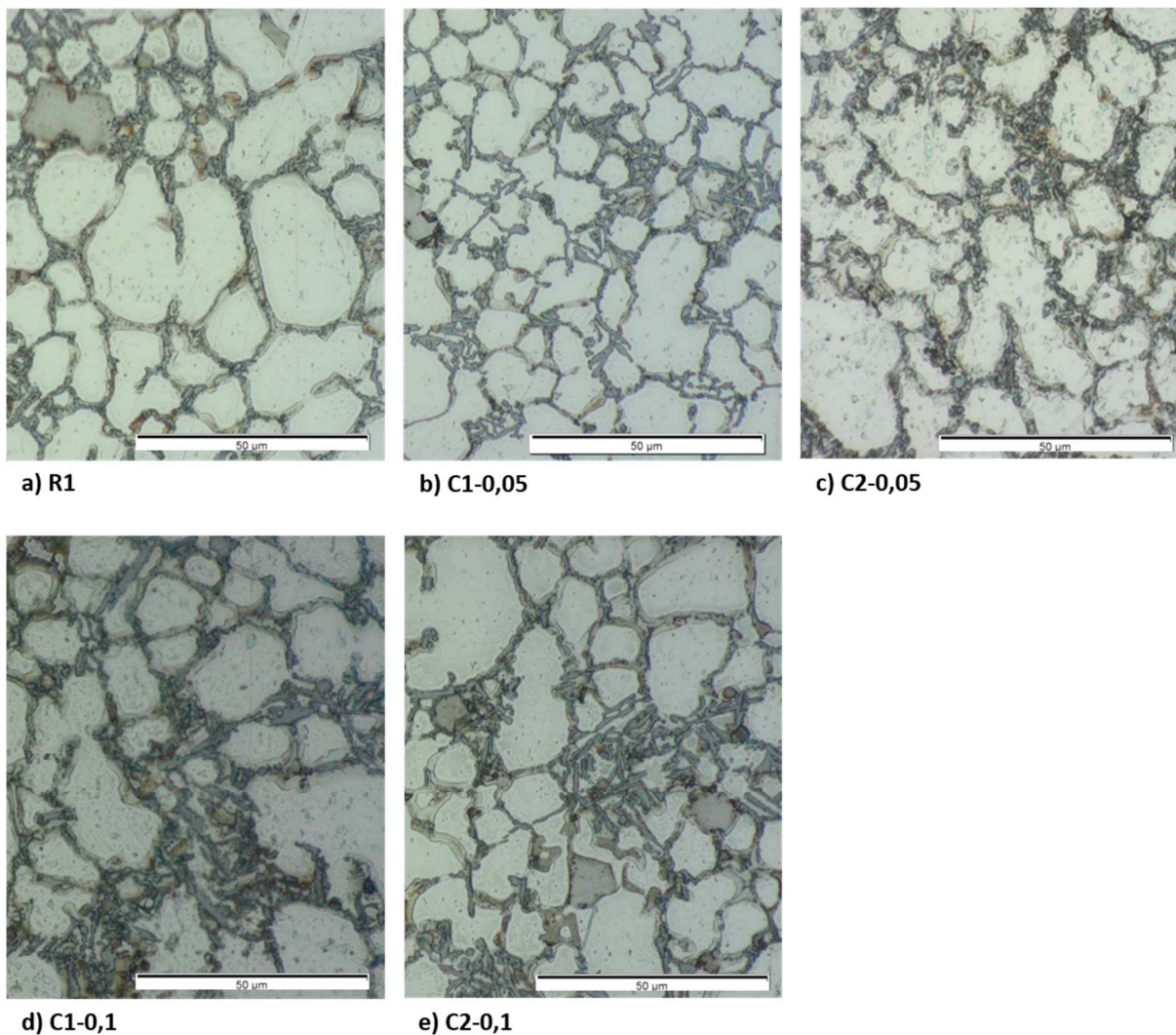
Tablica 6.6: Rezultati ispitivanja tvrdoće prema Vickersu i modula elastičnosti za uzorke iz serije R i C

Uzorci	Tvrdoća, HV1 (srednja vrijednost)	Modul elastičnosti, $E$ / GPa (srednja vrijednost)
R	95,1	71,0
C1-0,05	93,3	71,4
C1-0,1	89,0	73,6
C1-0,2	88,5	68,5
C2-0,05	89,1	74,1
C2-0,1	88,8	66,5
C2-0,2	94,3	67,0

### 6.5.3. Metalografska analiza uzoraka iz prvog eksperimenta

Epruvete su nakon vlačnog testa metalografski pripremljene prema postupku opisanom u poglavlju 6.1.1. te je na njima, osim mjerenja tvrdoće prema Vickersu, izvršena i metalografska analiza u svrhu usporedbe mikrostrukture matrice i nanokompozita kako bi se utvrdilo imaju li dodane nanocijevi utjecaja na mikrostrukturu materijala.

Na slikama 6.22 a-e, koje su snimljene svjetlosnim mikroskopom može se vidjeti kako dodana MWCNT ojačala u uzorcima nanokompozita C imaju značajan utjecaj na mikrostrukturu u odnosu na uzorak čiste matrice R.



Slika 6.22: a) Mikrostruktura matrice - uzorak R1; b-e) mikrostruktura nanokompozita – uzorci serije C pri uvećanju 1000x (napomena: uzorci serija C1-0,2 i C2-0,2 nisu snimljeni radi već okom vidljivih aglomerata)

Na slikama 6.22 a-e može se uočiti kako dodana ojačala utječu na mikrostrukturu matrice na način da je kod pripremljenih nanokompozita uočena finija mikrostruktura sa sitnijim primarnim Al-zrnima. Sitnija zrna znače i promjenu u mehaničkim svojstvima, odnosno, veću vlačnu čvrstoću. Također su, vezano za razliku u granicama zrna, kod nanokompozita dobivenih lijevanjem pri kojem su MWCNT dodana postavljanjem na poziciju 1 i to s najmanjom koncentracijom MWCNT uočene čišće granice zrna s manje crnih nakupina za koje se pretpostavlja kako su mikro-nakupine ojačala (nanocijevi). Sve navedeno je u skladu i s dobivenim mehaničkim svojstvima koja su već pokazala kako je bolja pozicija za dodavanje MWCNT upravo pozicija 1 te kako su najbolja mehanička svojstva dobivena za najmanji maseni udio dodanih MWCNT kao ojačala (0,05 mas.%).

Međutim, osim prikazanih dobrih rezultata, prvim istraživanjima su pronađeni i ključni problemi koje je trebalo otkloniti drugim eksperimentom. Nanocijevi koje su voluminozne se, posebice pri većem masenom udjelu, grupiraju (aglomeriraju) u veće mikro-nakupine i makro-nakupine te se ne miješaju homogeno s legurom što dovodi do stvaranja „uključaka“ te istovremeno rezultira stohastičkom raspodjelom rezultata vlačne čvrstoće. Rasipanja rezultata vlačne čvrstoće i istezljivosti za uzorke iz serije C1 i C2 s 0,1 i 0,2 % MWCNT su značajno veća u odnosu na rasipanja rezultata kod serija C1 te C2 s 0,05 % MWCNT.

Pri pregledu prijelomnih površina pomoću SEM-a, uzorci pripremljeni lijevanjem iz Al-legure pri kojem su MWCNT dodana postavljanjem na poziciju 2 pokazivali su aglomerate, odnosno nehomogenost ojačala u leguri mnogo češće nego oni dobiveni lijevanjem pri kojem su MWCNT dodana postavljanjem na poziciju 1. Uzrok ovakve aglomeracije, odnosno nehomogene raspodjele nanocijevi bi moglo biti relativno kratko vrijeme taljenja Al-folije u koju su ojačala bila umotana. Zbog toga se uzelo da je pozicija 2 neprikladna za dobivanje homogenih Al / MWCNT nanokompozita postupkom visokotlačnog lijevanja, te je ista odbačena za buduće eksperimente.

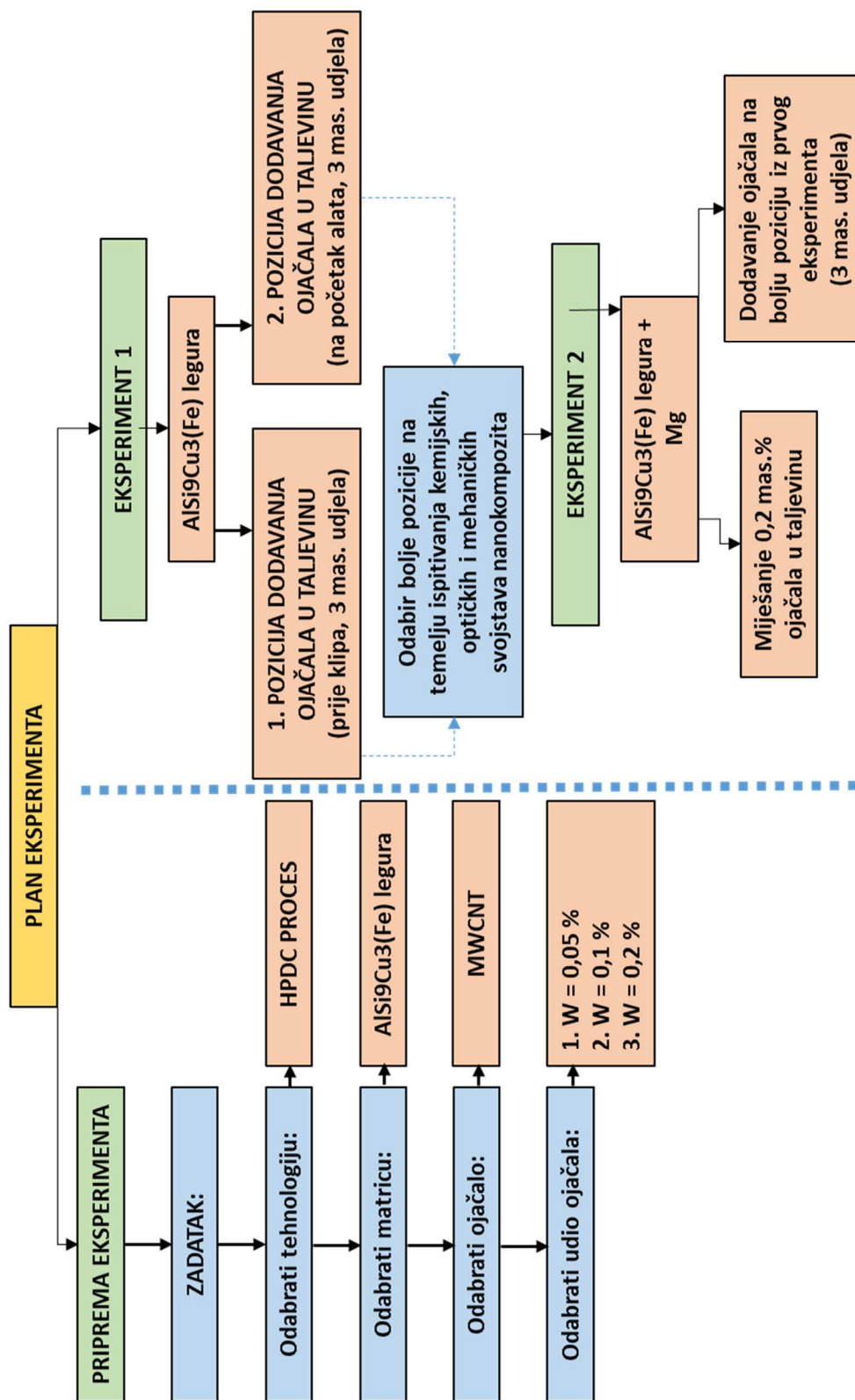
Uzroke nehomogenosti nekih dobivenih nanokompozita kod pozicije 1 moglo se tražiti i u odabiru legure bez magnezija (Mg), odnosno s vrlo malim udjelom magnezija. Nehomogenost bi se tako mogla smanjiti dodavanjem legirajućeg elementa magnezija u materijal matrice. Također SEM mikrosnimci su pokazali kako ojačala nisu uklopljena u leguru nego kao da su

odvojena od nje (slika 6.20). Prema literaturnim podacima iznesenim u drugom poglavlju, upravo bi magnezij trebao biti element koji bi mogao omogućiti dobru močivost, odnosno površinsku međukomponentnu povezanost u aluminijskim legurama. U literaturi je pronađeno kako magnezij pospješuje međukomponentnu „močivost“ nanocijevi i legure, tj. omogućuje bolju međukomponentnu povezanost [7, 21-24]. S obzirom na dobivene rezultate prvog eksperimenta visokotlačnog lijevanja Al-MWCNT nanokompozita nametnula se i mogućnost dodavanja samog magnezija (Mg) kao legirajućeg elementa u leguru matrice, a pozicija 2 dodavanja MWCNT u matricu je odbačena radi velikog broja nehomogenih uzoraka.

Na temelju rezultata prvih ispitivanja, koji nisu sasvim zadovoljili, pri planiranju drugog eksperimenta, izvršena je optimizacija procesa u svrhu otklanjanja nedostataka, odnosno postizanja ravnomjerne, homogene raspodjele ojačala u matrici.

#### **6.6. Postupak provedbe drugog eksperimenta pripreme nanokompozita iz magnezijem dolegirane AlSi9Cu3(Fe) matrice i MWCNT ojačala postupkom visokotlačnog lijevanja**

U prvom eksperimentu su tri odabrana masena udjela ojačala dodavana u taljevinu AlSi9Cu3(Fe) na dvije različite pozicije. Po provedbi prvog eksperimenta i ispitivanju mehaničkih, kemijskih i mikrostrukturnih značajki pripremljenih uzoraka za drugi eksperiment se zadržala bolja pozicija na kojoj je prvim eksperimentom postignuta homogena raspodjela ojačala u matrici. U drugom eksperimentu je metalna Al-matrica dolegirana magnezijem u svrhu boljeg međukomponentnog močenja. Zatim su s obzirom na rezultate prvog eksperimenta, odabrani isti maseni udjeli ojačala MWCNT dodavanih u leguru na boljoj poziciji iz prvog eksperimenta, a također su ojačala (0,2 mas.%) dodana i izravno u tu dolegiranu taljevinu te se homogenizacija pokušala postići miješanjem u inertnoj atmosferi. Shematski prikaz drugog eksperimenta po provedbi prvog eksperimenta prikazan je na slici 6.23.



Slika 6.23: Shematski prikaz postupka dobivanja nanokompozita iz Al-legure i ugljikovih nanocijevi kao ojačala visokotlačnim lijevanjem (prvi i drugi eksperiment)



Popis svih dobivenih uzoraka iz prvog i drugog eksperimenta pripreme nanokompozita od AlSi9Cu3(Fe) matrice i MWCNT ojačala visokotlačnim lijevanjem s pratećim oznakama prikazan je u tablici 6.7.

Tablica 6.7: Popis svih uzoraka iz prvog i drugog eksperimenta s oznakama i sastavom te načinom pripreme

1. EKSPERIMENT			
UZORCI	Oznake uzoraka	SASTAV	POZICIJA DODAVANJA OJAČALA U TALJEVINU
MATRICA	R (1-10)*	AlSi9Cu3(Fe)	
NANO-KOMPOZITI	C1-0,05-(1-5)*	AlSi9Cu3(Fe) + 0,05% MWCNT	(1) prije klipa,
	C1-0,1-(1-5)*	AlSi9Cu3(Fe) + 0,1% MWCNT	(1) prije klipa,
	C1-0,2-(1-5)*	AlSi9Cu3(Fe) + 0,2% MWCNT	(1) prije klipa,
	C2-0,05-(1-5)*	AlSi9Cu3(Fe) + 0,05% MWCNT	(2) u alat;
	C2-0,1-(1-5)*	AlSi9Cu3(Fe) + 0,1% MWCNT	(2) u alat;
	C2-0,2-(1-5)*	AlSi9Cu3(Fe) + 0,2% MWCNT	(2) u alat;
2. EKSPERIMENT			
UZORCI	Oznake uzoraka	SASTAV	POZICIJA DODAVANJA OJAČALA U TALJEVINU
BAZNI UZORCI (matrica dolegirana magnezijem)	B (1-30)*	AlSi9Cu3(Fe) + Mg + 0,2% MWCNT	miješanje u taljevini u inert. atmosferi
NANO-KOMPOZITI	M1-0,05-(1-10)*	AlSi9Cu3(Fe) + Mg + 0,05% MWCNT	(1) prije klipa,
	M1-0,1-(1-10)*	AlSi9Cu3(Fe) + Mg + 0,1% MWCNT	(1) prije klipa,
	M1-0,2-(1-10)*	AlSi9Cu3(Fe) + Mg + 0,2% MWCNT	(1) prije klipa,

\*napomena: broj u zagradi označen zvjezdicom predstavlja broj izlivenih grozdova toga uzorka.

Na svim pripravljenim i tako označenim uzorcima provedena su mehanička ispitivanja i morfološka ispitivanja.

S ciljem poboljšanja jednakomjerne raspodjele višestijenih ugljikovih MWCNT nanocijevi u AlSi9Cu3(Fe) matrici i izbjegavanja navedene problematične aglomeracije uočene kao problem pri prvom eksperimentu, odabrana Al-legura modificirana je dodatkom magnezija budući je utvrđeno da upravo Mg utječe na poboljšanje međupovršinskih interakcija između MWCNT nanoojačala i Al-matrice te pospješuje bolje močenje i povezivanje pojedinih faza [47].

Za eksperiment su, osim točne mase legirajućeg elementa magnezija (na 400 kg legure potrebno je dodati 2 kg Mg), pripremljene i točne odvage MWCNT koje su umotane u komercijalno dostupnu Al-foliju (Slika 6.24) kako se ne bi raspršile u taljevini, a Al-folija je bila prikladan materijal koji bi se trebao rastaliti na temperaturi lijevanja, a neće utjecati na kemijski sastav legure i nanokompozita.

Odabrana su dva načina umješavanja MWCNT s legurom:

1. dodavanje nanocijevi prethodno umotanih u Al-foliju izravnim miješanjem u taljevini u inertnoj atmosferi – postupak 1;
2. 0,05%, 0,1%, 0,2% maseni udjeli MWCNT dodaju se postavljanjem nanocijevi, zamotanih u Al-foliji, u komoru ispred klipa (pozicija 1 iz prvog eksperimenta) – postupak 2.

a)



b)



c)



d)



Slika 6.24: a-c) Postupak vaganja MWCNT i pakiranja istih u Al-foliju proveden je na Metalurškom fakultetu u Sisku; d) pripremljeni paketi MWCNT u kojima je  $m$  (MWCNT u Al-foliji po paketu) = 50g

Drugi eksperiment visokotlačnog lijevanja u industriji planiran je i odrađen na sljedeći način:

Postupak 1 (Slika 6.25):

1. Taljevina legure  $\text{AlSi9Cu3(Fe)}$  (neto 400 kg) je odmah u loncu dolegirana s magnezijem (do max. dozvoljenog masenog udjela od 0,55%).
2. Pred-peć je ispražnjena od taljevine iz prethodnog procesa i na dno lonca su stavljene nanocijevi MWCNT u Al-foliji (0,2 mas.%), dodana je taljevina legure  $\text{AlSi9Cu3(Fe)+Mg}$ , miješano je sve pod inertnom atmosferom dušika tijekom 6 minuta. Napravljeno je 30 referentnih (baznih) uzoraka (grozdova) (B1-B30).



Slika 6.25: Dodavanje magnezija i MWCNT u lonac te dodavanje taljevine Al-legure

Napomena: za taljevinu Al-legure (lonac 400 kg) s udjelom 0,2 mas.% MWCNT bilo je potrebno 800 g nanocijevi, odnosno 16 pripremljenih paketa ojačala u Al-foliji (Slika 6.24d). Dodana su i 2 dodatna paketa radi pretpostavke pojave odgora (gubitka kod tehnologije visokotlačnog lijevanja) od cca 10% prema iskustvu vodećeg tehnologa u ljevaonici.

Postupak 2 (Slika 6.26):

1. Taljevina legure  $\text{AlSi9Cu3(Fe)}$  (neto 400 kg) koja je odmah dolegirana s magnezijem (do max. dozvoljenog masenog udjela od 0,55%), miješana pod inertnom atmosferom dušika tijekom 6 minuta.
2. Ispred klipa je dodano 0,5 g (0,05 mas.%) MWCNT te je napravljeno 10 uzoraka (M1-0,05-1 – M1-0,05-10);
3. Ispred klipa je dodano 1g (0,1 mas.%) MWCNT te je napravljeno 10 uzoraka (M1-0,1-1 – M1-0,1-10);

4. Ispred klipa je dodano 2g (0,2 mas.%) MWCNT te je napravljeno 10 uzoraka (M1-0,2-1 – M1-0,2-10).

Radi poboljšanja moćenja legura je dolegirana s magnezijem (MgAl, w(Mg) = 99,99%) do maksimalnog dopuštenog masenog udjela istog prema odgovarajućoj normi. Za povećanje primarno prisutnog masenog udjela magnezija od 0,18% (Tablica 6.1) na maksimalno dozvoljenih 0,55%, dodano je na 400 kg taljevine 2 kg magnezija (suvišak je dodan radi pretpostavke pojave odgora od 10%).



Slika 6.26: Dodavanje točnih odvaga MWCNT ispred klipa za pripravu nanokompozita s različitim udjelima ojačala

Po lijevanju, su provedena ispitivanja mehaničkih svojstava uzoraka B i M1. Zatim su na odabranim epruvetama, nakon vlačnog ispitivanja na univerzalnoj statičkoj kidalici, izvršena metalografska ispitivanja te je ispitana tvrdoća i mikrotvrdoća prema Vickersu.

Provjera toplinske postojanosti MWCNT kao i morfologija lomne površine nakon mehaničkog testa je ispitana pretražnim elektronskim mikroskopom. Raspodjela nanoojačala MWCNT u nanokompozitu provjerena je osim SEM mikroanalizom s detektorima sekundarnih elektrona i povratno raspršenih elektrona i s EDS metodom.

Kako bi se utvrdilo ima li MWCNT utjecaj na mikrostrukturu dobivenog nanokompozita u usporedbi s Al-legurom napravljeno je metalografsko ispitivanje pomoću optičkog metalografskog mikroskopa i to na odlivenim, metalografski pripremljenim uzorcima. Očekivano je kako će, kroz poboljšanje močenja ojačala u Al-leguri pomoću magnezija, MWCNT još značajnije utjecati na samu mikrostrukturu materijala kroz smanjenja primarnih Al-zrna što je u konačnici također trebalo rezultirati još boljim mehaničkim svojstvima [42].

#### 6.7. Opis i rezultati drugog eksperimenta pripreve nanokompozita iz magnezijem dolegirane $AlSi9Cu3(Fe)$ matrice i MWCNT ojačala postupkom visokotlačnog lijevanja

Prije samog dodavanja MWCNT i lijevanja u kalup visokotlačnim lijevanjem (HPDC), iz taljevine (Slika 6.27) pripremljene s  $AlSi9Cu3(Fe)$  matricom te dolegirana s magnezijem pripremljena su tri uzorka za kontrolu kvalitete (Slika 6.28); dva uzorka za vakuum test i jedan uzorak za ispitivanje kemijskog sastava optičkim emisijskim spektrometrom.



Slika 6.27: Peć s taljevinom pripremljenom od  $AlSi9Cu3(Fe)$  legure (dolegirane magnezijem) - otvor na peći za uzorkovanje za kontrolu kvalitete



Slika 6.28: Tri uzorka magnezijem dolegirane AlSi9Cu3(Fe) legure za kontrolu kvalitete, od čega dva uzorka za vakuum test i jedan uzorak za ispitivanje kemijskog sastava optičkim emisijskim spektrometrom

Kemijski sastav legure pripremljene s dodatkom magnezija ispitan GDS spektrometrom prikazan je u tablici 6.8 te je uspoređen s normom deklariranim sastavom i sastavom matrice prije dolegiranja. Iz tablice 6.8 se vidi kako je u leguri postignut ciljani maksimalno dozvoljen maseni udio magnezija koji prema normi iznosi 0,55 %.

Tablica 6.8: Rezultati ispitivanja kemijskog sastava Al-legure po dodatku magnezija GDS spektrometrom uz usporedbu s propisanim kemijskim sastavom prema normi EN1706 te kemijskim sastavom legure iz prvog eksperimenta

Kemijski element	Si	Fe	Cu	Mn	Mg	Zn	Ti	Cr	Ni	Pb	Sn
w (%) AlSi9Cu3(Fe) +Mg eksp.	9,41	0,64	3,09	0,20	0,55	0,75	0,05	0,03	0,04	0,04	0,01
w (%) AlSi9Cu3(Fe) eksp.	8,73	0,76	2,88	0,24	0,18	1,02	0,05	0,05	0,05	0,09	0,004
w (%) EN 1706	8,0 - 11,0	≤ 1,3	2,0 - 4,0	≤ 0,55	0,05 - 0,55	≤ 1,2	≤ 0,25	≤ 0,15	N/P	≤ 0,35	≤ 0,015

Vakuum test (Slika 6.29) koji iz uzorka legure izvuče i mjeri volumen plina pri 80 mbar tijekom 4 minute pokazao je postotak naplinitosti taljevine 2,1%.



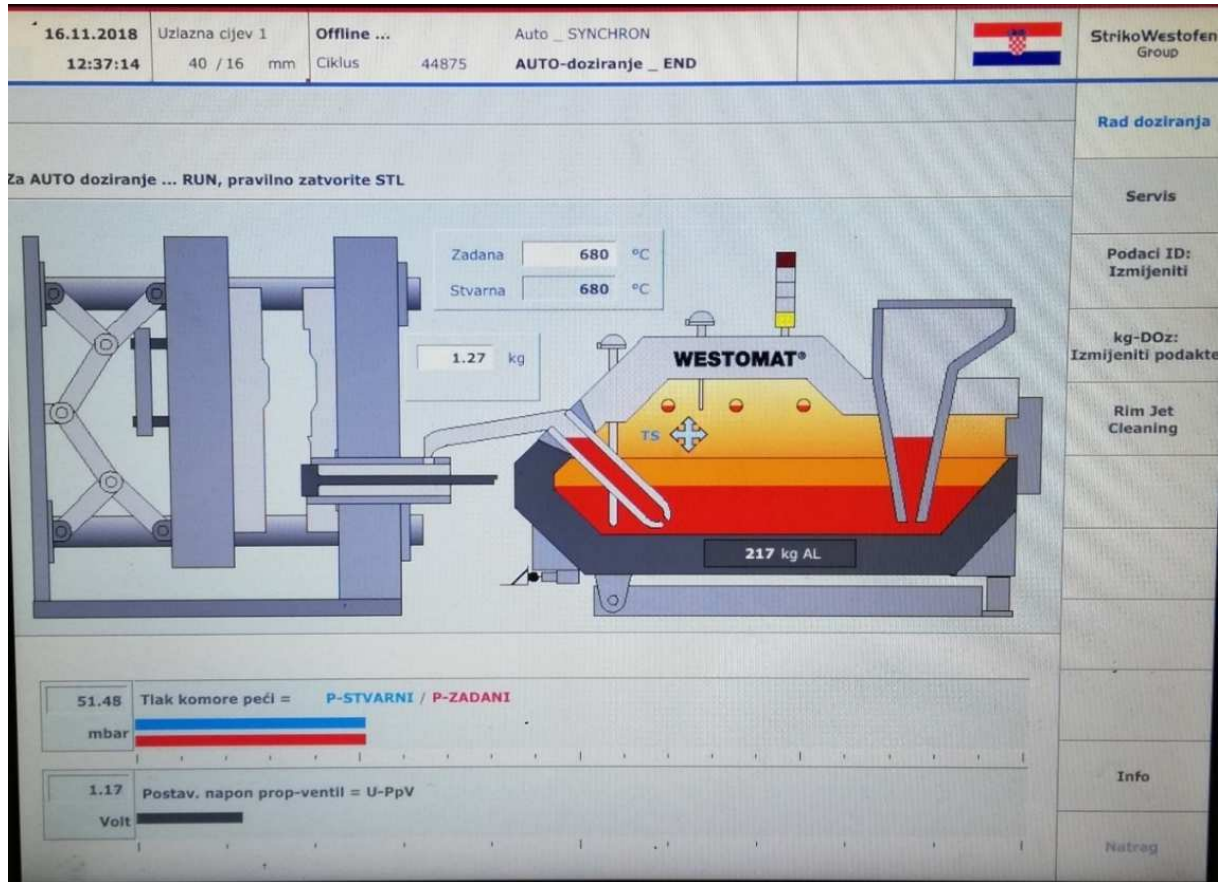
Slika 6.29: Vakuum test ispitivanja naplinitosti magnezijem dolegirane taljevine/legure  $AlSi9Cu3(Fe)$  pri 80 mbara tijekom 4 minute

Kada je ustanovljeno kako je pripravljena taljevina zadovoljavajuće kvalitete pristupilo se dodavanju ojačala prema postupcima 1 i 2 te lijevanju uzoraka pomoću stroja za visokotlačno lijevanje. Kao i u prvom eksperimentu, po prvom postupku su pripremljeni (odliveni) uzorci (grozdovi) od kojih su pripremljeni ispitni uzorci B1 do B30 te zatim oni s tri različita udjela višestijenih ugljikovih nanocijevi (0,05, 0,1 i 0,2 mas.% MWCNT) na dokazano boljoj poziciji uvođenja ojačala, prije klipa (pozicija 1 iz prvog eksperimenta).

Zatim su izliveni ispitni uzorci tehnologijom visokotlačnog lijevanja u standardni alat za lijevanje epruveta automatski vođenim procesom viskotlačnog lijevanja (Slika 6.17 a-d).



Jedinica za upravljanje procesom lijevanja u alat STRIKO WESTOFEN PRODOS3 prikazana je na slici 6.30.



Slika 6.30: Shema jedinice za automatsko vođenje HPDC procesa STRIKO WESTOFEN PRODOS3 koje upravlja s peći, klipom i alatom (kalupom, grozdom, kokilom)

Uzorci za mehanička ispitivanja lijevani su prema točno određenim i postavljenim procesnim parametrima lijevanja (Tablica 6.9). Lijevanje i robotizirano premazivanje alata jednakim vodotopivim premazom, jednako kao i u prvom eksperimentu, provedeno je u potpuno automatiziranom ciklusu, a hlađenje uzoraka ponovno je provedeno na zraku.

Tablica 6.9: Procesni parametri drugog eksperimenta lijevanja ispitnih uzoraka nanokompozita na bazi AlSi9Cu3(Fe) matrice (dolegirane magnezijem) i MWCNT ojačala visokotlačnim lijevom

Oznaka	Procesni parametar	Vrijednost
$l_{\text{Maktiv}}$	aktivna duljina komore za lijevanje (mm)	355
$d_{\text{stapa}}$	Promjer klipa/stapa (mm)	65
$l_{\text{Bpr}}$	Debljina lijevnog ostatka programirana (mm)	18
$l_{\text{B}}$	Debljina lijevnog ostatka stvarna (mm)	27
$l_{\text{lend}}$	Ograničavanje podizanja GK sprijeda (mm)	400
$t_{\text{lbck}}$	Kašnjenje pomicanja GK prema nazad (s)	17
$p_{\text{N Acc}}$	Tlak N kod napunjenog aku. (bar)	155
$p_{\text{N Mu}}$	Tlak N kod napunjenog multiplikatora (bar)	130
$F_{\text{L}}$	Sila zatvaranja programirana (kN)	4200 ±400
$F_{\text{L}}$	Sila zatvaranja stvarna (kN)	3989
$p_{\text{IM max}}$	Maksimalni tlak metala ND faza –specifični tlak u alatu (bar)	798
$T_{\text{lijev}}$	Temperatura lijevanja legure (°C)	680
$T_{\text{PS}}$	Temperatura medija grijanja pomične strane alata (°C)	125
$T_{\text{FS}}$	Temperatura medija grijanja fiksne strane alata (°C)	125
$v_{\text{stapa}}$	Brzina stapa ( $\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$ )	2,98
$t_{\text{punj}}$	Vrijeme punjenja forme (ms)	24
$v_{\text{ušć}}$	Brzina taljevine na ulijevnom ušću ( $\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$ )	38,8
$t_{\text{hl}}$	Vrijeme hlađenja odljevka u alatu (s)	6,0
$t_{\text{cikl}}$	Vrijeme ukupnog ciklusa (s)	50,8
$m_{\text{brut}}$	Bruto masa grozda (kg)	1,27

Po lijevanju, alat je otvoren, grozdovi su hlađeni na zraku te su razdvajani za daljnja mehanička ispitivanja (Slika 6.31 a-c).



a)



b)



c)

Slika 6.31: Fotografije uzoraka bazne matrice i nanokompozita serije B i M1 a) hlađenje uzoraka na zraku; b) razdvajanje uzoraka za mehanička ispitivanja; c) označeni i sortirani uzorci (eprovete)

## 6.7.1. Ispitivanja mehaničkih svojstava uzoraka iz drugog eksperimenta

Rezultati vlačnog testa (vlačna čvrstoća i istezljivost) nanokompozita iz AlSi9Cu3(Fe) matrice i MWCNT ojačala dobivenih postupkom visokotlačnog lijevanja svih deset uzoraka iz serije M1 pripremljenih drugim eksperimentom prikazani su u tablici 6.10.

Tablica 6.10: Rezultati drugih mehaničkih ispitivanja dobivenim vlačnim testom uzoraka nanokompozita M1: istezljivost ( $A/\%$ ), vlačna čvrstoća ( $R_m/\text{MPa}$ ) te usporedba s referentnim uzorkom matrice iz prvog eksperimenta

Uzorci	Istezljivost, %	Vlačna čvrstoća, MPa
R	$1,93 \pm 0,12$	$263,2 \pm 2,9$
M1-0,05	$2,89 \pm 0,016$	$306,6 \pm 3,6$
M1-0,1	$3,13 \pm 0,31$	$306,8 \pm 5,1$
M1-0,2	$2,61 \pm 0,48$	$292,7 \pm 8,8$

Ponovno su najmanje rasipanje rezultata vlačne čvrstoće i istezljivosti te samim time homogenost uzoraka pripremljenih nanokompozita pokazali uzorci s najmanjim udjelom dodanih ojačala od 0,05 % MWCNT. Općenito se prosječna vlačna čvrstoća nanokompozita povećala za nanokompozite u odnosu na čistu matricu R za 16,5 % kod uzoraka M1-0,05 i M1-0,1, a kod M1-0,2 za 11,2 %. Međutim, osim niže vrijednosti vlačne čvrstoće uzoraka M1-0,2 u odnosu na druge M1 nanokompozite, isti su pokazali značajno rasipanje rezultata što ponovno ukazuje na nehomogenost. Istezljivost se kod uzoraka nanokompozita iz serije M1-0,05% povećala za čak 49,7 %, kod M1-0,1 za 62,1 % te kod M1-0,2 za 35,2 %.

U tablici 6.11 prikazani su rezultati ispitivanja tvrdoće prema Vickersu i modula elastičnosti za uzorke matrice iz prvog eksperimenta kao referentne te nanokompozita iz drugog eksperimenta visokotlačnog lijevanja uzoraka.

Tablica 6.11: Rezultati mjerenja tvrdoće prema Vickersu i modula elastičnosti za uzorke iz serije R i M1 (srednje vrijednosti)

Uzorci	HV (srednja vrijednost)	E / GPa (srednja vrijednost)
R	95,1	71,0
M1-0,05	114,0	75,1
M1-0,1	102,0	76,5
M1-0,2	N/P	67,7

N/P – ne postoji podatak

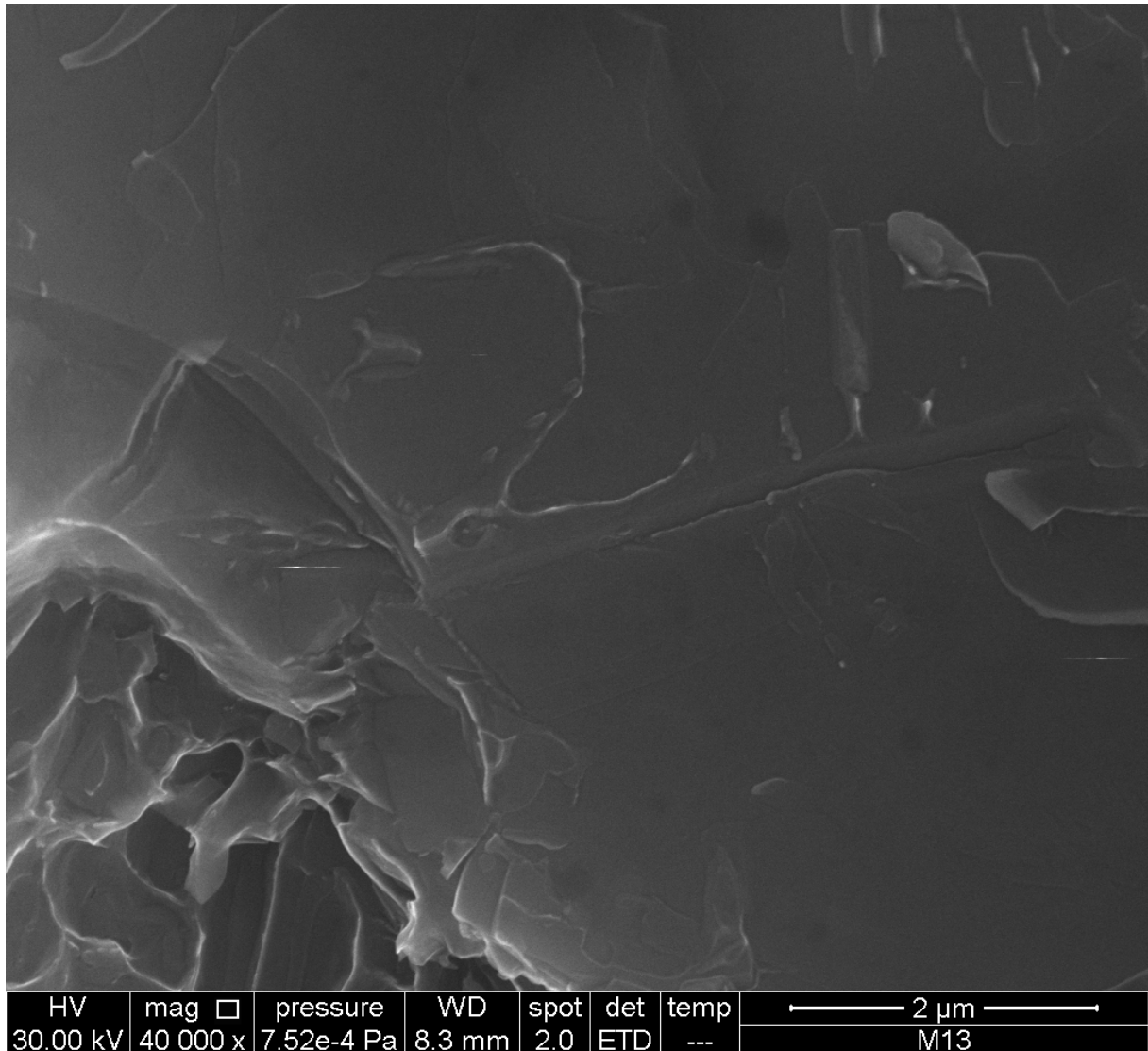
Tvrdoća se općenito malo povećala u svim uzorcima nanokompozita serije M1 u odnosu na čistu matricu, kao i modul elastičnosti.

Tvrdoća kod uzoraka iz serije M1-0,2 nije ispitana uslijed okom vidljive nehomogenosti svakog uzorka. Iz oba provedena eksperimenta su odbačeni rezultati za uzorke nanokompozita s najvećim dodanim udjelom ojačala. Kod serije C tako i kod serije M1 upravo su ti uzorci pokazali značajno rasipanje rezultata vlačne čvrstoće i istezljivosti, a tako i smanjenja modula elastičnosti što je sve redom upućivalo na nehomogenost, koja je ionako, već i vizualnim pregledom uzoraka bila vidljiva u tim epruvetama.

### 6.7.2. Kemijska analiza i analiza mikrostrukture uzoraka iz drugog eksperimenta

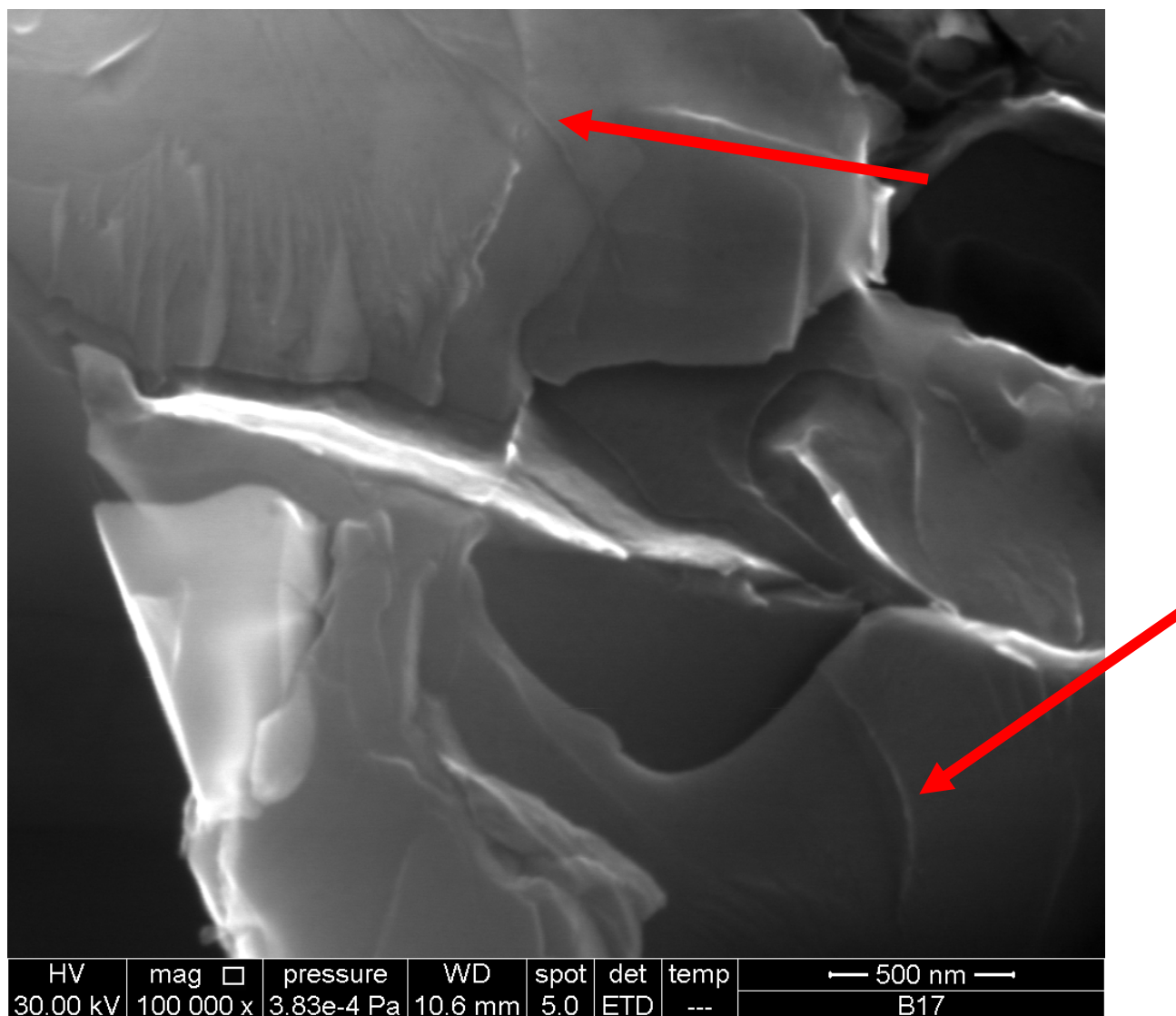
Toplinska postojanost ojačala ponovno je potvrđena u svim uzorcima uporabom SEM-a, odnosno pregledom površine loma epruveta po vlačnom ispitivanju, gdje su uočene nanocijevi, što govori o tome da iste nisu toplinski degradirane tijekom HPDC procesa dobivanja nanokompozita. Jedan od uzoraka (M1-0,05-3) u kojem se može pregledno vidjeti prisutnost višestijenih ugljikovih nanocijevi na površini loma i u kojem se ujedno može primijetiti i homogena raspodjela MWCNT ojačala po površini presjeka epruvete, odnosno pojedinačna prisutnost nanocijevi u matrici prikazana je SEM mikrosnimkom na slici 6.32.

Taj je uzorak dobiven postupkom 2, odnosno postavljanjem 0,05 mas.% MWCNT na poziciju 1 prije klipa u drugom eksperimentu. Između ostalog za taj uzorak i sve uzorke iz serije M1-0,05 su dobivena bolja mehanička svojstva, odnosno dobri rezultati ispitivanja vlačne čvrstoće koji međusobno minimalno odstupaju, što također potvrđuje kako je postignuta homogena raspodjela ojačala u matrici u uzorcima serije M1-0,05 pripremljenim na način opisan postupkom 2. Kada isto ne bi bilo ostvareno, bila bi uočena znatnija odstupanja u rezultatima mehaničkih svojstava, poput onih koji su bili primjerice u uzorcima pripremljenim na poziciji 2 u prvom eksperimentu, kada je gotovo svaka epruveta imala okom vidljive nakupine MWCNT-a što se jasno odrazilo rasipanjem rezultata vlačne čvrstoće.



Slika 6.32: SEM mikrosnimak uzorka M1-0,05-3 (površina loma s nanocijevima) pri uvećanju 40.000x

Vrlo je bitno naglasiti kako su rijetke MWCNT pronađene uporabom SEM/EDS metode i u uzorku B17. Taj je uzorak pripremljen postupkom 1 gdje je izravno u taljevinu dolegiranu s magnezijem dodano i 0,5 % MWCNT te je smjesa miješana pod inertnom atmosferom u svrhu dobivanja homogene distribucije ojačala. S obzirom kako je u tom postupku došlo do značajnog odgora (crni oblak ojačala koji je išao u zrak) te su MWCNT isplivale i na površinu taljevine odakle su prije lijevanja otklonjene, bilo je važno utvrditi kako se ipak određen minimalan sadržaj MWCNT zadržao u materijalu te kako su baš u tim B uzorcima nanocijevi homogeno raspoređene i dobro uklopljene u matricu (Slika 6.33).



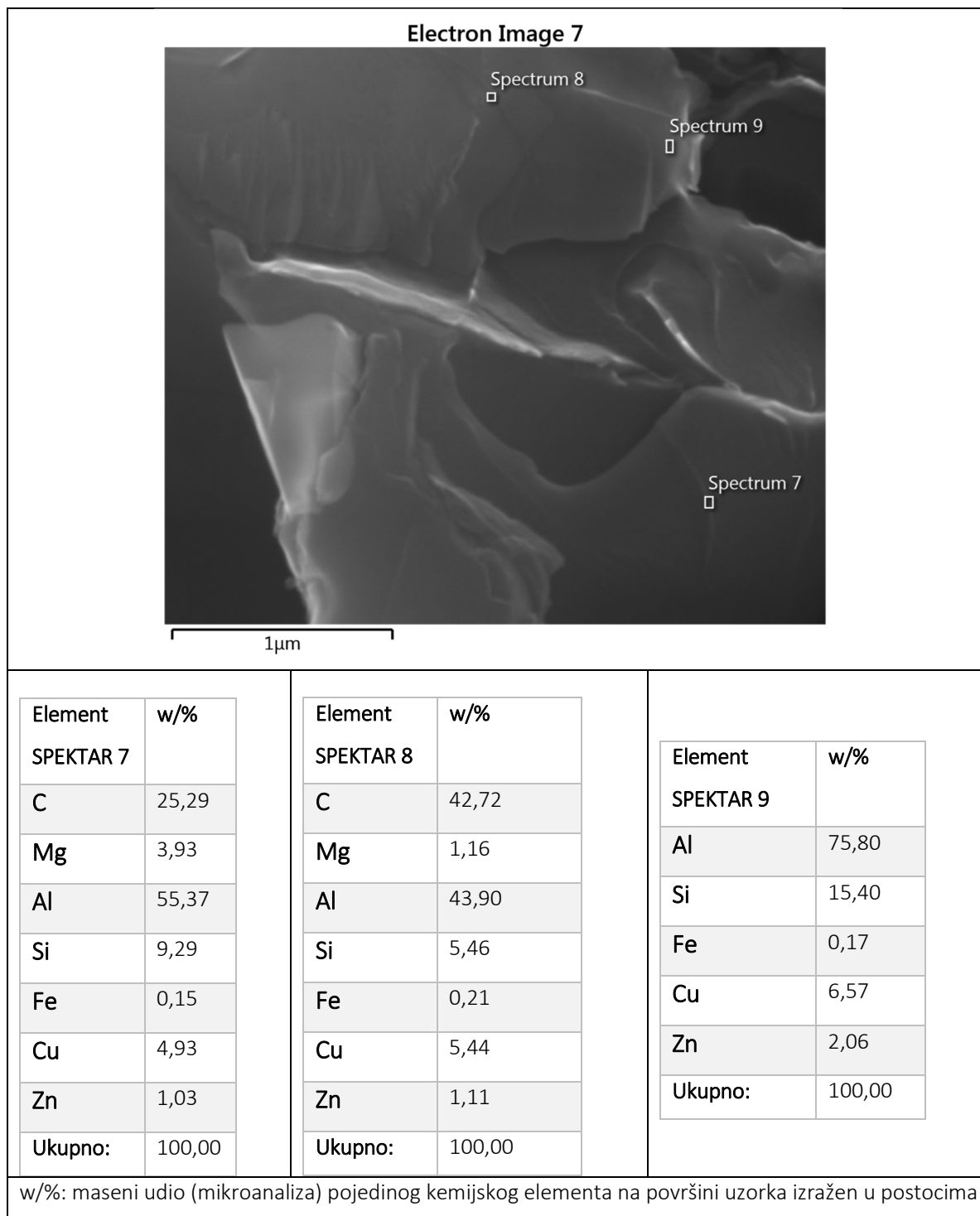
Slika 6.33: SEM mikrosnimak na kojem su crvenim strelicama označene MWCNT – snimljeno pri uvećanju 100.000x

Po snimanju SEM mikrosnimka svakako je bilo potrebno potvrditi EDS mikroanalizom kako su na mikrosnimku to upravo ojačala MWCNT.

Rezultati EDS analize dani su u sljedećoj tablici 6.12 te pokazuju kako je točno na mjestima snimanja spektra pronađen kemijski element ugljik (C) što odgovara kemijskom sastavu ojačala. Ispitana je i točka površine gdje nema vidljivih MWCNT te je nalaz EDS mikroanalize to i potvrdio, u toj točki nema ugljika.



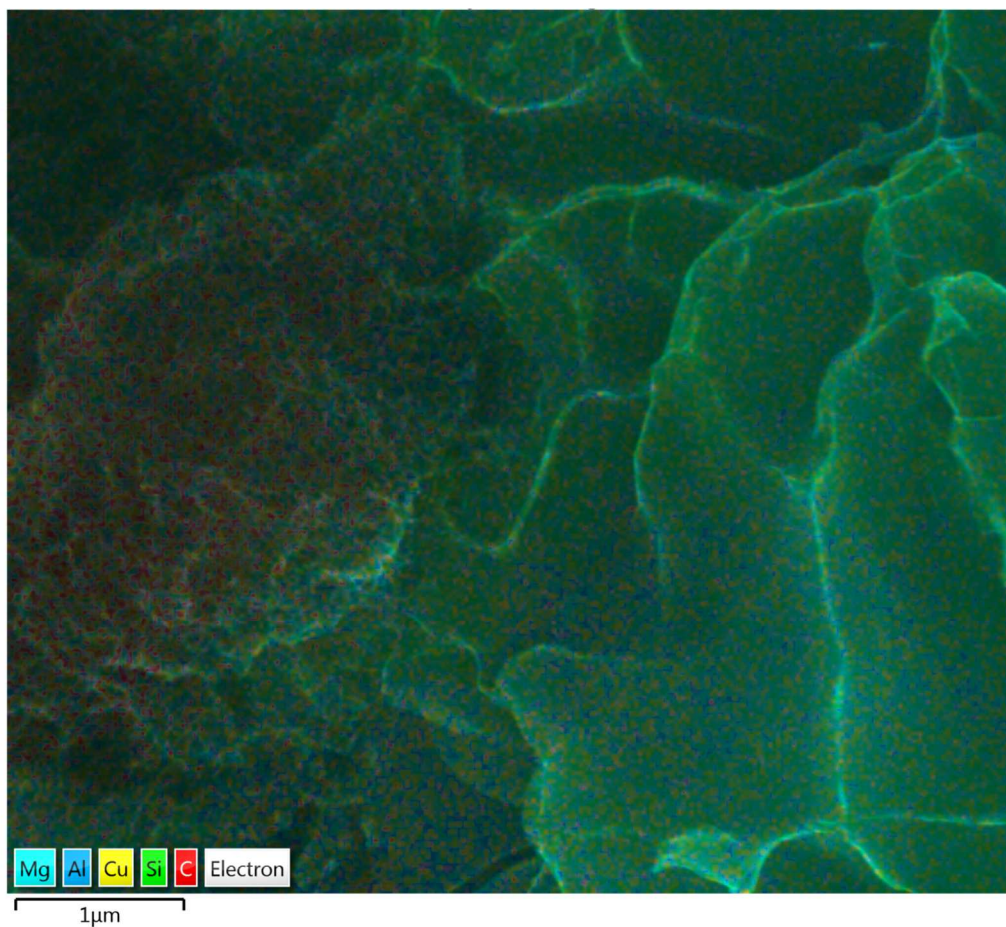
Tablica 6.12: Rezultati EDS mikroanalize prijelomne površine uzorka B17 s označenim područjima snimanja pojedinih spektara kemijskog sastava



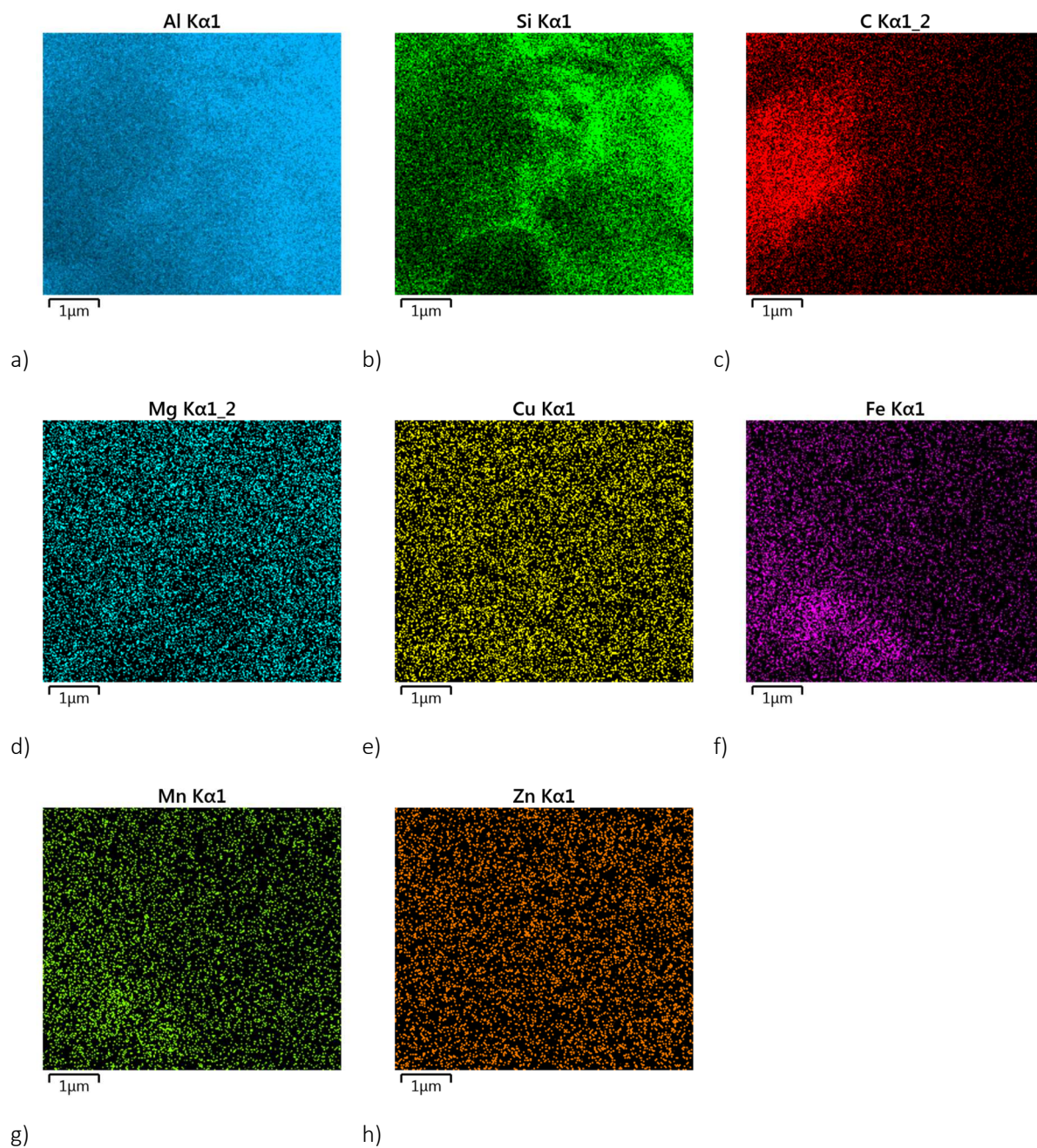
EDS mikroanalizom kemijskog sastava uz pomoć SEM-a analizira se kemijski sastav u malom segmentu uzorka te pod određenim uvećanjem, pri čemu rezultati nisu kvantitativno usporedivi, odnosno mjerenja međusobno značajno variraju uslijed samih nehomogenosti ispitivanih uzoraka, onečišćenja površine, segregacije elemenata te osjetljivosti metode. Rezultati EDS analize ne predstavljaju kemijski sastav uzorka već kemijski sastav ispitane točke/polja na površini.

Vezano za rezultate EDS analize te efekt močenja koji se planirao postići u drugom eksperimentu, zanimljivo je zamijetiti u tablici 6.12 osim rezultata masenog postotka kemijskog elementa ugljika koji nedvojbeno upućuje na MWCNT, prateći visok postotak magnezija (SPEKTAR 7 i 8) koji na nekim drugim mjestima u uzorku uopće nije detektiran (SPEKTAR 9). Navedeno ne znači kako magnezija na tim mjestima nema već je EDS mikroanaliza osjetljiva metoda kojom se ispituje samo mali djelić površine uzorka, s time da ga ima svakako manje (ispod granice detekcije EDS metode).

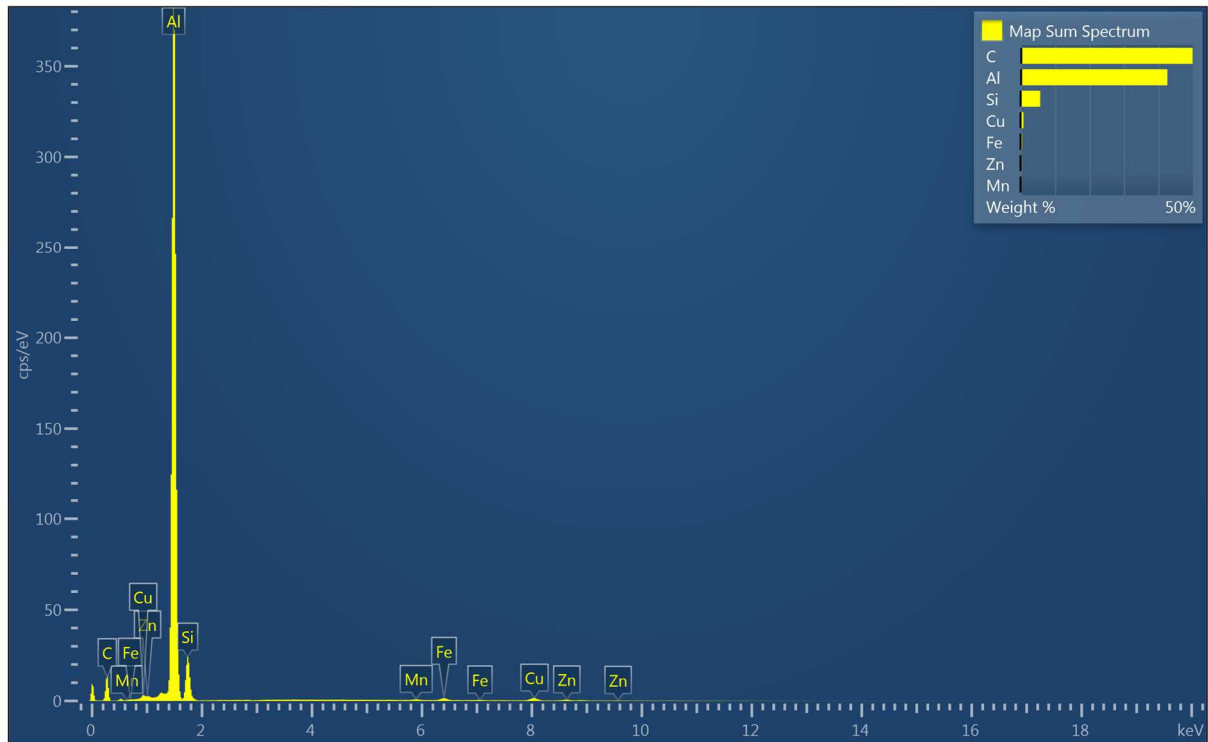
Na uzorku M1-0,2-9 je EDS mikroanalizom izvršeno obojeno mapiranje površine jednog aglomerata ojačala radi opetovanog dokazivanja kako do toplinske postojanosti, odnosno kako do degradacije nanocijevi nije došlo. Također mapiranje se vršilo i u svrhu vizualnog pokazivanja kako u uzorcima serije M1-0,2 postoje prisutni aglomerati ojačala u matrici te kako nije postignuta homogena raspodjela istih u matrici. Slika 6.34 prikazuje zbirnu obojenu mapu, a slike 6.35 a-h parcijalne elementarne mape pojedinih kemijskih elemenata te slika 6.36 pripadajući spektar kemijskog sastava segmenta lomne površine uzorka M1-0,2-9.



Slika 6.34: Zbirna obojena mapa segmenta lomne površine epruvete M1-0,2-9 u kojem je uočen aglomerat (lijeva strana crvena nakupina elementa ugljika C) MWCNT snimljena SEM/EDS metodom pri uvećanju 400x



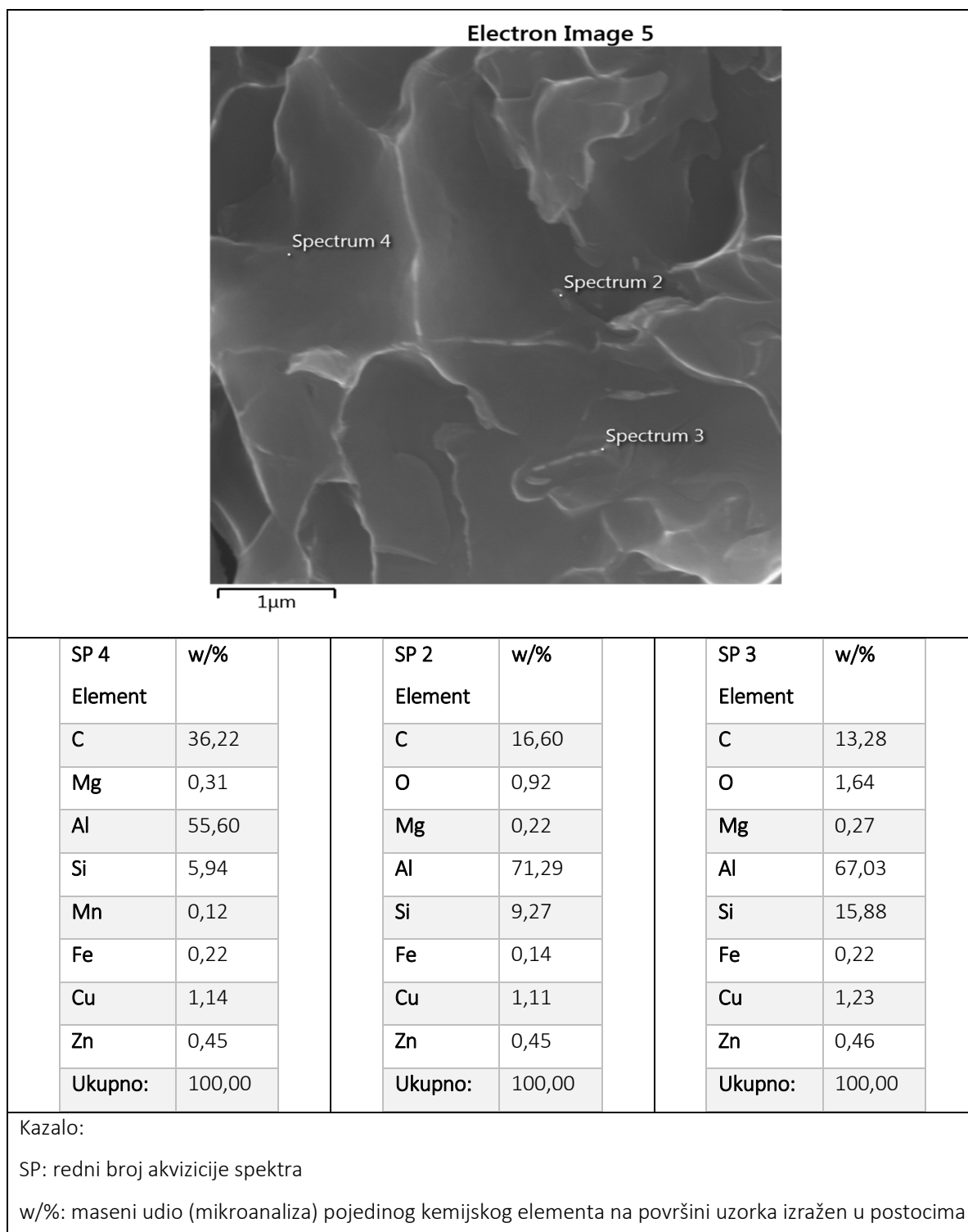
Slika 6.35: Parcijalne obojene mape rasporeda pojedinih kemijskih elemenata na lomnoj površini epruvete M1-0,2-9 na kojoj je uočen aglomerat MWCNT snimljene SEM/EDS metodom pri uvećanju 400x: a) aluminij (Al); b) silicij (Si); c) ugljik (C); d) magnezij (Mg); e) bakar (Cu); f) željezo (Fe); g) mangan (Mn); h) cink (Zn)



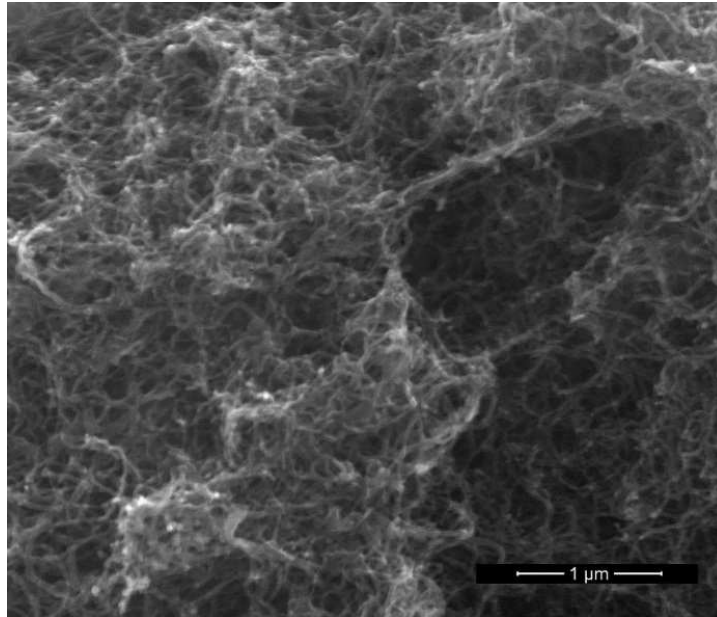
Slika 6.36: Spektar dijela lomne površine uzorka M1-0,2-9 dobiven SEM/EDS metodom pri uvećanju 400x

EDS analiza izvršena je i na uzorku B3 s ciljem dodatne potvrde kako se i u uzorcima iz postupka 1 drugog eksperimenta zaista nalazi određen udio ojačala bez obzira na velik odgor (gubitak u atmosferu radi prirode tehnologije visokotlačnog lijevanja i razlika u gustoći i masi faza) te kako su ta ojačala homogeno raspoređena. Rezultati EDS mikroanalize pokazali su i kako povećanje masenog udjela elementa ugljika prati na istim mjestima i magnezij koji inače nije ni detektiran u ostalim područjima površine uzorka bez uočenih MWCNT. Rezultati EDS mikroanalize lomne površine uzorka B3 prikazani su u tablici 6.13.

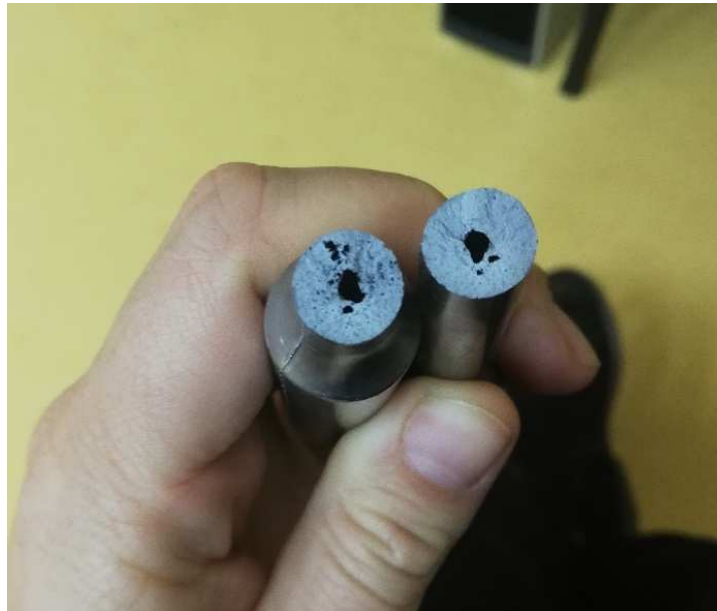
Tablica 6.13: Rezultati EDS mikroanalize područja prijelomne površine uzorka B3 gdje se smatra kako su prisutna ojačala MWCNT s točno označenim položajima snimanja pojedinih spektara



Serijski uzorci nanokompozita M1-0,2-(1-10), uzorci s najvećim masenim udjelom MWCNT od 0,2 % je ponovno, kao i uzorci s najvećim udjelom ojačala u prvom eksperimentu, pokazala (pri analizi na SEM-u) mikro-nakupine ojačala, a na nekim uzorcima, pogotovo na onima s najnižim vrijednostima vlačne čvrstoće, okom vidljive makro-aglomerate ojačala (Slika 6.37 a i b). Zato uzorci iz te serije nisu metalografski pripremljeni za daljnju mikrostrukturnu analizu kao ni za ispitivanja tvrdoće prema Vickersu.



a)



b)

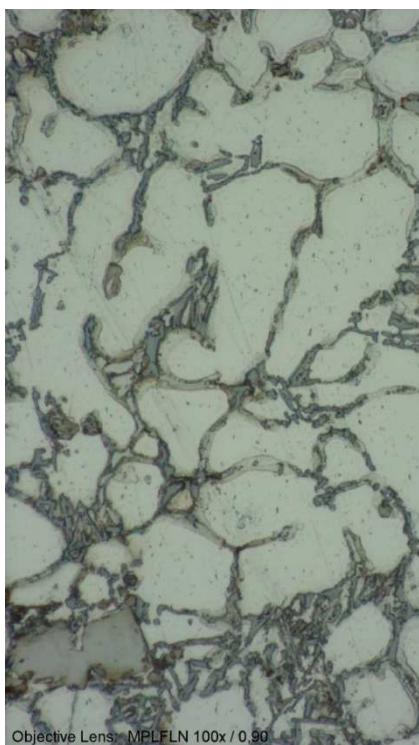
Slika 6.37: a) Mikro nakupine ojačala u uzorku M1-0,2-3, b) makro-nakupine ojačala u uzorku M1-0,2-8

Metalografska analiza uzoraka pripremljenih drugim eksperimentom je ponovno, kao i kod prvog eksperimenta, pokazala kako dolazi do utjecaja nanocijevi na mikrostrukturu matrice. Na slici 6.38 a-d je, radi preglednije usporedbe, prikazan i bazni uzorak čiste legure (R5) iz prvog eksperimenta te po jedan od uzoraka iz serije B (postupak 1) i po jedan od uzoraka iz serije M1-0,05 i M1-0,1.

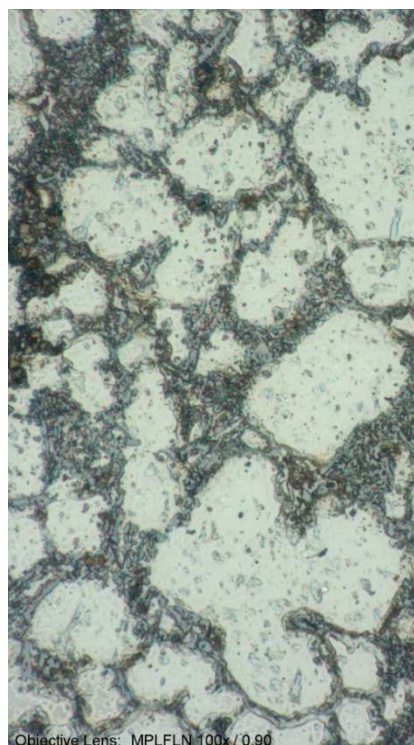
Kod nanokompozita B17, M1-0,05-3 i M1-0,1-1 se mogu primijetiti sitnija primarna Al-zrna u odnosu na referentni uzorak matrice R5, što je opet u skladu s rezultatima ispitivanja mehaničkih svojstava, gdje je postignuto povećanje vrijednosti vlačne čvrstoće.

Uzorak M1-0,1-1 s 0,1 mas.% MWCNT već pokazuje crne nakupine na granicama zrna (mikro-aglomerati) do čega dolazi zasigurno radi veće koncentracije ojačala te je također ponovno u skladu s rasipanjem rezultata ispitivanja mehaničkih svojstava koja su veća za seriju M1-0,1 nego za seriju M1-0,05 i uzorke B.

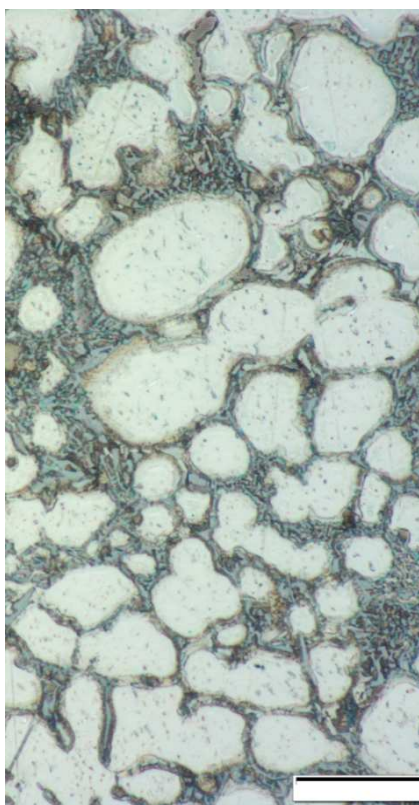




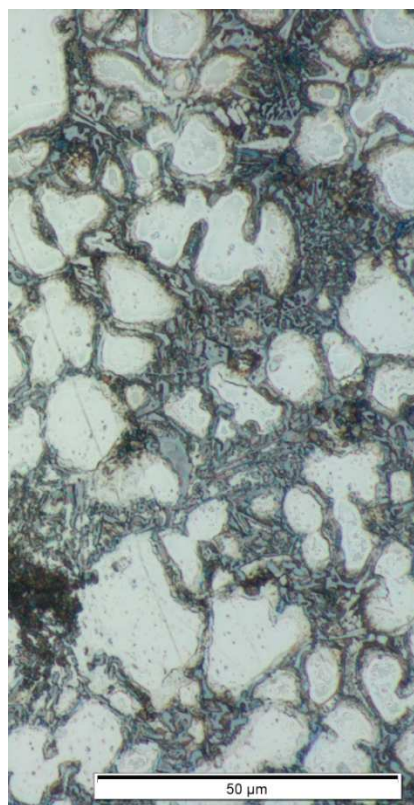
a) R5



b) B17



c) M1-0,05-3



d) M1-0,1-1

Slika 6.38: Mikrostruktura a) matrice uzorka R5, b) nanokompozita uzorka B17, c-d) nanokompozita uzorka M1, pri uvećanju 1000x

## 7. DISKUSIJA REZULTATA

## 7. DISKUSIJA REZULTATA

### 7.1. Osvrt na prvi eksperiment pripreme nanokompozita iz AlSi9Cu3(Fe) matrice i MWCNT ojačala postupkom visokotlačnog lijevanja

U prvom eksperimentu pripreme nanokompozita iz AlSi9Cu3(Fe) matrice i MWCNT ojačala postupkom visokotlačnog lijevanja, tri različita masena udjela ojačala (0,05, 0,1 i 0,2 mas.%) dodavana su na dvije različite pozicije (ispred klipa i na početak alata) u uređaj za visokotlačno lijevanje. Dvije pozicije su odabrane za prvi eksperiment, jer je također valjalo odabrati i najbolji način dodavanja ojačala u taljevinu, a sve u svrhu homogene raspodjele istih u matrici, odnosno u svrhu uspješne pripreme nanokompozitnih materijala boljih, ali ujedno i predvidivih mehaničkih svojstava.

Po završetku lijevanja i hlađenja uzoraka, struktura i toplinska postojanost nanocijevi (MWCNT) ispitana je uporabom pretražnog elektronskog mikroskopa (SEM-a). U svim uzorcima je dokazana toplinska postojanost odabranih MWCNT ojačala nakon HPDC procesa. Radi dokazane toplinske postojanosti, odabir ugljikovih nanocijevi MWCNT u svrhu ojačavanja je bio zadržan i u daljnjem radu (drugom eksperimentu) kao što su zadržani i dobri rezultati istraživanja u odnosu na koncentracije dodvanih ojačala, koje su bile odabrane prema podacima u literaturi za homogene metalne nanokompozite dobivene drugim postupcima, primjerice sinteriranjem.

Usporedbom rezultata kemijskih i mehaničkih ispitivanja nakon prvog eksperimenta utvrđena je bila i bolja pozicija dodavanja ojačala u taljevinu. Iz rezultata se nije mogao spoznati točno utjecaj masenog udjela MWCNT na raspodjelu i nastajanje mikronakupina u materijalu, ali se moglo doći do zaključka kako je pozicija postavljanja MWCNT u komoru prije klipa (pozicija 1) bila puno bolji način za pripravu uzoraka, s manjim brojem uočenih nehomogenih uzoraka i kako su uzorci s najmanjim masenim udjelom 0,05 % MWCNT pokazivali najbolje rezultate mehaničkih svojstava s najmanjim rasipanjem rezultata.

Premda je prvim eksperimentom, ciljano poboljšanje mehaničkih svojstava nanokompozita u odnosu na čistu matricu, dokazano eksperimentalno, u mnogim su uzorcima s masenim udjelima većim od 0,05 % MWCNT bile uočene mikro-nakupine ojačala, odnosno nehomogena raspodjela nanocijevi u matrici, što se pokazalo kao problem koji je trebalo nužno otkloniti u daljnjem radu. Pregledom literature se uvidjelo kako je, prilikom izrade metalnih nanokompozita općenito, jedan od najvećih problema, bio dobivanje neravnomjerne raspodjele nanocijevi u metalnoj matrici kao i aglomeracija samih ojačala u mikro-nakupine. Mikro-nakupine ojačala u matrici su rezultirale slabijim mehaničkim svojstvima dobivenog materijala s obzirom kako su upravo one bile mjesta na kojima je prvo došlo do loma, odnosno koncentracije naprezanja.

Tablica 7.1: Rezultati prvog eksperimenta pripreme nanokompozita iz AlSi9Cu3(Fe) matrice i MWCNT ojačala postupkom visokotlačnog lijevanja

1. EKSPERIMENT					
UZORCI	Oznake uzoraka	SASTAV	Pozicija dodavanja u taljevinu	HOMOGENA RASPODJELA MWCNT	POBOLJŠANJE MEHANIČKIH SVOJSTAVA
MATRICA	R (1-10)*	AlSi9Cu3(Fe)	N/P	N/P	N/P
NANO-KOMPOZITI	C1-0,05-(1-5)*	AlSi9Cu3(Fe) +0,05% MWCNT	(1) prije klipa	DA	DA
	C1-0,1-(1-5)*	AlSi9Cu3(Fe) +0,1% MWCNT	(1) prije klipa	DA	DA
	C1-0,2-(1-5)*	AlSi9Cu3(Fe) +0,2% MWCNT	(1) prije klipa	NE	DA
	C2-0,05-(1-5)*	AlSi9Cu3(Fe) +0,05% MWCNT	(2) u alat	NE	DA
	C2-0,1-(1-5)*	AlSi9Cu3(Fe) +0,1% MWCNT	(2) u alat	NE	DA
	C2-0,2-(1-5)*	AlSi9Cu3(Fe) +0,2% MWCNT	(2) u alat	NE	DA

N/P – nije primjenjivo

Rezultati prvog eksperimenta priprave nanokompozita iz AlSi9Cu3(Fe) matrice i MWCNT ojačala postupkom visokotlačnog lijevanja sažeto su prikazani u tablici 7.1 te je, na temelju prikazanog, pozicija dodavanja MWCNT u taljevinu na početku alata (pozicija 2) odbačena kao pozicija dodavanja ojačala u taljevinu za drugi eksperiment, budući su svi uzorci bili nehomogeni, odnosno pokazali su mikro i makro-nakupine MWCNT. Takvi materijali, premda pokazuju poboljšanje mehaničkih svojstava porastom srednjih vrijednosti, pokazuju ujedno i veliko rasipanje rezultata mjerenja i samim time zapravo nepredvidiva mehanička svojstva. Svaki aglomerat može postati slaba točka materijala! Primjerice serija uzoraka C1-0,2 je pri vlačnom testu pokazala značajno rasipanje rezultata, a što je također uputilo na nehomogenu raspodjelu MWCNT u leguri.

U teorijskom djelu ovog rada navedeno je i kako su u literaturi pronađeni razni postupci korišteni u svrhu otklanjanja problema neravnomjerne raspodjele te aglomeracije ojačala u metalnoj matrici, a neki od njih su bili: poboljšanje površinskog međudjelovanja između matrice i ojačala legiranjem, ultrazvučno miješanje, povećanje brzine injektiranja, prethodno umješavanje ojačala u taljevinu, deponiranje, neparivanje, itd.

Na temelju navedenih rezultata prvih eksperimentalnih istraživanja odlučeno je kako će se vrsta ojačala (radi toplinske postojanosti), udio ojačala, parametri lijevanja i prva pozicija dodavanja ojačala u proces zadržati i u nastavku istraživanja (2. eksperimentu), a problemu nehomogenosti se pristupilo utjecajem na samu leguru, odnosno promjenom iste u onu s većim udjelom magnezija, kao kemijskog elementa koji poboljšava međukomponentnu povezanost (površinsko međudjelovanje, močivost) te mehaničkim miješanjem taljevine [43].

## 7.2. Osvrt na drugi eksperiment pripreme nanokompozita iz magnezijem dolegirane AlSi9Cu3(Fe) matrice i MWCNT ojačala postupkom visokotlačnog lijevanja

U drugom je eksperimentu pripreme nanokompozita iz AlSi9Cu3(Fe) matrice i MWCNT ojačala postupkom visokotlačnog lijevanja, prema napravljenom planu, fokus stavljen upravo na traženje rješenja problema iz prvog eksperimenta, odnosno, na dobivanje homogenih uzoraka te samim time na postizanje predvidivih, boljih, ciljanih mehaničkih svojstava nanokompozitnog materijala u odnosu na čistu matricu. Dolegiranje je odabrano kao postupak koji poboljšava međukomponentnu adheziju pojedinih faza nanokompozita (matrice i ojačala). U samu početnu leguru (baznu matricu AlSi9Cu3(Fe)) dodan je, na maksimalnu vrijednost propisanog masenog udjela kemijski element magnezij, koji prema literaturi upravo u Al-legurama povećava međusobnu močivost faza, a ne utječe značajno na mehanička svojstva (vlačnu čvrstoću) [49]. Također su, prema prethodnim eksperimentom odabranim udjelima, dodavana MWCNT ojačala i u početnu leguru (u trenutku legiranja s magnezijem i miješanja) te na bolju poziciju uređaja za HPDC (poziciju 1 – ispred klipa). Jedna od pozicija uvođenja ojačala u taljevinu matrice (dodavanje MWCNT na početak alata) je već bila odbačena prvim eksperimentom radi mikro- i makro-aglomerata uočenih u svim tako pripremljenim uzorcima.

Kako se na homogenost, osim legirajućim elementima, moglo utjecati i miješanjem taljevine, planirano je za prvi postupak uvođenje magnezija i ojačala u samu baznu matricu uz mehaničko miješanje u inertnoj atmosferi. Takvim načinom uvođenja ojačala došlo je do znatnog isplivavanja MWCNT na površinu taljevine te su iste bile uklonjene. U tablici 7.2 prikazani su usporedno rezultati vlačne čvrstoće i istezljivosti referentne matrice gdje se vidi kako se u uzorcima nanokompozita serije B vlačna čvrstoća povećala za 13 %, a istezljivost za 25 %.

Tablica 7.2: Usporedba rezultata ispitivanja mehaničkih svojstava (istezljivost ( $A$ ) i vlačna čvrstoća ( $R_m$ )) referentnih uzoraka matrice R i uzoraka nanokompozita serije B dobivenih prema 1 postupku drugog eksperimenta priprave nanokompozita iz AlSi9Cu3(Fe) matrice i MWCNT ojačala postupkom visokotlačnog lijevanja

Uzorci	$A / \%$	$R_m / \text{MPa}$
R	$1,93 \pm 0,12$	$263,2 \pm 2,9$
B	$2,42 \pm 0,08$	$297,9 \pm 3,7$

Upravo su uzorci serije B pokazali najmanja međusobna rasipanja rezultata ispitivanja mehaničkih svojstava što je upućivalo na homogenost istih, koja je bila potvrđena i morfološkim ispitivanjima elektronskom i svjetlosnom mikroskopijom (Slike 6.33 i 6.38).

Tablica 7.3: Usporedba rezultata ispitivanja mehaničkih svojstava (tvrdoća prema Vickersu i modul elastičnosti) referentnih uzoraka matrice R i uzoraka nanokompozita serije B dobivene prema 1 postupku drugog eksperimenta priprave nanokompozita iz AlSi9Cu3(Fe) matrice i MWCNT ojačala postupkom visokotlačnog lijevanja

Uzorci	Tvrdoća, HV (srednja vrijednost)	Modul elastičnosti, $E$ / GPa (srednja vrijednost)
R	95,1	71,0
B	101,5	67,8

U uzorcima serije B, radi isplivavanja MWCNT na površinu taljevine i nemogućnosti potpunog umješavanja, nije se znao točan maseni udio ojačala. Rezultati u obliku srednje vrijednosti tvrdoće i modula elastičnosti dani su u tablici 7.3 gdje su također uspoređeni s rezultatima dobivenih za referentnu AlSi9Cu3(Fe) matricu bez magnezija i MWCNT. S rezultatima ispitivanja mehaničkih svojstava ostalih pripremljenih nanokompozita iz drugog eksperimenta nisu uspoređivani radi nepoznatog udjela nanoojačala u tim uzorcima serije B.

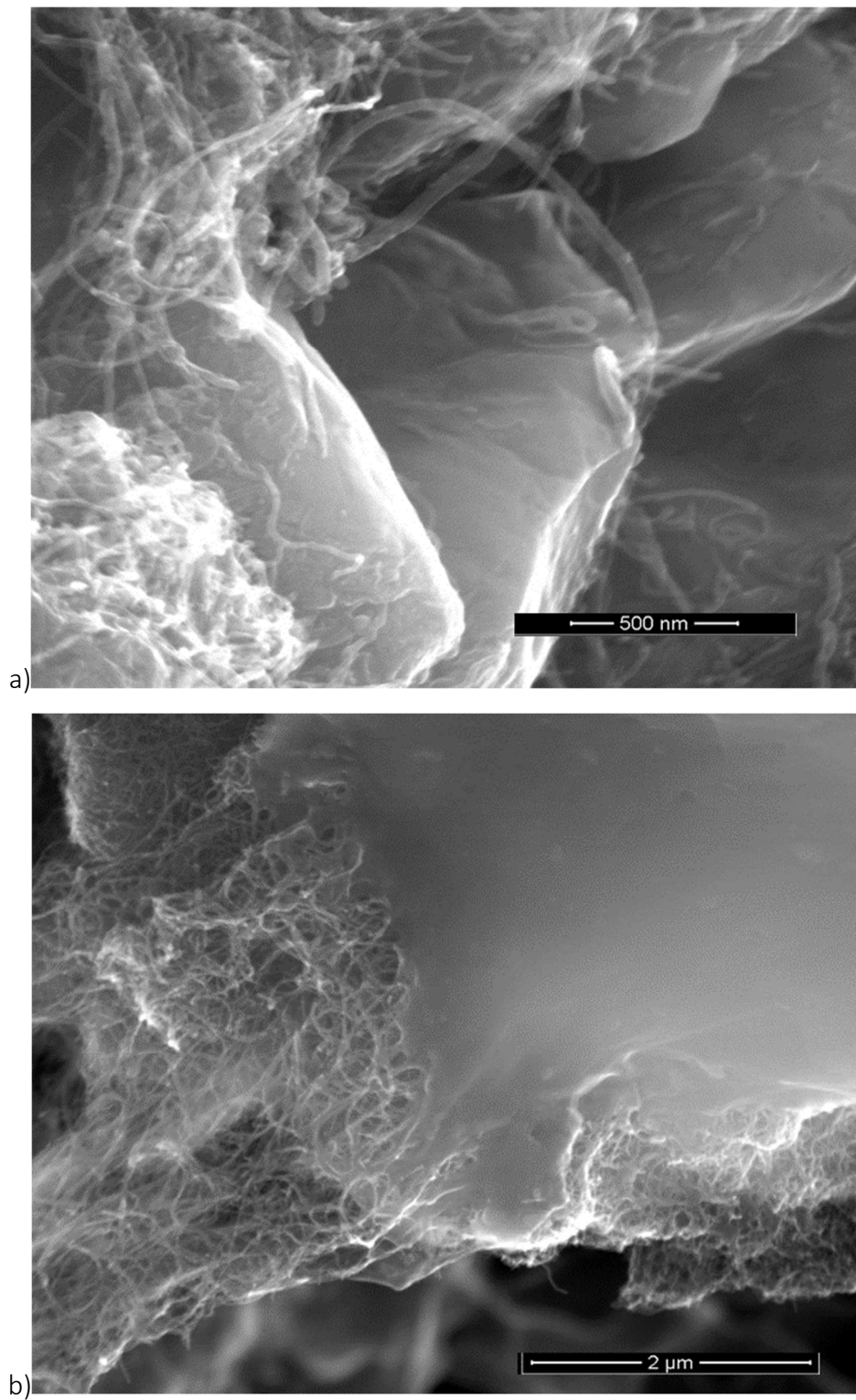
Homogeno raspoređene nanocijevi, premda su u značajnoj mjeri, predvidivo uz minimalna rasipanja rezultata, utjecale na mikrostrukturu legure, povećanje istežljivosti i vlačne čvrstoće, kod nanokompozita serije B, nisu imale utjecaj na tvrdoću i modul elastičnosti.

Osim miješanjem nanokompozita u inertnoj atmosferi (postupak 1 – serija uzoraka B), u drugom su eksperimentu uzorci dolegirane  $\text{AlSi9Cu3(Fe)}$  legure (matrice) ojačani na prvoj poziciji dodavanja ojačala prije klipa s tri različita masena udjela MWCNT (serije uzoraka M1). Izvršena su morfološka, kemijska i mehanička ispitivanja opisana zajedno s rezultatima u prethodnom poglavlju.

Uzorci nanokompozita serije B i M1 pripremljeni u drugom eksperimentu su odmah po lijevanju pokazali očiglednu bolju močivost faza, jer za razliku od onih dobivenih u prvom eksperimentu nisu „prljali prste“. Nadalje, već se po boji površine nanokompozita te po tome kako nisu ostavljali tragove na prstima, moglo vidjeti kako je drugim eksperimentom postignuta očekivana bolja međukomponentna povezanost matrice i ojačala. Razlika između uzoraka iz prvog i drugog eksperimenta bila je samo u većem udjelu legirajućeg elementa magnezija koji je dodan upravo radi toga da pospješi međukomponentna djelovanja, te se može zaključiti kako je to uspješno i postignuto.

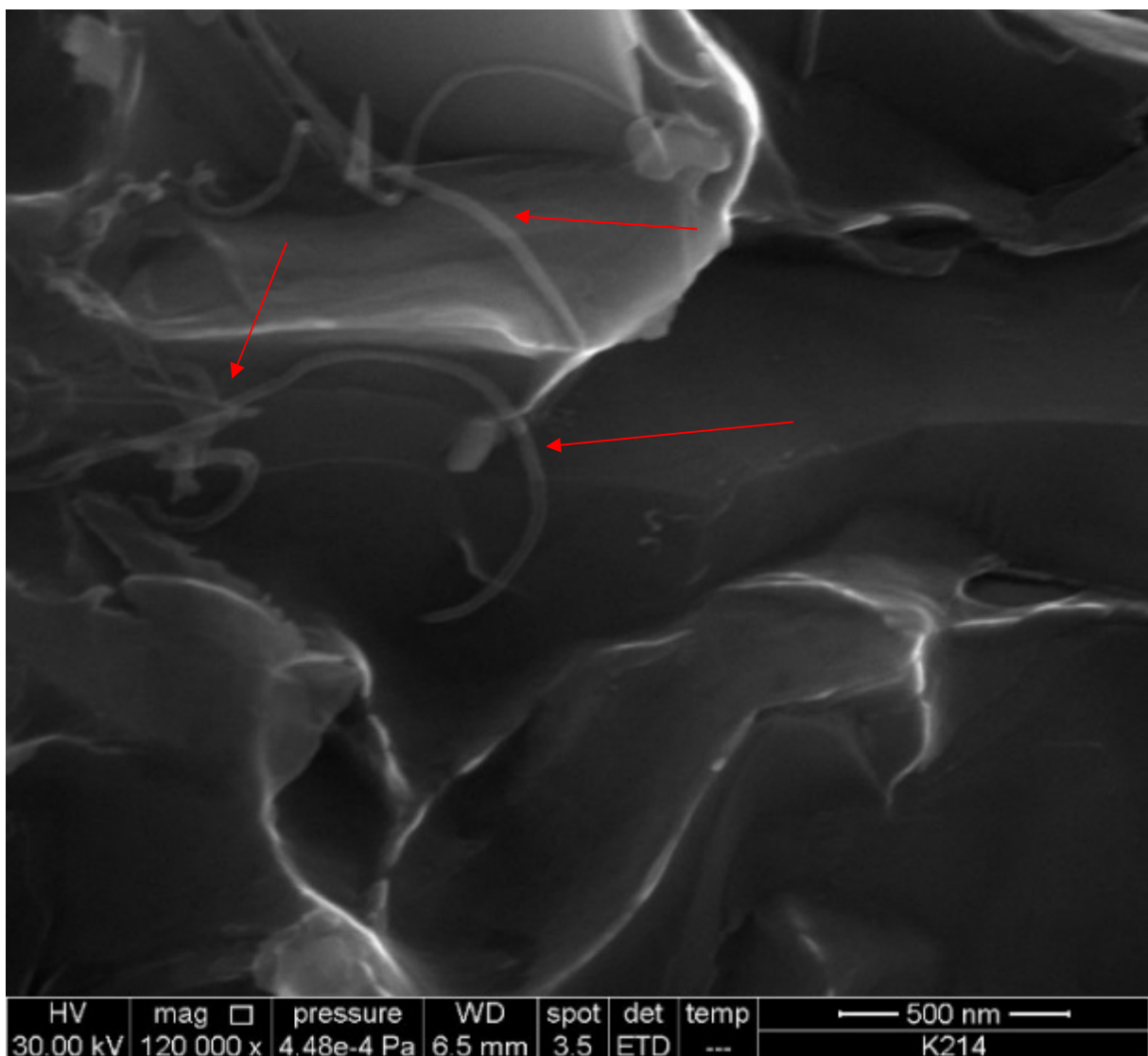
Sve navedeno je dokazano i uporabom SEM-a pomoću kojeg su promatrani mikro-aglomerati ojačala na prijelomnoj površini u nehomogenim uzorcima iz prvog i drugog eksperimenta (oni s najvećim masenim udjelom ojačala, serija C2-0,2 i M1-0,2), gdje se pregledno mogla primijetiti očigledna velika razlika. U uzorcima iz drugog eksperimenta, aglomerat MWCNT je, unatoč svom postojanju, bio potpuno uklopljen i kao da se pri lomu epruvete vlačnim testom teško izvlačio iz matrice s kojom je dobro povezan (Slika 7.1b), dok se na uzorku iz prvog eksperimenta vidjelo kako matrica i ojačalo nisu spojeni, odnosno aglomerat se nalazio na površini Al-matrice, odvojen od nje. (Slika 7.1a).



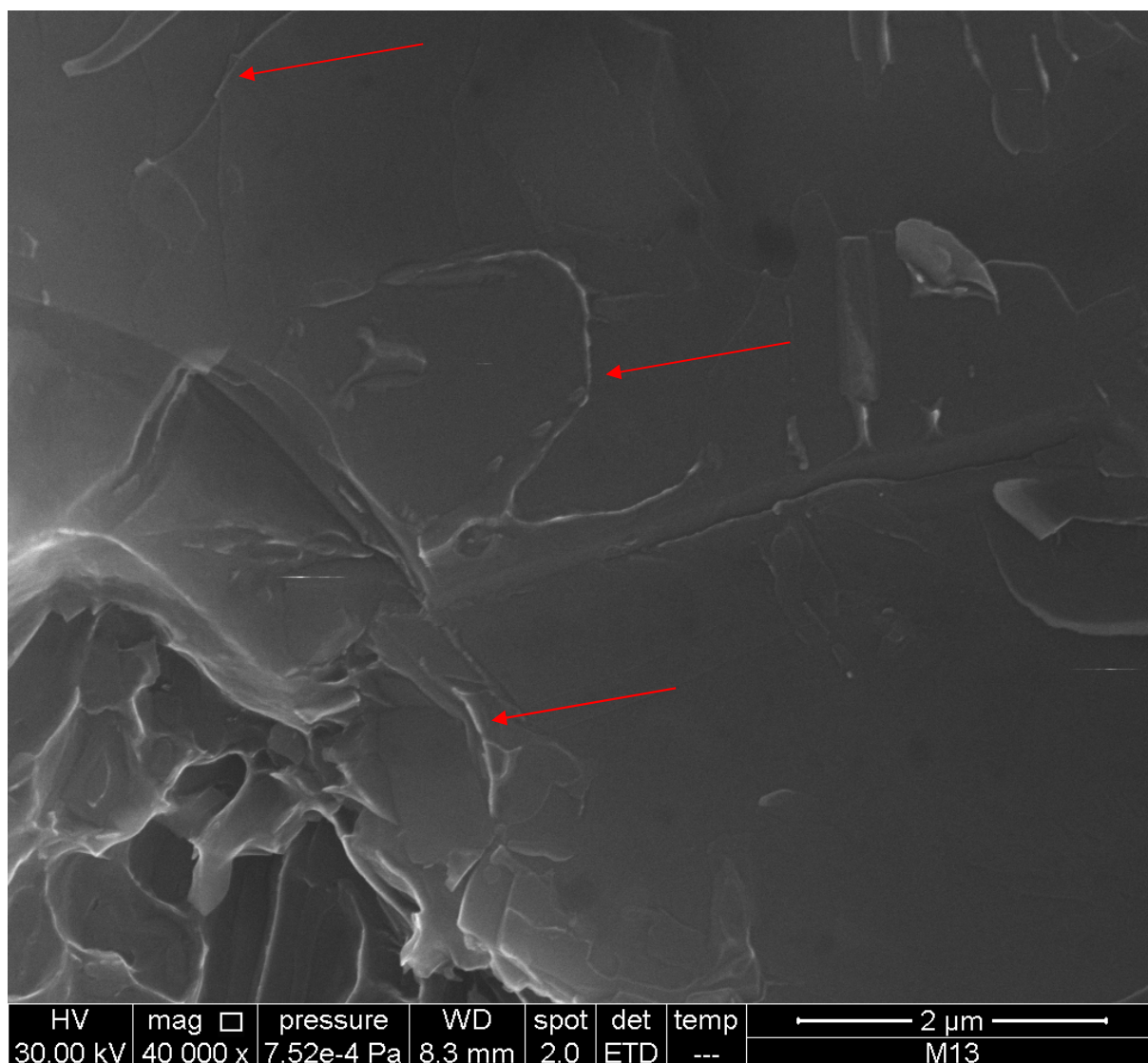


Slika 7.1: SEM mikrosnimak mikro-nakupine ojačala u uzorku a) C2-0,2-3; b) M1-0,2-5

Očigledno bolje međukomponentno močenje u drugom eksperimentu, u kojem je matrica dolegirana s magnezijem, moglo se dobro uočiti i usporedbom uzoraka u kojima je postignuta homogena raspodjela ojačala u leguri pri većem uvećanju na područjima površine. SEM mikrosnimci na slikama 7.2 i 7.3 prikazuju znakovitu razliku u povezanosti ojačala s legurom kod uzorka serije C iz prvog eksperimenta (nanokompozit s matricom u kojem je maseni udio 0,18% magnezija) te uzorka serije M iz drugog eksperimenta ( $w(\text{Mg}) = 0,55\%$ ), gdje se jako dobro vidi adhezija ojačala i matrice. Slike 7.1, 7.2 i 7.3 dokazuju upravo kako je odabir magnezija kao legirajućeg elementa koji bi trebao pospješiti močenje te međukomponentnu adheziju ojačala i matrice bio u potpunosti opravdan.

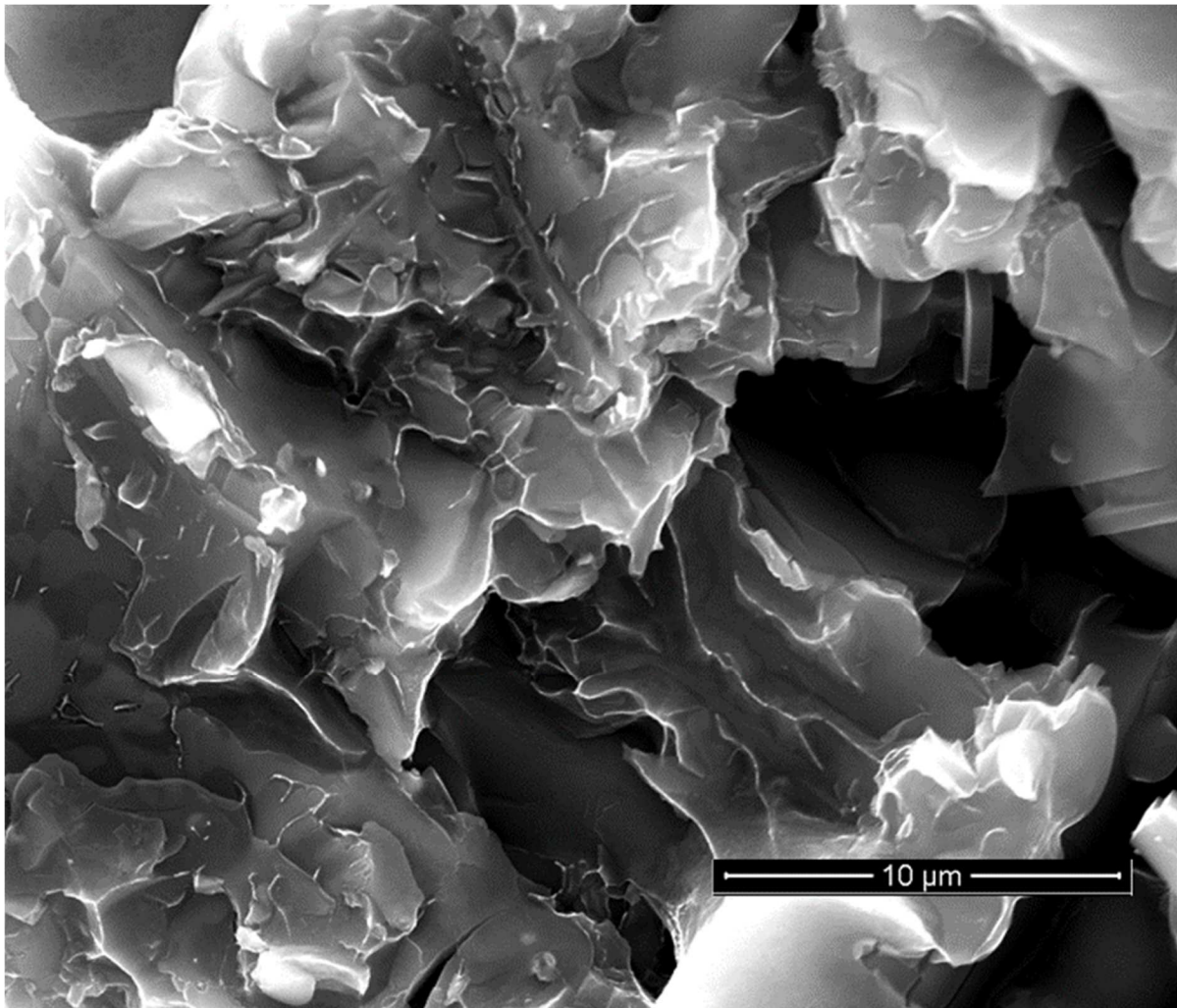


Slika 7.2: SEM mikrosnimak površine uzorka C2-0,1-4 – nema adhezije ojačala i matrice

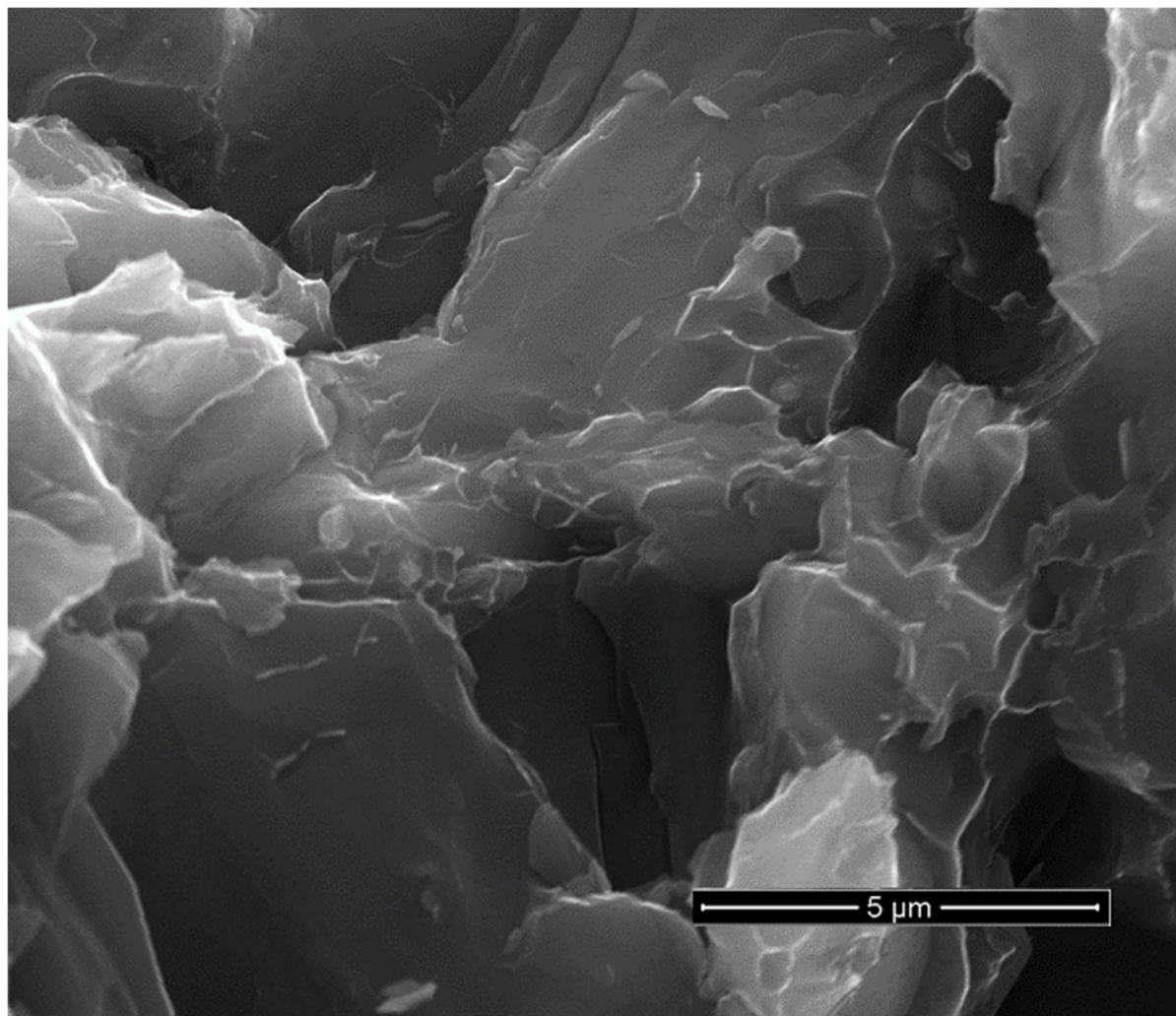


Slika 7.2: SEM mikrosnimak površine uzorka M1-0,05-3 – adhezija ojačala i matrice

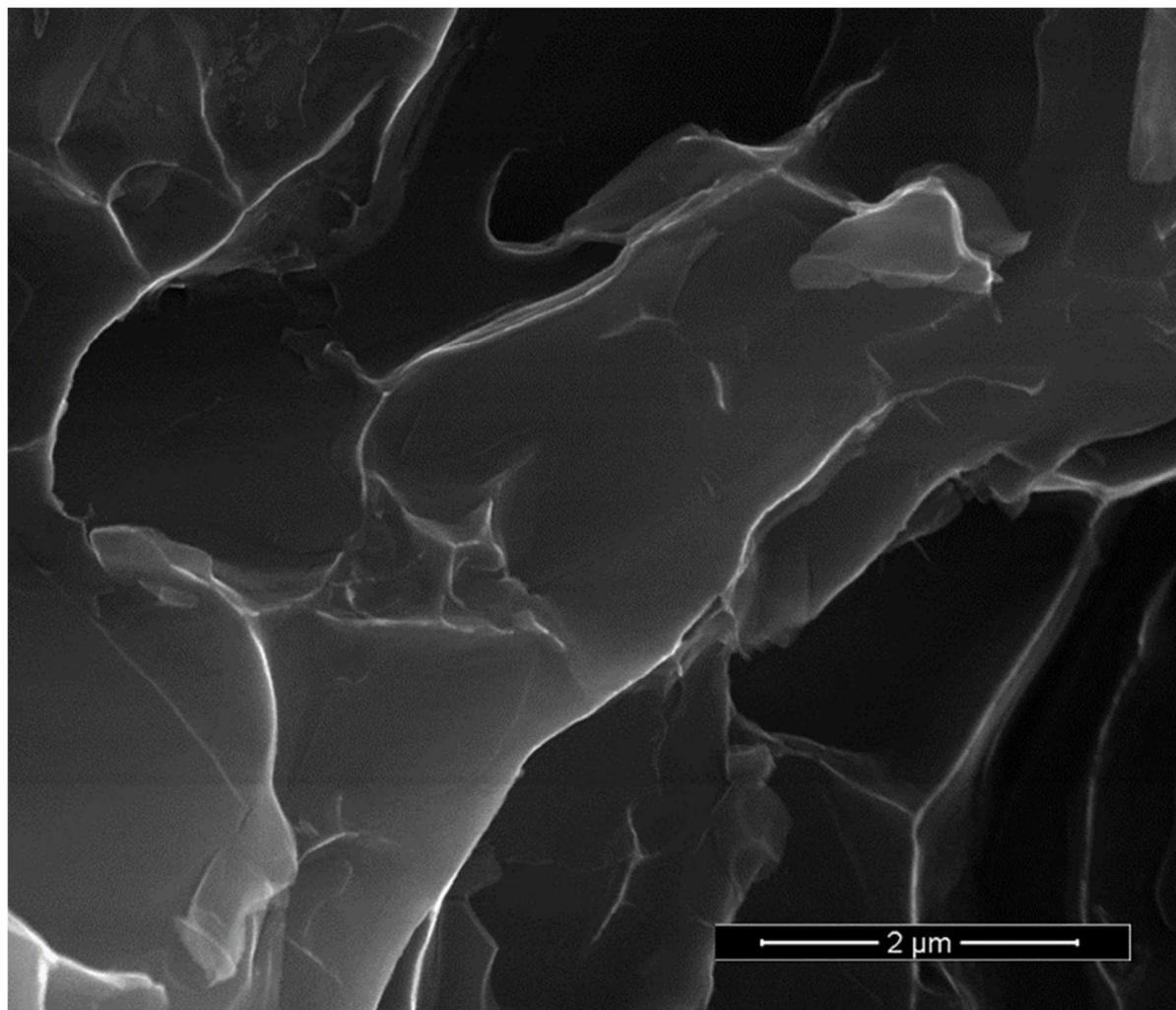
Uzorci serije M1-0,05 pripremljeni postupkom 2 u drugom eksperimentu s najmanjim udjelom MWCNT su pokazali najbolja mehanička svojstva, odnosno najveće vrijednosti vlačne čvrstoće, pokazali su i najmanja rasipanja tih vrijednosti što je svakako upućivalo na homogenost istih. SEM ispitivanjima je potvrđena ta homogenost, jer se na mikrosnimcima prikazanim na slikama 7.4, 7.5 i 7.6 može vidjeti ravnomjerna raspodjela ojačala i njihova pojedinačna prisutnost unutar matrice za 3 nasumce odabrana uzorka iz serije M1-0,05 te na tri različita uvećanja.



Slika 7.4: SEM mikrosnimak prijelomne površine uzorka M1-0,05-3 s vidljivim MWCNT pri uvećanju 10.000x



Slika 7.5: SEM mikrosnimak prijelomne površine uzorka M1-0,05-6 s vidljivim MWCNT pri uvećanju 20.000x



Slika 7.6: SEM mikrosnimak prijelomne površine uzorka M1-0,05-10 s vidljivim MWCNT pri uvećanju 40.000x

Kod provedbe metalografskih ispitivanja mikrostrukture i tvrdoće odlučeno je kako se uzorci s najvećim masenim udjelom ojačala neće niti promatrati, jer su već uzorci s 0,1 mas.% ojačala pokazivali crne nakupine nanocijevi na granicama zrna, primjerice kod uzorka M1-0,1 s 0,1 mas.% MWCNT (Slika 3.35 d). To je dokazano i svim provedenim eksperimentima, a najveći udio ojačala koji je valjalo uporabiti za dobiti homogene nanokompozite pri ovakvim uvjetima pripreve nanokompozita, na bazi  $\text{AlSi9Cu3(Fe)}$  matrice i MWCNT ojačala postupkom HPDC upravo je onaj najmanji od 0,05%. Za tako pripremljen nanokompozitni materijal HPDC tehnologijom osim homogenosti ostvarilo se i najveće poboljšanje mehaničkih svojstava relevantno za primjenu materijala u autoindustriji (povećanje vlačne čvrstoće).

Rezultati drugog eksperimenta sažeto su prikazani u tablici 7.4. Očigledno je kako je drugim eksperimentom postignuto upravo ono što je bilo planirano na temelju iskustva provedbe prvog eksperimenta, a to je ostvarivanje homogene raspodjele MWCNT u Al-matrici. Legiranje magnezijem i mehaničko miješanje su se pokazali kao dobro odabrani postupci za pripremu homogenih metalnih nanokompozita iz AlSi9Cu3(Fe) matrice i MWCNT ojačala postupkom visokotlačnog lijevanja.

Tablica 7.4: Rezultati drugog eksperimenta pripreme nanokompozita iz AlSi9Cu3(Fe) matrice i MWCNT ojačala postupkom visokotlačnog lijevanja

1. EKSPERIMENT					
UZORCI	Oznake uzoraka	SASTAV	Pozicija dodavanja u taljevinu	HOMOGENA RASPODJELA MWCNT	POBOLJŠANJE MEHANIČKIH SVOJSTAVA
MATRICA	R (1-10)*	AlSi9Cu3(Fe)	N/P	N/P	N/P
NANO-KOMPOZITI	C1-0,05-(1-5)*	AlSi9Cu3(Fe) +0,05% MWCNT	(1) prije klipa	DA	DA
	C1-0,1-(1-5)*	AlSi9Cu3(Fe) +0,1% MWCNT	(1) prije klipa	DA	DA
	C1-0,2-(1-5)*	AlSi9Cu3(Fe) +0,2% MWCNT	(1) prije klipa	NE	DA
	C2-0,05-(1-5)*	AlSi9Cu3(Fe) +0,05% MWCNT	(2) u alat	NE	DA
	C2-0,1-(1-5)*	AlSi9Cu3(Fe) +0,1% MWCNT	(2) u alat	NE	DA
	C2-0,2-(1-5)*	AlSi9Cu3(Fe) +0,2% MWCNT	(2) u alat	NE	DA
2. EKSPERIMENT					
UZORCI	Oznake uzoraka	SASTAV	Pozicija dodavanja u taljevinu	HOMOGENA RASPODJELA MWCNT	POBOLJŠANJE MEHANIČKIH SVOJSTAVA
BAZNI	B (1-30)*	AlSi9Cu3(Fe)+Mg+MWCNT (miješanje u taljevini u inert. atmosferi)	N/P	DA	DA
NANO-KOMPOZITI	M1-0,05-(1-10)*	AlSi9Cu3(Fe)+Mg+0,05% MWCNT	(1) prije klipa	DA	DA
	M1-0,1-(1-10)*	AlSi9Cu3(Fe)+Mg+0,1% MWCNT	(1) prije klipa	DA	DA
	M1-0,2-(1-10)*	AlSi9Cu3(Fe)+Mg+0,2% MWCNT	(1) prije klipa	NE	DA

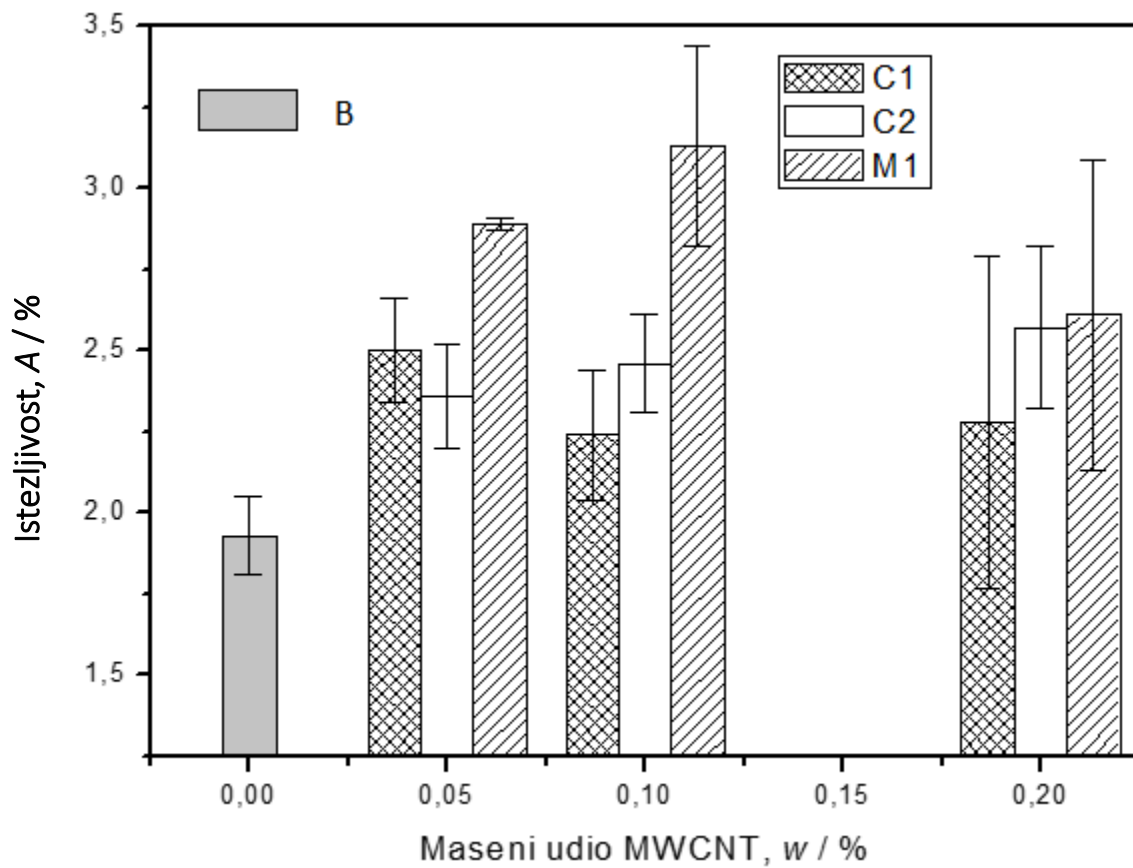
Došlo je i do poboljšanja mehaničkih svojstava uzoraka iz serije B, ali uz napomenu kako se radi značajnog isplivavanja ne zna točan maseni udio MWCNT te se isti tek treba utvrditi. Tako radi nepoznatog kemijskog sastava, ni numeričke vrijednosti dobivene za uzorke iz ove serije B nisu usporedive s onima dobivenim za matricu te za ostale uzorke iz drugih C i M serija. Samo se iz rezultata zapravo dobivaju naznake kako bi miješanje u taljevini bilo dobar smjer pripreme nanokompozita pri kojem bi se ostvarila homogena raspodjela MWCNT ojačala u Al-matrici HPDC tehnologijom, premda sam postupak zahtjeva još dorade.

Magnezij je zapravo omogućio međukomponentno močenje tako što se integrirao u magnezijeve faze u Al-leguri s matricom, a na sebe je privukao MWCNT i ravnomjerno ih rasporedio u kompozitu, jer je miješanjem i on ravnomjerno raspoređen u taljevini te inkorporiran u magnezijeve faze  $\text{AlSi9Cu3(Fe)}$  legure. U prvom eksperimentu u leguri s manjim udjelom magnezija bili su prisutni aglomerati ojačala te nisu bili uspješno pripremljeni homogeni nanokompoziti. Dodani magnezij u leguri (matrici) drugog eksperimenta je utjecao na razdvajanje nanocijevi što je omogućilo njihovu homogenu raspodjelu u matrici te dobivanje nanokompozita.



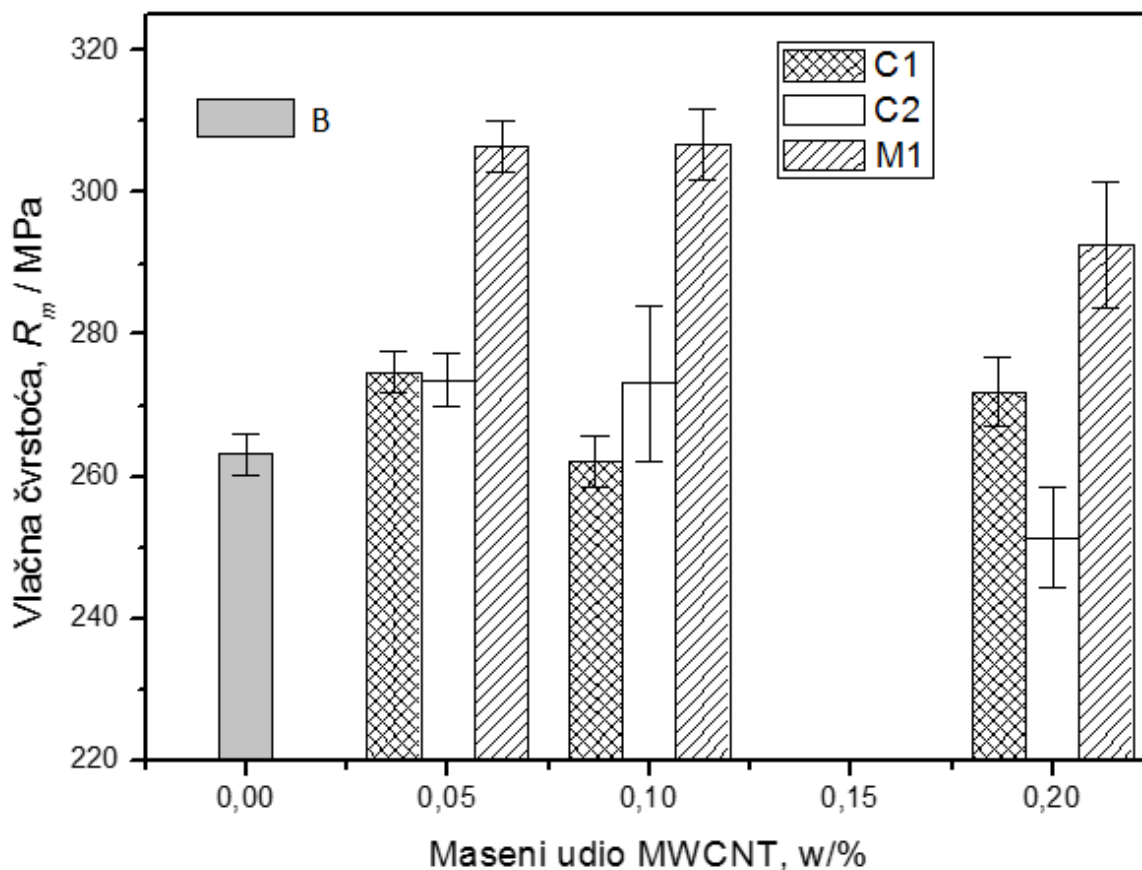
### 7.3. Usporedba rezultata oba provedena industrijska eksperimenta pripreve nanokompozita iz AlSi9Cu3(Fe) matrice i MWCNT ojačala postupkom visokotlačnog lijevanja

Nakon provedenih mehaničkih ispitivanja, dobiveni rezultati su grafički uspoređeni, radi preglednijeg uočavanja promjene/poboljšanja relevantnih svojstava. Slika 7.7 daje grafički prikaz svih rezultata istezljivosti dobivenih vlačnim testom uzoraka serija C1, C2 i M1 u odnosu na referentnu matricu čistu AlSi9Cu3(Fe) leguru B uz istaknuta i pripadajuća rasipanja rezultata. S obzirom na rezultate iz prvog eksperimenta te kako je navedeno u poglavlju 6.4. i 6.6. uzorci s 0,15% MWCNT nisu pripremljeni.



Slika 7.7: Grafička usporedba rezultata istezljivosti u odnosu na maseni udio MWCNT te postupak pripreve nanokompozita s istaknutim rasipanjima rezultata

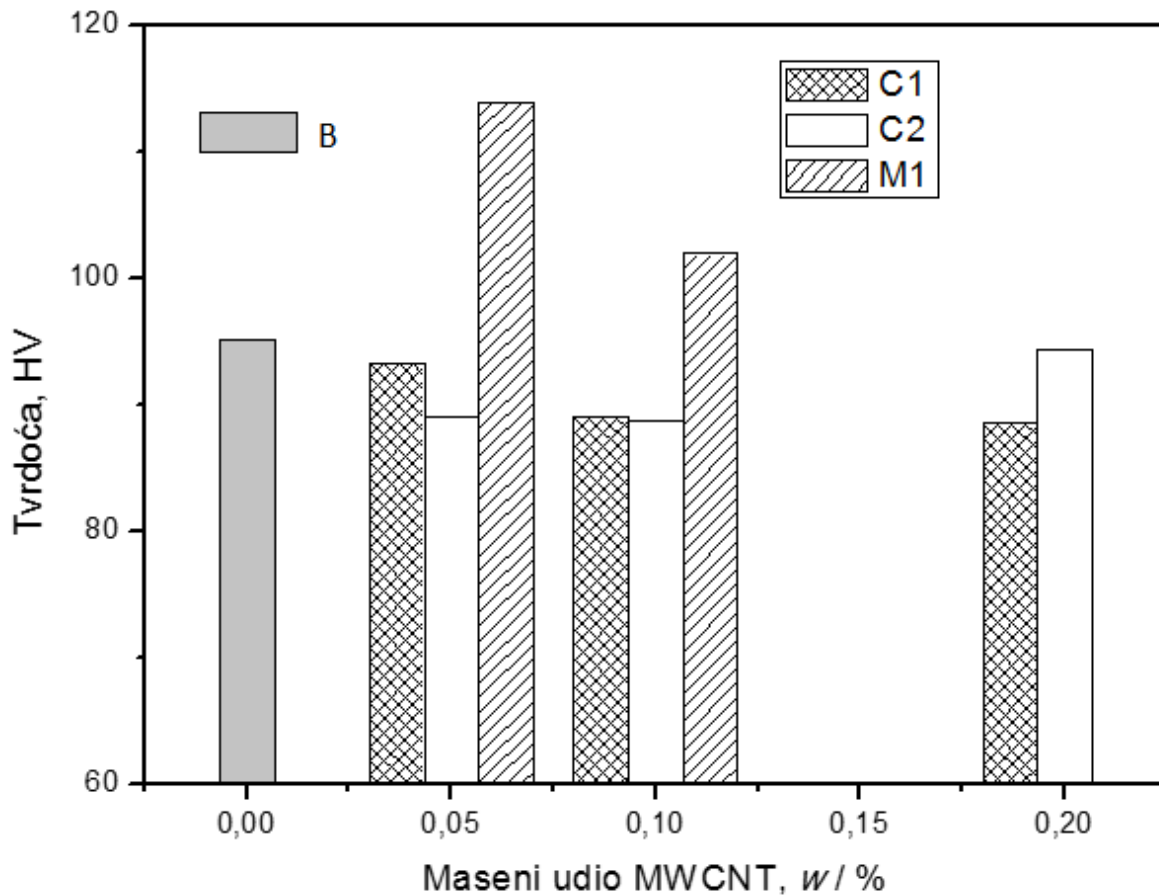
Slika 7.8 prikazuje grafički prikaz svih rezultata vlačne čvrstoće uzoraka serija C1, C2 i M1 u odnosu na referentnu matricu čistu AlSi9Cu3(Fe) leguru B uz istaknuta i pripadajuća rasipanja rezultata.



Slika 7.8: Grafička usporedba rezultata vlačne čvrstoće u odnosu na maseni udio MWCNT te postupak pripreve nanokompozita s istaknutim rasipanjima rezultata

Iz sporedbi rezultata istezljivosti i vlačne čvrstoće prikazanih na slikama 7.7 i 7.8, pregledno je vidljivo kako su uzorci iz serije M1-0,05 postigli najznačajnije povećanje u odnosu na čistu matricu uz najmanje rasipanje. To su uzorci koji su bili pripremljeni drugim eksperimentom u kojem je AlSi9Cu3(Fe) matrica legirana magnezijem te je na poziciji prije klipa u postupku visokotlačnog lijevanja u tako pripremljenu leguru dodavan maseni udio od 0,05 % MWCNT ojačala. Svi uzorci iz serije M1-0,05 su bili homogeni što je vidljivo osim iz prethodno opisanih rezultata SEM istraživanja također i iz rezultata prikazanih slikama 7.7 i 7.8.

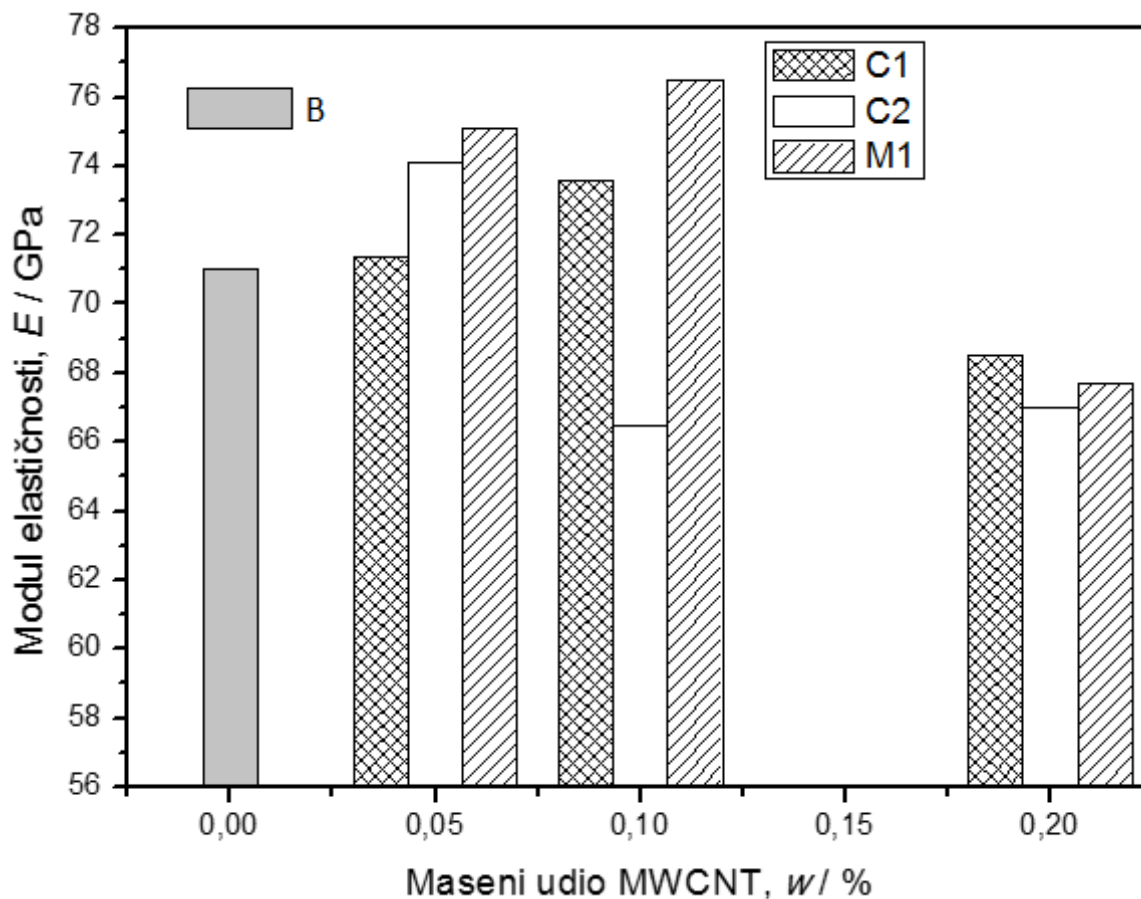
Slika 7.9 prikazuje grafički prikaz svih rezultata tvrdoće prema Vickersu uzoraka serija C1, C2 i M1 u odnosu na referentnu matricu čistu AlSi9Cu3(Fe) leguru B. Prikazane su srednje vrijednosti.



Slika 7.9: Grafička usporedba rezultata tvrdoće u odnosu na maseni udio MWCNT te postupak pripreve nanokompozita s istaknutim rasipanjima rezultata

Rezultati ispitivanja tvrdoće matrice te C1, C2 i M1 nanokompozita ne pokazuju značajne promjene. Kroz prvi eksperiment se tvrdoća čak i neznatno smanjila. Očitije povećanje je postignuto na uzorcima AlSi9Cu3(Fe) + Mg + 0,05 % MWCNT. Uzrok povećanja tvrdoće kod te serije uzoraka valjalo je pronaći u sitnozrnatoj mikrostrukturi tih uzoraka. Tvrdoća za uzorke M1-0,2 nije ispitana s obzirom na prethodno zaključeno da nije došlo do homogene raspodjele MWCNT u leguri.

Slika 7.10 prikazuje grafički prikaz svih proračunatih rezultata modula elastičnosti uzoraka serija C1, C2 i M1 u odnosu na referentnu matricu čistu AlSi9Cu3(Fe) leguru B. Prikazane su srednje vrijednosti.

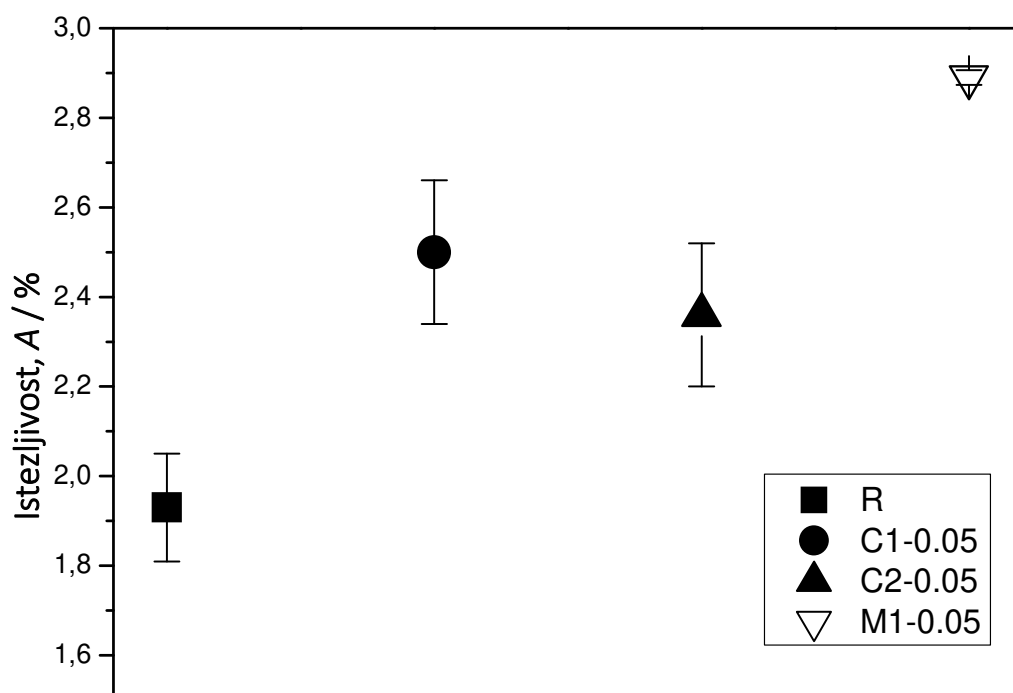


Slika 7.10: Grafička usporedba modula elastičnosti u odnosu na maseni udio MWCNT te postupak pripreve nanokompozita s istaknutim rasipanjima rezultata

Rezultati proračunatih modula elastičnosti matrice te C1, C2 i M1 nanokompozita ne pokazuju značajne promjene. Najveće smanjenje modula elastičnosti kao značajke materijala uočeno je kod sve tri serije uzoraka s masenim udjelom od 0,2 % MWCNT. Očitije povećanje je postignuto uzorcima AlSi9Cu3(Fe) + Mg + 0,05 % MWCNT. S obzirom kako je modul elastičnosti rezultat jačine kemijske veze, uzrok povećanja Youngovog modula kod te serije uzoraka valjalo je pronaći u mikrostrukturi tih uzoraka, kao i onih serije 1 pripremljenih s 0,1 % MWCNT.

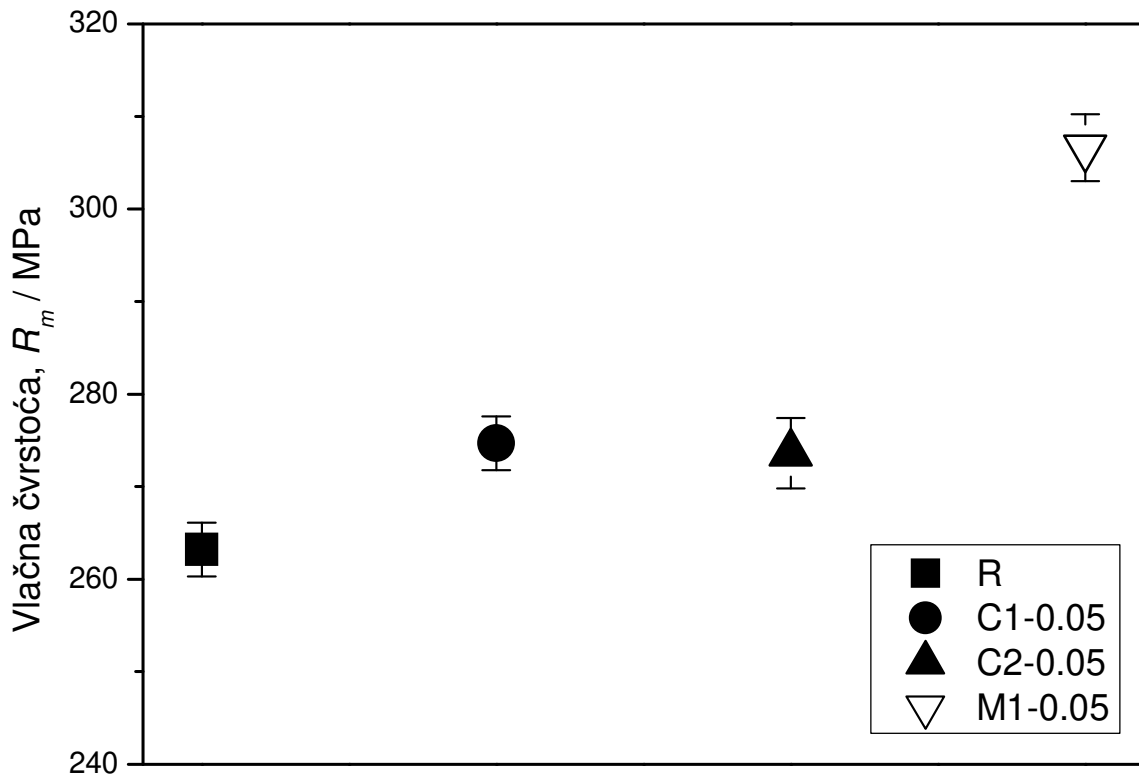
Radi izvrsnih rezultata mehaničkih svojstava koje su postigli nanokompozitni uzorci s masenim udjelom od 0,05 % MWCNT pripremljeni i u prvom i u drugom eksperimentu rezultati su dodatno pregledno uspoređeni posebno za taj udio MWCNT kako bi se još preglednije uočila razlika u postignutim poboljšanjima: najznačajnijem povećanju vrijednosti svojstava i minimalnom rasipanju istih.

Slika 7.11 prikazuje usporedbu vrijednosti rezultata ispitivanja istezljivosti za uzorke čiste matrice R te nanokompozita C1, C2 i M1 s 0,05 % MWCNT pripremljenih na sva tri načina.



Slika 7.11: Grafička usporedba rezultata istezljivosti uz istaknuta rasipanja istih za čistu matricu R te uzorke iz serija C1, C2 i M1 pripremljene s 0,05 % MWCNT

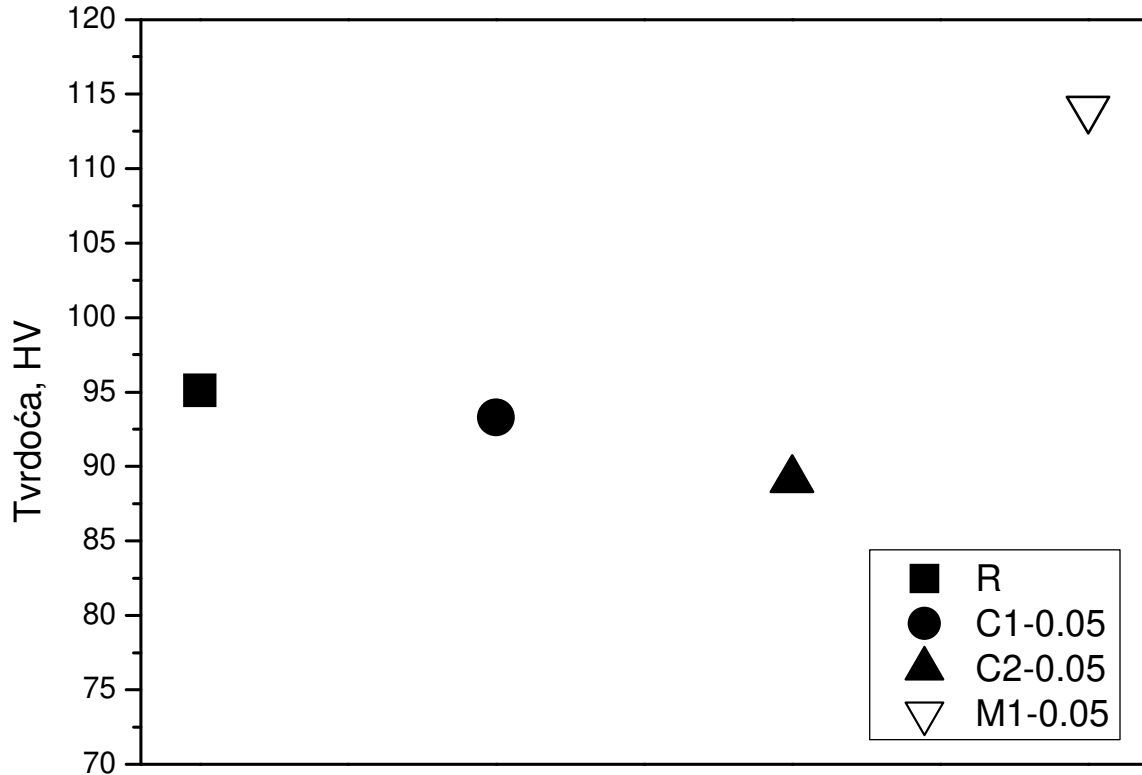
Slika 7.12 prikazuje usporedbu vrijednosti rezultata ispitivanja vlačne čvrstoće za uzorke čiste matrice R te nanokompozita C1, C2 i M1 s 0,05 % MWCNT pripremljenih na sva tri načina.



Slika 7.12: Grafička usporedba rezultata vlačne čvrstoće uz istaknuta rasipanja istih za čistu matricu R te uzorke iz serija C1, C2 i M1 pripravljene s 0,05 % MWCNT

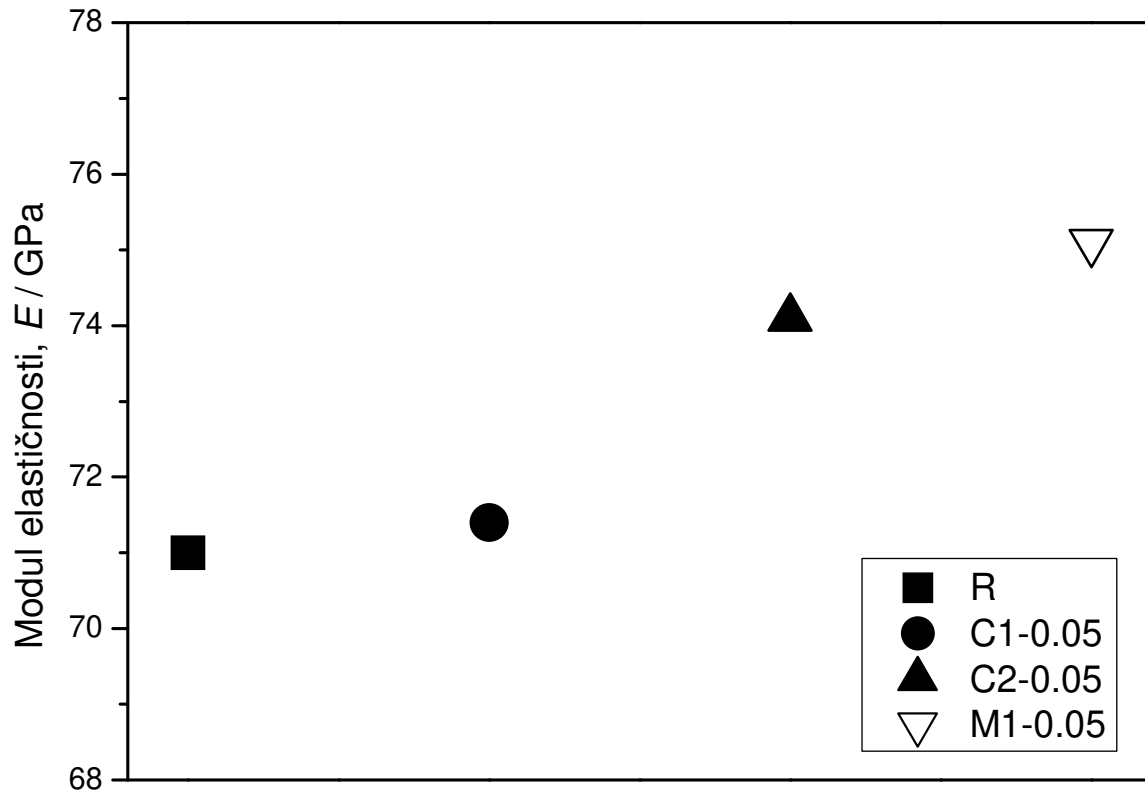
Pregledna usporedba rezultata istezljivosti i vlačne čvrstoće te rasipanja istih prikazana slikama 7.11 i 7.12 za čistu matricu R te uzorke iz serija C1, C2 i M1 pripravljene s 0,05 % MWCNT, još jednom ukazuje na najmanja rasipanja te ciljane više vrijednosti postignute upravo za uzorke iz serije M1 pripremljene drugim eksperimentom u kojem je AlSi9Cu3(Fe) legura dolegirana magnezijem te je na poziciji prije klipa u postupku visokotlačnog lijevanja u tako pripremljenu leguru dodavan maseni udio od 0,05 % MWCNT ojačala.

Slika 7.13 prikazuje usporedbu srednjih vrijednosti rezultata ispitivanja vlačne tvrdoće prema Vickersu za uzorke čiste matrice R te nanokompozita C1, C2, M1 s 0,05 % MWCNT pripremljenih na sva tri načina.



Slika 7.13: Grafička usporedba rezultata tvrdoće prema Vickersu (srednje vrijednosti) za čistu matricu R te uzorke iz serija C1, C2 i M1 pripremljene s 0,05 % MWCNT

Slika 7.14 prikazuje usporedbu srednjih vrijednosti rezultata proračunatih modula elastičnosti za uzorke čiste matrice te nanokompozita s 0,05 % MWCNT pripremljenih na sva tri navedena načina.



Slika 7.14: Grafička usporedba rezultata modula elastičnosti (srednje vrijednosti) za čistu matricu R te uzorke iz serija C1, C2 i M1 pripravljene s 0,05 % MWCNT

#### KAZALO:

- R referentna legura – čista matrica;
- C1 serija uzoraka na prvoj poziciji dodavanja MWCNT prije klipa u leguru bez dodatnog magnezija;
- C2 serija uzoraka na drugoj poziciji dodavanja MWCNT na početak alata u leguru bez dodatnog magnezija;
- M1 serija uzoraka pripremljenih na prvoj poziciji dodavanja MWCNT prije klipa u taljevinu dolegiranu magnezijem.



Pregledna usporedba srednjih vrijednosti tvrdoće prema Vickersu i vrijednosti Youngovih modula za čistu matricu R te uzorke iz serija C1, C2 i M1 pripravljene s 0,05 % MWCNT prikazana na slikama 7.13 i 7.14, još jednom ukazuje na najviše vrijednosti postignute upravo za uzorke iz serije M1 pripremljene drugim eksperimentom u kojem je  $AlSi_9Cu_3(Fe)$  legura dolegirana magnezijem te je na poziciji prije klipa u postupku visokotlačnog lijevanja u tako pripremljenu leguru dodavan maseni udio od 0,05 % MWCNT ojačala. Uzrok tome je kako je već navedeno valjalo potražiti u utjecaju magnezija na močenje pojedinih faza u leguri odnosno nanokompozitu što uzrokuje bolju povezanost te u sitnijoj mikrostrukturi nanokompozita u odnosu na matricu koja je prikazana prethodnim metalografskim snimkama s optičkog mikroskopa.

#### **7.4. Nastavak istraživanja i razvoja priprave nanokompozita iz $AlSi_9Cu_3(Fe)$ matrice i MWCNT ojačala postupkom visokotlačnog lijevanja**

Kao rezultat znanstvenog istraživanja u eksperimentalnom dijelu rada, očekivana je uspješna priprava homogenog nanokompozitnog materijala visokotlačnim lijevanjem na bazi Al-legure kao metalne matrice te ugljikovih nanocijevi u ulozi ojačala. Ispitana su kemijska i mehanička svojstva novog materijala te je dobivena receptura (legura, koncentracija ojačala, uvjeti lijevanja) za pripravu nanokompozitnog materijala poboljšanih mehaničkih svojstava. Takav materijal može pronaći svoju primjenu u automobilskoj industriji za proizvodnju dijelova manje mase te u drugim gospodarskim granama.

Ovim radom je dobivena poveznica udio ugljikovih nanocijevi (ojačala) - Al-legura (matrica) - parametri procesa lijevanja – mehanička svojstva koja će pomoći prilikom izrade prototipa auto dijela iz nanokompozitnog materijala. Za industrijsku primjenu ipak, proizvodnja nanokompozita mora biti ekonomski opravdana u smislu učinkovitosti procesa proizvodnje. Bez obzira koliko se od takvog materijala može uštedjeti na sirovini, odnosno iako se može dobiti lakše vozilo, za primjenu u proizvodnji mora se optimizirati i proces u smislu jednostavnog dodavanja ojačala u leguru, uz istovremenu kontroliranu homogenu raspodjelu istih u metalnoj matrici. To bi se moglo postići budućim istraživanjima usmjerenim na način uvođenja ojačala u

matricu: upuhivanja ojačala na dno taljevine s magnezijem koja se miješa prilikom postupka otplinjavanja taljevine inertnim plinom, pretaljivanja nehomogenih-izlivenih nanokompozitnih komada uz miješanje taljevine, proizvodnjom briketiranih Al-Mg/MWCNT kompozita ili neparivanjem Al-praha s MWCNT. Proces koji se pokaže kao najučinkovitiji, odnosno kao ekonomski najisplativiji jedini će omogućiti eventualnu primjenu ovog materijala u industriji.

Međutim, SEM/EDS analizom je dokazano kako su nanocijevi unatoč značajnom odgoru kod postupka miješanja u taljevini u uzorcima serije B ipak bile postojane i uočljive na lomnim površinama, te kako su bile homogeno raspoređene u uzorcima, a raspodjela rezultata mehaničkih svojstava uz očigledno poboljšanje istih u odnosu na čistu matricu nije pokazivala veliko rasipanje vrijednosti (Tablice 7.2 i .7.3). Upravo radi tako dobrih rezultata dobivenih ovim postupkom, daljnja bi se ispitivanja trebala usmjeriti na poboljšanje načina uvođenja MWCNT u taljevinu kako bi se spriječio odgor i izlazak nanocijevi u atmosferu odnosno njihovo isplivavanje na površinu taljevine.

Svakako je bitno dodati i naglasiti kako postupak uvođenja MWCNT u taljevinu treba još dorade te daljnje eksperimentalno istraživanje u tom smjeru bi imalo smisla, jer su uzorci pripremljeni na takav način ipak pokazivali ciljana mehanička svojstva nego čista matrica bez obzira na mali udio MWCNT koji je ostao u taljevini, odnosno vrlo mali udio ojačala u nanokompozitu. Zasigurno bi valjalo istraživanja usmjeriti prema optimizaciji načina dodavanja ojačala u taljevinu, primjerice upuhivanju ojačala na dno taljevine uz miješanje prilikom postupka otplinjavanja taljevine inertnim plinom.

## 8. ZAKLJUČAK

## 8. ZAKLJUČAK

- Kao matrica nanokompozita odabrana je AlSi9Cu3(Fe) ljevačka Al-legura koja se često koristi u autoindustriji.
- Kao ojačala nanokompozita odabrane su višestijene ugljikove nanocijevi (MWCNT) radi svoje toplinske postojanosti, te mehaničkih i morfoloških svojstava u uvjetima u taljevini pri visokotlačnom lijevanju (HPDC).
- Ojačala su voluminozna i imaju vrlo veliku specifičnu površinu zbog čega su dodavana u taljevinu u relativno malim masenim udjelima od 0,05, 0,1 i 0,2%.
- Homogeni uzorci s najboljim mehaničkim svojstvima pripremljeni su s najmanjim masenim udjelom dodanih ojačala od 0,05%.
- Prilikom izrade nanokompozitnih materijala u prvom eksperimentu pripreme nanokompozita jedan od najvećih problema bilo je nepostizanje ravnomjerne raspodjele nanoojačala u matrici kao i istovremena aglomeracija samog ojačala u mikro-nakupine (uzorci s 0,1 i 0,2 mas.% MWCNT).
- Postavljanje višestijenih ugljikovih nanocijevi MWCNT u komoru stroja za visokotlačno lijevanje prije klipa pokazalo se kao puno bolji način za pripremu uzoraka nego pred samim alatom, radi nedovoljnog vremena za otapanje Al-folije i istovremeno ravnomjernu raspodjelu ojačala u matrici.
- U prvom eksperimentu su uspješno dobiveni homogeni nanokompoziti s 0,05 mas.% MWCNT za koje je homogena raspodjela ojačala u matrici dokazana rezultatima ispitivanja mikrostrukturnih (SEM/EDS, svjetlosna mikroskopija) i mehaničkih svojstava (vlačni test s najmanjim rasipanjem rezultata).
- U prvom eksperimentu nanokompoziti s 0,05 mas.% MWCNT pripremljeni dodavanjem ojačala u komoru prije klipa pokazali su najbolje rezultate vlačnog testa: porast istežljivosti za ~30% i vlačne čvrstoće za ~4,4%.

- Tvrdća se općenito nije znatno promijenila u svim uzorcima nanokompozita iz prvog eksperimenta na obje pozicije dodavanja ojačala u odnosu na čistu matricu.
- Drugim eksperimentom dolegiranja matrice magnezijem i miješanjem u taljevini optimiziran je postupak pripreme te je potvrđena hipoteza kako je moguće dobiti homogene nanokompozite poboljšanih mehaničkih svojstava na bazi matrice lakog metala Al-legure s ugljikovim nanocijevima kao ojačalima visokotlačnim lijevanjem postupkom za primjenu u automobilske industriji.
- Rezultati ispitivanja mehaničkih svojstava nanokompozita ukazali su kako je najmanje rasipanje rezultata vlačne čvrstoće i istezljivosti te samim time homogenost uzoraka pripremljenih nanokompozita postignuta u uzorcima iz drugog eksperimenta i to u onima s najmanjim udjelom dodanih ojačala od 0,05 mas.% MWCNT (serija M1- 0,05).
- Prosječna vlačna čvrstoća nanokompozita povećala se za 16,5 % kod uzoraka M1-0,05 i M1-0,1, a kod M1-0,2 za 11,2 % u odnosu na čistu matricu.
- Vrijednosti vlačne čvrstoće uzoraka M1-0,2 u odnosu na druge M1 nanokompozite, su pokazale i značajno rasipanje rezultata što je ponovno ukazalo na nehomogenost istih.
- Istezljivost se kod uzoraka nanokompozita iz serije M1-0,05 % povećala za čak 49,7 %, kod M1-0,1 za 62,1 % te kod M1-0,2 za 35,2 %.
- Tvrdća se općenito malo povećala u svim uzorcima nanokompozita serije M1 u odnosu na čistu matricu, kao i modul elastičnosti.
- Rezultati mikroanalize i EDS ispitivanja su pokazali postojanost odabranih MWCNT ojačala pri uvjetima u taljevini kod postupka visokotlačnog lijevanja (visoka temperatura i tlak) u svim uzorcima nanokompozita.
- Osim malim rasipanjem rezultata ispitivanja mehaničkih svojstava, i SEM/EDS analizom i svjetlosnom mikroskopijom je dokazana homogenost uzoraka nanokompozita s 0,05 mas.% MWCNT te povoljan utjecaj magnezija na mikrostrukturu matrice (sitnozrnata struktura).
- Bez obzira na postignuto uspješno međudjelovanje između nanoojačala i Al-matrice, predmet nekog budućeg istraživanja svakako bi bio osmišljavanje i izvedba načina

uvođenja MWCNT u taljevinu (radi sprječavanja isplivavanja) upuhivanjem na dno taljevine s magnezijem koja se miješa prilikom postupka otplinjavanja taljevine inertnim plinom u različitim udjelima.

U ovom radu je uspješno potvrđena hipoteza kako je moguće postići homogenu raspodjelu MWCNT ojačala u  $\text{AlSi9Cu3(Fe)}$  matrici visokotlačnim lijevanjem, dolegiranjem matrice magnezijem i miješanjem u taljevini, te istovremeno dobiti bolja ciljana mehanička svojstva nanokompozita u odnosu na čistu matricu već pri vrlo malim masenim udjelima dodanih nanoojačala. Može se zaključiti kako je dobivena očekivana poveznica između udjela MWCNT u Al-matrici i rezultata mehaničkih ispitivanja, raspodjele, količine Mg u Al-leguri i parametara lijevanja s ciljem dobivanja recepture koja bi se mogla koristiti za izlijevanje pilot uzorka auto dijela.

- Receptura pripreve nanokompozita iz  $\text{AlSi9Cu3(Fe)}$  matrice i MWCNT ojačala postupkom visokotlačnog lijevanja bila bi sljedeća:
  - ✓ Matrica:  $\text{AlSi9Cu3(Fe)}$  dolegirana s magnezijem do normom EN 1706 maksimalno dozvoljenog masenog udjela od 0,55 mas. %
  - ✓ Ojačalo: MWCNT (industrijske)
  - ✓ Proces: HPDC s prethodnim miješanjem taljevine  $\text{AlSi9Cu3(Fe)}$  + Mg + uz umješavanje MWCNT u inertnoj atmosferi ili dodavanje na poziciju prije klipa
  - ✓ Optimalan maseni udio ojačala (w): 0,05 %

Na temelju svega što je izneseno u ovom radu, može se zaključiti kako je problem pripreve homogenih nanokompozita iz Al-legure i ugljikovih nanocijevi kao ojačala postupkom visokotlačnog lijevanja rješiv, odnosno riješen, u skladu s hipotezom kako je moguće postići homogenu distribuciju ojačala u matrici, kao i stabilnost u postizanju mehaničkih svojstava.

## LITERATURA

## LITERATURA

- [1] Li Q., Rottmair C.A., Singer R.F.: CNT reinforced light metal composites produced by melt stirring and by high pressure die casting, *Composites Science and Technology*, 70 (2010) 2242–2247
- [2] Uozumi H., Kobayashi K., Nakanishi K., Matsunaga T., Shinozaki K., Sakamoto H., Tsukada T., Masuda C., Yoshida M.: Fabrication process of carbon nanotube/light metal matrix composites by squeeze casting, *Materials Science and Engineering, A* 495 (2008) 282–287
- [3] Laha T., Liu Y., Agarwal A.: Carbon Nanotube Reinforced Aluminum Nanocomposite via Plasma and High Velocity Oxy - Fuel Spray Forming, *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, Vol.7 (2007) 1–10
- [4] Hao X.N., Zhang H.P., Zheng R.X., Zhang Y.T., Ameyama K., Ma C.L.: Effect of mechanical alloying time and rotation speed on evolution of CNTs/Al-2024 composite powders, *Trans. Nonferrous Met. Soc. China* 24 (2014) 2380–2386
- [5] Sankara Narayanan S., Manickavasaham G., Moorthy S.: Experimental Investigation of Aluminium alloy with MWCNT Composite to increase the Mechanical Properties by Stir Casting Method, *IOSR Journal of Mechanical and Civil Engineering (IOSR-JMCE)*, Volume 12 Issue 4 Ver. II (2015) 30-34
- [6] Powell A.: *The Fabrication of Aluminium-Carbon Nanotube Metal Matrix Composites*, School of Metallurgy and Materials, University of Birmingham, July 2013
- [7] Zeng X., Zhou G.H., Xu Q., Xiong Y., Luo C., Wu J.: A new technique for dispersion of carbon nanotube in metal melt, *Materials Science and Engineering A527* (2010) 5335-5340
- [8] Stanić D., Zovko Brodarac Z., Unkić F.: Razvoj prototipa nosača kompresora, *Glasilog Hrvatskog udruženja za ljevarstvo* (1330-2132)54(2012), 1, 11-20



- [9] Norm Euro 6 (2014) for light passenger and commercial vehicles—459/2012/EC
- [10] EAA - European Aluminium Association: Aluminium in cars – Unlocking the light-weighting potential "Sustainability of the European aluminium industry 2010" - report EAA
- [11] Zovko Brodarac Z., Stanić D., Unkić F.: Microstructural Evaluation of AlSi9Cu3 Alloy, Conference proceedings of 51st International Foundry Conference Portorož 2011 Društvo livarjev Slovenije (2011) str. 74-75
- [12] Stanić D.: Utjecaj uvjeta skrućivanja i obrade taljevine na mikrostrukturna i mehanička svojstva legure AlSi9MgMn, doktorska disertacija, Metalurški fakultet Sveučilišta u Zagrebu (2012)
- [13] Kaufman J. G., Rooy E. L.: Aluminum Alloy Castings, Properties, Processes and Applications, American Foundry Society, ASM International, Materials Park, Ohio, USA (2004)
- [14] Kraut B.: Strojarski priručnik, Tehnička knjiga Zagreb, deveto izdanje (1988)
- [15] Davis J. R.: Aluminum and Aluminum Alloys, Alloying: Understanding the Basics, ASM Specialty Handbook, ASM International, USA (2002) 351-416
- [16] Storen S.: Understanding Aluminium as a Material, EAA TALAT Lecture 2101.01. Oslo (1994)
- [17] Katavić, I.: Uvod u materijale Tehnički fakultet Sveučilišta u Rijeci (2008)
- [18] Backer H.: Alloy Phase Diagrams, ASM Handbook, Vol. 3, ASM International, Materials Park, Ohio (1992)
- [19] DIN EN 1706, Aluminium and aluminium alloys –Castings, Chemical composition and mechanical properties, English translation of DIN EN 1706:2013-12 (2013)

- [20] Bakshi S. R., Lahiri D., Agarwal A.: Carbon nanotube reinforced metal matrix composites – a review, *International Materials Reviews* Vol.55 No.1 (2010)
- [21] Casati R., Vedani M.: Metal Matrix Composites Reinforced by Nano-Particles—A Review, *Metals* ISSN 2075-4701 (2014) 4, 65-83
- [22] Mahajan A., Kingon A., Kukovecz A., Konya Z., Vilarinho P.M.: Studies on the thermal decomposition of multiwall carbon nanotubes under different atmospheres, *Materials Letters* 90 (2013) 165-168
- [23] Noguchi T., Magario A., Fukazawa S., Shimizu S., Beppu, J., Seki, M.: Carbon Nanotube/Aluminium Composites with Uniform Dispersion, *Materials Transactions, The Japan Institute of Metals* Vol. 45, No. 2 (2004) 602 to 604
- [24] Jiaoyan L., Lee J.D., Chong K.P.: Multiscale analysis of composite material reinforced by randomly-dispersed particles, *International Journal of Smart and Nano Materials*, Vol.3 No.1 (2012) 2–13
- [25] Tjong S. C.: Novel Nanoparticle- Reinforced Metal Matrix Composites with Enhanced Mechanical Properties, *Advanced Engineering Materials*, 9(8) (2007) 639-652
- [26] Prasek J., Drbohlavova J., Chomoucka J., Hubalek J., Jasek O., Adamc V., Kizek R.: Methods for carbon nanotubes synthesis—review, *J. Mater. Chem.* 21 (2011) 15872
- [27] An introduction to carbon nanotubes, Graphenesheets, diagrams and pictures courtesy of Carbon Nanotubes Activity Guide, University of Wisconsin Materials Research Science and Engineering Center on Nanostructured Materials and Interfaces and the James Lovell Museum of Science, Economics & Technology in Milwaukee, Wisconsin (2002)
- [28] Tans S. J., Verschueren A. R. M., Dekker C.: Room-temperature transistor based on a single carbon nanotube, *Nature* 393 (1998) 49

- [29] Yang, J.: Carbon nanotubes as reinforcements and interface modifiers in metal matrix composites, These N3140, La Faculte Sciences de Base, Lausanne (2004)
- [30] Gabrić I., Šitić S.: Materijali I, Sveučilište u Splitu rujan (2012)
- [31] Dresselhaus M.S., Dresselhaus G., Eklund P.C.: Science of fullerenes and carbon nanotubes, Elsevier Science USA (1996)
- [32] Stein J., Lenczowski B., Fréty N., Anglaret E.: High-performance metal matrix composites reinforced by carbon nanotubes, 18th International conference on composite materials (2011)
- [33] Treacy M.M.J., Ebbesen T.W., Gibson J.M.: Exceptionally high Young's modulus observed for individual carbon nanotubes, Nature 381 (1996) 678
- [34] Wong E.W., Sheehan P.E., Lieber C.M.: Nanobeam Mechanics: Elasticity, Strength, and Toughness of Nanorods and Nanotubes, Science 277 (1997) 1971
- [35] Falvo M. R., Clary G.J., Taylor R.M., Chi V., Brooks F.P.Jr, Washburn S, Superfine R.: Bending and buckling of carbon nanotubes under large strain, Nature 389 (1997) 582
- [36] Salvétat J. P., Kulik A. J., Bornard J.M., Briggs G. A. D., Stöckli T., Méténier K., Bonnamy S., Béguin F., Burnham N. A., Forró L.: Elastic Modulus of Ordered and Disordered Multiwalled Carbon Nanotubes, Adv. Mater 11 (2), (1999) 161
- [37] Yakobson B.I., Brabec C.J., Bernholc J.: Nanomechanics of carbon tubes: instabilities beyond linear response, Physical Review Letters 76 (14) (1996) 2511
- [38] Yakobson B.I., Samsonidze G., Samsonidze G. G.: Atomistic theory of mechanical relaxation in fullerene nanotubes, Carbon 38 (11-12) (2000) 1675
- [39] Louie S. G.: Electronic Properties, Junctions, and Defects of Carbon Nanotubes, Top.Appl.Phys., 80, 113 (2001)

- [40] Liang W., Bockrath M., Bozovic D., Hafner J.H., Tinkham M., Park H.: Fabry – Perot interference in a nanotube electron waveguide, *Nature* 411 (2001) 665
- [41] Frank S., Poncharal P., Wang Z.L., de Heer W.A.: Carbon nanotube quantum resistors, *Science*, 280 (1998) 1744
- [42] Collins P.G., Avouris P.: Nanotubes for electronics, *Scientific American*, 283(6) (2000) 62
- [43] Elshalakany A.B., Osman T.A., Khattab A., Azzam B., Zaki M.: Microstructure and Mechanical Properties of MWCNTs Reinforced A356 Aluminum Alloys Cast Nanocomposites Fabricated by Using a Combination of Rheocasting and Squeeze Casting Techniques, *Journal of Nanomaterials*, Volume B, 2014, Article ID 386370, 14 pages
- [44] Shadakshari R., Dr.Mahesha K., Dr.Niranjan H.B.: Carbon Nanotube Reinforced Aluminium Matrix Composites – A Review, *International Journal of Innovative Research in Science, Engineering and Technology*, Vol. 1, Issue 2 (2012) 206
- [45] Srivastava A.K., Xu C.L., Wei B.Q., Kishore R., Sood K.N.: Microstructural features and mechanical properties of carbon nanotubes reinforced aluminum-based metal matrix composites, *Indian Journal of Engineering and Material Sciences*, Vol.15, June 2008, pp.247-255
- [46] Chatterjee S., Mallick A.B.: Challenges in manufacturing aluminium based metal matrix nanocomposites via stir casting route, *Material Science Forum* Vol.736 (2013) pp 72-80
- [47] Hashim J., Looney L., Hasmi M.S.J.: The wettability of SiC particles by molten aluminium alloy, *Journal of Materials Processing Technology* 119 (2001) 324-328

- [48] Khodabakhshi F., Gerlich A.P., Švec P.: Reactive friction-stir processing of an Al-Mg alloy with introducing multi-walled carbon nano-tubes (MW-CNTs): Microstructural characteristics and mechanical properties, *Materials Characterization* (2017)
- [49] Sanna F., Fabrizi A., Ferraro S., Timelli G., Ferro P., Bonollo F.: Multiscale characterisation of AlSi9Cu3(Fe) die casting alloys after Cu, Mg, Zn and Sr addition, *La Metallurgia Italiana* 4 (2013) 13-23

## POPIS ZNAKOVA, INDEKSA I KRATICA

$A$  – istezljivost (%)

AlSi9Cu3(Fe) – aluminijska lijevačka legura za primjenu u automobilskoj industriji (metalna matrica)

CNT – ugljikove nanocijevi

CO<sub>2</sub> – ugljikov (IV) oksid (kemijski spoj)

$E$  – modul elastičnosti (Youngov modul) (GPa),

EDS - energijsko-disperzijska spektroskopija, analiza rendgenskih zraka

GDS – optička emisijska spektrometrija

HPDC – visokotlačni lijev

$HV$  – tvrdoća prema Vickersu

MWCNT – višestijene ugljikove nanocijevi (ojačala)

N/P ili NP – nije primjenjivo!

$R_m$  – vlačna čvrstoća izmjerena statičkim vlačnim pokusom (MPa)

SEM – pretražna (skenirajuća) elektronska mikroskopija

$w$  – maseni udio (%)

$\varepsilon$  - istezanje (%)

$\sigma$  – naprezanje (MPa)

## DEFINICIJE POJMOVA

Adhezija - (lat. adhaesio). 1. Prianjanje, lijepljenje. 2. U fizici, pojava međusobnog privlačenja površina dvaju tijela načinjenih od različitih tvari, ili tijela i tekućine, zbog djelovanja elektromagnetskih sila među molekulama. Privlačne sile kratka su dosega, a vrijednost im ovisi o vrsti tvari u dodiru. Prianjanje je izraženije ako je jedna od tvari tekućina. Može biti vrlo jako.

Kiralnost - (engl. chirality, od grč. χείρ: ruka), svojstvo nesimetričnosti likova i tijelâ koje se očituje u nemogućnosti da se pomacima ili zakretima poklope s vlastitom zrcalnom slikom, odn. zrcalnim prostornim oblikom. Takav je npr. odnos lijeve i desne ruke, odn. dlana. U kemiji se kiralnost odnosi ponajprije na molekule organskih spojeva koje sadrže asimetrični ugljikov atom kao središte kiralnosti, tj. atom na koji su vezana četiri različita atoma ili atomske skupine, pa zbog toga takve molekule nemaju ni ravnine ni središta simetrije.

Močenje - pojava koja se odnosi na dobro međudjelovanje različitih molekula/faza u graničnom sloju, odnosno na njihovoj dodirnoj aktivnoj površini, u smislu postizanja adhezije. Pojava kada površina jedne faze oplakuje drugu fazu, umjesto da istu odbija. Močenje je posljedica sposobnosti tekućine da ostvari i održi kontakt sa čvrstom površinom, kao rezultat međudjelovanja molekula na granici faza. Stupanj močenja ovisi o ravnoteži sila (adhezije i kohezije). Sile adhezije djeluju na granici čvrsto tekuće i uzrokuju širenje kapljice tekućine po čvrstoj površini. Sile kohezije unutar kapljice sprječavaju njezino širenje i smanjuju kontakt s čvrstom površinom. Sposobnost širenja tekućine po čvrstoj površini ovisi o polarnosti površine i površinske napetosti tekućine. Na nepolarnim površinama kao što su primjerice parafinski vosak ili Teflon tekućina kao što je voda se neće „raširiti” već će zadržavati formu kapljice.

Modul elastičnosti (Youngov modul) - fizikalna veličina koja opisuje koliko se izduljena elastična tijela skraćuju ili produljuju pod djelovanjem sile ovisno o materijalu od kojega su načinjena; omjer je naprezanja pod djelovanjem vlačne sile i relativne promjene duljine:  $E = \sigma/\varepsilon = (F/P)/(\Delta L/L_0)$ , gdje je  $\sigma$  naprezanje,  $\varepsilon$  linearna elastična deformacija,  $F$  vlačna sila,  $P$  površina početnoga poprečnog presjeka,  $\Delta L$  promjena duljine,  $L_0$  početna duljina. Mjerna je jedinica paskal (Pa). Što je manji modul elastičnosti, uz isto naprezanje, veća je deformacija tijela (Hookeov zakon).

Odgor – pojam koji koriste u ljevaonici za opisivanje gubitaka legirajućih elemenata i/ili ostalih dodataka, primjerice ojačala pri određenim fazama tehnologije visokotlačnog lijevanja. Gubitci su najčešće uzrokovani uvjetima u taljevini (visoki tlak, visoka temperatura) kada dođe do izgaranja cca 10 % dodanog legirajućeg elementa. Pojam odgor, može se koristiti i za gubitke uslijed isplivavanja tvari na površinu taljevine kao i za gubitke tvari isparavanjem ili ispuhivanjem u atmosferu.

Orowanov mehanizam nastanka dislokacija - (otkriven 1950.) po kojem pod djelovanjem smicajnog naprezanja na dva mjesta učvršćena dislokacija proizvede veći broj novih dislokacija; približno od 20 do 100, kod kompozitnih materijala važan za razumijevanje očvršćivanja pod utjecajem nanoojačala.

Precipitacija - (lat. praecipitatio: strmoglavi pad), stvaranje taloga taložnom reakcijom u otopini ili kristalizacija neke faze u slitinama izvan eutektičke smjese (→ taloženje). – Precipitat, prijašnji naziv za talog; također, zastarjeli naziv za neke živine spojeve: za živin(II) oksid, HgO (crveni precipitat), i za kompleksne živine kloride.

Precipitacijsko očvršćivanje, dozrijevanje ili starenje metala - vrsta toplinske obrade metala gdje je ostvaruje izdvajanje fino disperzirane faze u osnovnoj strukturi metala, a obično je priloga očvršćivanju nastajanjem kristala mješanaca ili legiranjem. Doprinos precipitacijskog očvršćivanja proizlazi, prije svega, iz prezasićene krute faze osnovne strukture. Pored toga, prisutnost čestica sekundarne faze u matrici osnovne strukture metala uzrokuje lokalizirana unutarnja naprezanja koja mijenjaju svojstva metalne osnove. Za razumijevanje očvršćivanja putem precipitata mnogi se čimbenici trebaju uzeti u obzir. Oni uključuju veličinu, oblik, broj i raspodjelu čestica sekundarne faze, čvrstoću, duktilnost i ponašanje pri deformacijskom očvršćivanju matrice i sekundarne faze, kristalografsku podudarnost između faza i graničnu energiju, te povezivanje među fazama. Općenito, precipitati sekundarne faze otežavaju gibanje dislokacija. Čvrstoća i tvrdoća povećavaju se s vremenom i veličinom čestica starenja, no, moguće je i da se nakon određenog vremena starenja čvrstoća i tvrdoća počinju smanjivati. Precipitacijsko očvršćivanje se uglavnom koristi za legure aluminija, magnezija, nikla, titanija i za neke vrste nehrđajućeg čelika.



Toplinska obrada - postupak djelovanja temperature na materijal u svrhu mijenjanja njegove mikrostrukture i time mijenjanja njegovih svojstava. Toplinski se obrađuju najčešće čelici, ali nerijetko i drugi metali, te keramike (staklo). Najčešći razlozi za toplinsku obradu čelika su očvršćivanje (povećanje mehaničkih svojstava, posebno vlačne čvrstoće), povećanje žilavosti, povećanje duktilnosti i mogućnosti preoblikovanja, smanjenje unutrašnjih naprezanja, priprema za obradu rezanjem. Vrste su toplinske obrade: termička i normalizacija. Najčešći primjeri toplinske obrade: kaljenje, žarenje, normalizacija, nitriranje, pougljičenje i sl.

*\*Napomena: Definicije su izvučene iz Mrežne Hrvatske enciklopedije, ASM priručnika i Krautovog Strojarskog priručnika.*

## POPIS TABLICA

Tablica 4.1: Svojstva aluminijevih legura za lijevanje [13]

Tablica 4.2: Oznake i kemijski sastav najzastupljenijih aluminijevih legura Al-Si(Mg) prema normi EN 1706 [13-16,19]

Tablica 4.3: Kemijski sastav legure AlSi9Cu3(Fe) prema zahtjevima norme EN 1706 [19]

Tablica 4.4: Slijed formiranja faza AlSi9Cu3(Fe) [11]

Tablica 5.1: Utjecaj CNT ojačala na mehanička svojstva Al-matrice [20,21,25,44,45]

Tablica 5.2: Usporedba konvencionalne granice razvlačenja, vlačne čvrstoće i istežljivosti za Al-leguru i nanokompozit te legure s masenim udjelom 1 % [5]

Tablica 6.1: Kemijski sastav matrice AlSi9Cu3(Fe) izražen u masenim postotcima pojedinih elemenata u leguri ispitan Leco GDS500A optičkim emisijskim spektrometrom te uspoređen sa zahtjevima norme EN 1706

Tablica 6.2: Rezultati EDS analize mikrokonstituenata matrice (uzorak R7) izražen u postocima masenih udjela pojedinih kemijskih elemenata (w/%)

Tablica 6.3: Popis svih uzoraka iz prvog eksperimenta s oznakama i sastavom te načinom priprave

Tablica 6.4: Procesni parametri prvog eksperimenta lijevanja ispitnih uzoraka nanokompozita Al-legure i MWCNT ojačala visokotlačnim lijevom

Tablica 6.5: Rezultati prvih ispitivanja mehaničkih svojstava dobivenih vlačnim testom uzoraka matrice R i nanokompozita C: istežljivost ( $A / \%$ ), vlačna čvrstoća ( $R_m / \text{MPa}$ )

Tablica 6.6: Rezultati ispitivanja tvrdoće prema Vickersu i modula elastičnosti za uzorke iz serije R i C

Tablica 6.7: Popis svih uzoraka iz prvog i drugog eksperimenta s oznakama i kemijskim sastavom te načinom priprave

Tablica 6.8: Rezultati ispitivanja kemijskog sastava Al-legure po dodatku magnezija GDS spektrometrom uz usporedbu s propisanim kemijskim sastavom prema normi EN1706 te kemijskim sastavom legure iz prvog eksperimenta

Tablica 6.9: Procesni parametri drugog eksperimenta lijevanja ispitnih uzoraka nanokompozita na bazi AlSi9Cu3(Fe) matrice (dolegirane magnezijem) i MWCNT ojačala visokotlačnim lijevom

Tablica 6.10: Rezultati drugih mehaničkih ispitivanja dobivenim vlačnim testom uzoraka nanokompozita M1: istežljivost ( $A/\%$ ), vlačna čvrstoća ( $R_m/\text{MPa}$ ) te usporedba s referentnim uzorkom matrice iz prvog eksperimenta

Tablica 6.11: Rezultati mjerenja tvrdoće prema Vickersu i modula elastičnosti za uzorke iz serije R i M1 (srednje vrijednosti)

Tablica 6.12: Rezultati EDS mikroanalize prijelomne površine uzorka B17 s označenim područjima snimanja pojedinih spektara kemijskog sastava

Tablica 6.13: Rezultati EDS mikroanalize područja prijelomne površine uzorka B3 gdje se smatra kako su prisutna ojačala MWCNT s točno označenim položajima snimanja pojedinih spektara

Tablica 7.1: Rezultati prvog eksperimenta priprave nanokompozita iz AlSi9Cu3(Fe) matrice i MWCNT ojačala postupkom visokotlačnog lijevanja

Tablica 7.2: Usporedba rezultata ispitivanja mehaničkih svojstava (istežljivost i vlačna čvrstoća) referentnih uzoraka matrice R i uzoraka nanokompozita serije B dobivenih prema 1 postupku drugog eksperimenta priprave nanokompozita iz AlSi9Cu3(Fe) matrice i MWCNT ojačala postupkom visokotlačnog lijevanja

Tablica 7.3: Usporedba rezultata ispitivanja mehaničkih svojstava (tvrdoća i modul elastičnosti) referentnih uzoraka matrice R i uzoraka nanokompozita serije B dobivenih prema 1 postupku drugog eksperimenta pripreve nanokompozita iz AlSi9Cu3(Fe) matrice i MWCNT ojačala postupkom visokotlačnog lijevanja

Tablica 7.4: Rezultati drugog eksperimenta pripreve nanokompozita iz AlSi9Cu3(Fe) matrice i MWCNT ojačala postupkom visokotlačnog lijevanja

## POPIS SLIKA (sheme, crteži, grafički prikazi)

Slika 3.1: „Spirala mase“- porast prosječne mase automobila za istu klasu automobila od 2004.- 2011. [10]

Slika 3.2: Primjeri složenih tankostijenih multifunkcionalnih odljevaka koji se koriste kao autodijelovi dobivenih tehnologijom visokotlačnog lijevanja u tvrtki P.P.C.Buzet d.o.o. grupe CIMOS [12]

Slika 4.1: Najčešće primjenjivane Al-legure u kombinacijama s najvažnijim legirajućim elementima [15]

Slika 4.2: Binarni dijagram stanja Al-Si sustava [18]

Slika 4.3: Ravnotežni binarni dijagram topljivosti u krutom stanju za uobičajene legirajuće elemente u aluminiju (Si, Mg, Cu, Mn, Zn, Cr) [15]

Slika 4.4: Krivulja porasta mase aluminijskih dijelova u europskim vozilima u posljednjih 30 godina [10]

Slika 5.1: Kristalne strukture dijamanta (lijevo), grafita (sredina) i fulerena (desno) [17]

Slika 5.2: Shematski prikaza jednostijene ugljikove nanocijevi (SWCNT) [29]

Slika 5.3: Skica višestijene ugljikove nanocijevi prema tzv."Russian-doll" modelu [42]

Slika 5.4: Pregled metoda priprave metalnih nanokompozita s ugljikovim nanocijevima kao ojačalima [20]

Slika 5.5: Brinellova tvrdoća Al-legure i nanokompozita s masenim udjelom 1 % MWCNT [5]

Slika 5.6: SEM mikrosnimak površine homogenog Al-CNT kompozita dobivenog hladnim sprejanjem [20]

Slika 5.7: Kapljica taljevine čistog magnezija na ploči grafita samo 1 sekundu nakon kapanja [2]

Slika 6.1: Oprema METRIS-a za kemijske analize: optički emisijski spektrometar Leco GDS500A

Slika 6.2: Oprema METRIS-a za kemijske analize: a) pretražni elektronski mikroskop FEI QUANTA 250 FEG; b) svjetlosni mikroskop OLYMPUS BX51

Slika 6.3: Oprema za mehanička ispitivanja u METRIS-u a) univerzalna statička kidalica Messphysik BETA250; b) uređaj za mjerenje tvrdoće prema Vickersu Struers DURAMIN2

Slika 6.4: Fotografija mjerenja produljenja uzorka uporabom laserskog ekstenzometra ME 53-250 na univerzalnoj statičkoj kidalici Messphysik BETA250

Slika 6.5: SEM mikrosnimak površine loma uzorka R7 (matrice) pri uvećanju 1600x

Slika 6.6: Metalografska slika presjeka epruvete  $AlSi_9Cu_3(Fe)$  matrice (uzorak R7) pri uvećanju 500x

Slika 6.7: Metalografska slika presjeka epruvete  $AlSi_9Cu_3(Fe)$  matrice (uzorak R7) pri uvećanju 1000x

Slika 6.8: Zbirna obojena mapa površine metalografski pripremljenog presjeka epruvete R7 snimljena SEM/EDS metodom pri uvećanju 1000x

Slika 6.9: Parcijalne obojene mape rasprostranjenosti pojedinih kemijskih elemenata na površini metalografski pripremljenog presjeka epruvete matrice R7 snimljene SEM/EDS metodom pri uvećanju 1000x: a) aluminij (Al); b) silicij (Si); c) bakar (Cu); d) željezo (Fe); e) mangan (Mn)

Slika 6.10: Spektar površine presjeka površine uzorka matrice R7 dobiven SEM/EDS metodom pri uvećanju 1000x

Slika 6.11: Prikaz točnih pozicija snimanja spektara pri EDS mikroanalizi uzorka matrice R7

Slika 6.12: Deklaracija industrijskih višestijenih ugljikovih nanocijevi koje su uporabljene kao ojačala u eksperimentalnom dijelu rada

Slika 6.13: SEM slika MWCNT istaknuta na ambalaži

Slika 6.14: SEM mikrosnimci pri različitim uvećanjima: a) 6.000x; b) 12.000x; c) 24.000x; d) 50.000x; e) 100.000x; f) 200.000x

Slika 6.15: SEM mikrosnimci pri različitim uvećanjima: a) 100.000x s dodatno pregledno istaknutim mjerama; b) 200.000x s dodatno pregledno istaknutim mjerama

Slika 6.16: Shematski prikaz postupka dobivanja nanokompozita iz Al-legure i ugljikovih nanocijevi kao ojačala visokotlačnim lijevanjem

Slika 6.17: a) Lijevani grozd sa šest epruveta za mehanička ispitivanja prema normi ISO 377; b) kompletna ćelija za visokotlačno lijevanje BUHLER-42D; c) epruvete tek izvađene iz alata, d) epruvete razdvojene i pripremljene za mehanička ispitivanja

Slika 6.18: Prikaz odabranih pozicija za uvođenje MWCNT ojačala u taljevinu AlSi9Cu3(Fe) legure u stroju za visokotlačno lijevanje

Slika 6.19: SEM slika površine loma uzorka C1-0,2(-4) pri uvećanju 16.000x s vidljivom nakupinom MWCNT

Slika 6.20: SEM slika površine loma uzorka C2-0,1(-4) pri uvećanju 120.000x s vidljivim MWCNT

Slika 6.21: Dijagrami naprezanje ( $\sigma$ /MPa) – istezanje ( $\epsilon$ /%) a) matrice R; b-g) nanokompozita pripremljenih s tri različita masena udjela MWCNT na dvije različite pozicije dodavanja ojačala u AlSi9Cu3(Fe) leguru

Slika 6.22: a) Mikrostruktura matrice - uzorak R1; b-e) mikrostruktura nanokompozita – uzorci serije C pri uvećanju 1000x (napomena: uzorci C1-0,2 i C2-0,2 nisu snimljeni radi već okom vidljivih aglomerata)

Slika 6.23: Shematski prikaz postupka dobivanja nanokompozita iz Al-legure i ugljikovih nanocijevi kao ojačala visokotlačnim lijevanjem (prvi i drugi eksperiment)

Slika 6.24: a-c) Postupak vaganja MWCNT i pakiranja istih u Al-foliju proveden je na Metalurškom fakultetu u Sisku; d) pripremljeni paketi MWCNT u kojima je m (MWCNT u Al-foliji po paketu) = 50g

Slika 6.25: Dodavanje magnezija i MWCNT u lonac te dodavanje taljevine Al-legure

Slika 6.26: Dodavanje točnih odvaga MWCNT ispred klipa za pripravu nanokompozita s različitim udjelima ojačala

Slika 6.27: Peć s taljevinom pripremljenom od AlSi9Cu3(Fe) legure (dolegirane magnezijem) - otvor na peći za uzorkovanje za kontrolu kvalitete

Slika 6.28: Tri uzorka magnezijem dolegirane AlSi9Cu3(Fe) legure za kontrolu kvalitete, od čega dva uzorka za vakuum test i jedan uzorak za ispitivanje kemijskog sastava optičkim emisijskim spektrometrom

Slika 6.29: Vakuum test ispitivanja napljinjenosti magnezijem dolegirane taljevine/legure AlSi9Cu3(Fe) pri 80 mbara tijekom 4 minute

Slika 6.30: Shema jedinice za automatsko vođenje HPDC procesa STRIKO WESTOFEN PRODOS3 koje upravlja s peći, klipom i alatom (kalupom)

Slika 6.31: Fotografije uzoraka bazne matrice i nanokompozita serije B i M1 a) hlađenje uzoraka na zraku; b) razdvajanje uzoraka za mehanička ispitivanja; c) označeni i sortirani uzorci (epruvete)

Slika 6.32: SEM mikrosnimak uzorka M1-0,05-3 (površina loma s nanocijevima) pri uvećanju 40.000x

Slika 6.33: SEM mikrosnimak na kojem su crvenim strelicama označeni nalazi za koje se smatra kako su to MWCNT ojačala – snimljeno pri uvećanju 100.000x



Slika 6.34: Zbirna obojena mapa segmenta lomne površine epruvete M1-0,2-9 u kojem je uočen aglomerat (lijeva strana crvena nakupina elementa ugljika C) MWCNT snimljena SEM/EDS metodom pri uvećanju 400x

Slika 6.35: Parcijalne obojene mape rasporeda pojedinih kemijskih elemenata na lomnoj površini epruvete M1-0,2-9 na kojoj je uočen aglomerat MWCNT snimljene SEM/EDS metodom pri uvećanju 400x: a) aluminij (Al); b) silicij (Si); c) ugljik (C); d) magnezij (Mg); e) bakar (Cu); f) željezo (Fe); g) mangan (Mn); h) cink (Zn)

Slika 6.36: Spektar dijela lomne površine uzorka M1-0,2-9 dobiven SEM/EDS metodom pri uvećanju 400x

Slika 6.37: a) Mikro nakupine ojačala u uzorku M1-0,2-3, b) makro-nakupine ojačala u uzorku M1-0,2-8

Slika 6.38: Mikrostruktura a) matrice uzorka R5, b) nanokompozita uzorka B17, c-d) nanokompozita uzorka M1, pri uvećanju 1000x

Slika 7.1: SEM mikrosnimak mikro-nakupine ojačala u uzorku a) C2-0,2-3; b) M1-0,2-5

Slika 7.2: SEM mikrosnimak površine uzorka C2-0,1-4 – nema adhezije ojačala i matrice

Slika 7.3: SEM mikrosnimak površine uzorka M1-0,05-3 – adhezija ojačala i matrice

Slika 7.4: SEM mikrosnimak lomne površine uzorka M1-0,05-3 s vidljivim MWCNT pri uvećanju 10.000x

Slika 7.5: SEM mikrosnimak lomne površine uzorka M1-0,05-6 s vidljivim MWCNT pri uvećanju 20.000x

Slika 7.6: SEM mikrosnimak lomne površine uzorka M1-0,05-10 s vidljivim MWCNT pri uvećanju 40.000x

Slika 7.7: Grafička usporedba rezultata istezljivosti u odnosu na maseni udio MWCNT te postupak pripreme nanokompozita s istaknutim rasipanjima rezultata

Slika 7.8: Grafička usporedba rezultata vlačne čvrstoće u odnosu na maseni udio MWCNT te postupak pripreme nanokompozita s istaknutim rasipanjima rezultata

Slika 7.9: Grafička usporedba rezultata tvrdoće u odnosu na maseni udio MWCNT te postupak pripreme nanokompozita s istaknutim rasipanjima rezultata

Slika 7.10: Grafička usporedba modula elastičnosti u odnosu na maseni udio MWCNT te postupak pripreme nanokompozita s istaknutim rasipanjima rezultata

Slika 7.11: Grafička usporedba rezultata istezljivosti uz istaknuta rasipanja istih za čistu matricu R te uzorke iz serija C1, C2 i M1 pripravljene s 0,05 % MWCNT

Slika 7.12: Grafička usporedba rezultata vlačne čvrstoće uz istaknuta rasipanja istih za čistu matricu R te uzorke iz serija C1, C2 i M1 pripravljene s 0,05 % MWCNT

Slika 7.13: Grafička usporedba rezultata tvrdoće prema Vickersu (srednje vrijednosti) za čistu matricu R te uzorke iz serija C1, C2 i M1 pripravljene s 0,05 % MWCNT

Slika 7.14: Grafička usporedba rezultata modula elastičnosti (srednje vrijednosti) za čistu matricu R te uzorke iz serija C1, C2 i M1 pripravljene s 0,05 % MWCNT

## ŽIVOTOPIS AUTORA

Vedrana Špada (rođ. Grozdanić) (Ž, 37), diplomirana je inženjerka Fakulteta kemijskog inženjerstva i tehnologije Sveučilišta u Zagrebu i polaznica poslijediplomskog doktorskog studija strojarstva na Tehničkom fakultetu Sveučilišta u Rijeci te asistentica na stručnom studiju Proizvodnog strojarstva Sveučilišta Jurja Dobrile u Puli.

Ima 13 godina radnog iskustva, od čega 10 godina u laboratorijskom radu na sofisticiranoj opremi, aktivnostima istraživanja i razvoja u području materijala te aplikaciji i provedbi europskih istraživačko-razvojnih projekata.

Upraviteljica je kvalitete Ustanove Centra za istraživanje materijala Istarske županije METRIS prema HRN EN ISO/IEC 17025 sustavu upravljanja kvalitetom ispitnih laboratorija. Voditeljica je kemijskog i mehaničkog odjela u METRIS-u i stručna savjetnica. Radila je na projektima zaštite okoliša, sudjelovala je u izradi planova gospodarenja otpadom te je radila na projektima obrade otpadnih voda. Voditeljica je projekta Centar kompetencije za napredne materijale (CEKOM) te koordinira aplikaciju i provedbu. Također, vodi timove eksperata u brojnim programima prekogranične suradnje (programi INTERREG, IPA, HRZZ, ESF, H2020 i sl.). Voditeljica je projekta WATERCARE (program INTERREG HR-IT) za Ustanovu METRIS. Aktivni je član Hrvatskog mikroskopijskog društva, Hrvatskog kemijskog društva te Hrvatskog društva kemičara i kemijskih inženjera.

Educirana je za rad prema Hrvatskim i Europskim normama kvalitete te za rad na opremi za kemijska i mehanička ispitivanja materijala koju posjeduje METRIS poput pretražnog elektronskog mikroskopa, univerzalne statičke kidalice, optičkog emisijskog spektrometra i sl.

## POPIS OBJAVLJENIH RADOVA

### Izvorni znanstveni i pregledni radovi u CC časopisima

1. Špada, Vedrana; Stanić, Davor; Brnardić, Ivan: INVESTIGATION OF THE MECHANICAL PROPERTIES OF  $AlSi9Cu3(Fe)/MWCNT$  NANOCOMPOSITES PREPARED BY HPDC. // *Materiali in tehnologije*. 53 (2019) , 4; 601-606 (članak, znanstveni).
2. Stanić, Davor; Špada, Vedrana; Iljkić, Dario; Influence of natural aging on the mechanical properties of high pressure die casting (HPDC) EN AC 46000- $AlSi9Cu3(Fe)$  Al alloy. // *Materials Testing* 61 (2019) 5; 448-454 (članak, znanstveni).
3. Govorčin Bajsić, Emi; , Filipan, Veljko; Holjevac Grgurić, Tamara; Grozdanić, Vedrana; Effect of Micro and Nano  $TiO_2$  on UV Degradation behavior of  $TiO_2$  Reinforced Polycaprolactone Composites. // *Croatica chemica acta*. 90 (2017) 2; 297-306 (članak, znanstveni).
4. Zdraveva, Emilija; Mijovic, Budimir; Govorcin Bajsic, Emi; Grozdanic, Vedrana; The efficacy of electrospun polyurethane fibers with  $TiO_2$  in a real time weathering condition // *Textile research journal*, Online first (2017), July 26, 2017; 1-9 (članak, znanstveni).
5. Plavac, Bojan; Grčić, Ivana; Brnardić, Ivan; Grozdanić, Vedrana; Papić, Sanja; Kinetic study of salicylic acid photocatalytic degradation using sol-gel anatase thin film with enhanced long-term activity. // *Reaction Kinetics Mechanisms and Catalysis*. 120 (2017) 1; 385-401 (članak, znanstveni).
6. Katančić, Zvonimir; Kratofil Krehula, Ljerka; Ptiček Siročić, Anita; Grozdanić, Vedrana; Hrnjak-Murgić, Zlata; Effect of Modified Nanofillers on Fire Retarded HDPE/Wood Composites. // *Journal of composite materials*. 48 (2014) 30; 3771-3783 (članak, znanstveni).
7. Penović, Tomislav; Sander, Aleksandra; Grozdanić, Vedrana; Spray drying of aqueous solutions of inorganic and organic materials. // *Particulate science and technology*. 31 (2013) , 5; 458-465 (članak, znanstveni).

Znanstveni radovi u drugim časopisima

1. Mićin, Saša; Martinez, Sanja; Malinović, Borislav; Grozdanić, Vedrana; Morphological and Crystallographic Characteristics of Electrochemically Deposited Ternary Alloy Zinc-Nickel-Cobalt. // Journal of Chemical Technology and Metallurgy. 51 (2016) 5; 556-562 (članak, znanstveni).
2. Mićin, Saša; Martinez, Sanja; Malinović, Borislav; Grozdanić, Vedrana; Janković, Zoran; Korozione karakteristike trojne legure ZnNiCo elektrohemijski istaložene korištenjem različitih anoda. // Zaštita materijala. 56 (2015) 191-198 (članak, znanstveni).
3. Martinez, Sanja; Grozdanić, Vedrana; Ivanković, Antonio; SEM/EDS analysis of corrosion products from the interior of a crude oil pipeline. // Zaštita Materijala, Materials Protection. Volume LIII (2012) No. 3; 191-194 (članak, znanstveni).

Znanstveni radovi u zbornicima skupova s međunar.rec.

1. Stanić, Davor; Grozdanić, Vedrana; Brnardić, Ivan; Holjevac Grgurić, Tamara; Unkić, Faruk; Smoljan, Božo; Nanocomposites based on AlSi9Cu3(Fe) alloy and carbon nanotubes, preparation and properties // 15th international foundry men conference : Innovation - The foundation of competitive casting production : book of abstracts : proceedings book with papers in extenso included on CD-ROM / Dolić, Natalija ; Zovko Brodarac, Zdenka (ur.). Sisak: University of Zagreb, Faculty of Metallurgy, 2016. 178-185 (predavanje, međunarodna recenzija, objavljeni rad, znanstveni).
2. Ivanković, Antonio; Grozdanić, Vedrana; Mandić, Vilko; Šipušić, Juraj; Martinez, Sanja; Internal corrosion root cause analysis by multiple-technique characterization of sludge obtained from crude oil pipeline // Eurocorr 2012 proceedings European Federation of Corrosion , 2012. (poster, međunarodna recenzija, objavljeni rad, znanstveni).
3. Ivanković, Antonio; Grozdanić, Vedrana; Martinez, Sanja; SEM-EDS analiza korozijskih naslaga unutarnje strane naftovoda // XIV YUCORR ; International conference ; Exchanging experiences in the fields of corrosion, materials and environmental protection / Prof. dr Miomir Pavlović, dr. Vladimir Panić (ur.). Beograd : Udruženje inženjera Srbije za korziju i zaštitu materijala (UISKOZAM) 2012. 114-120 (predavanje, međunarodna recenzija, objavljeni rad, znanstveni).

Sažeci u zbornicima skupova

1. Brnardić, Ivan; Špada, Vedrana; Stanić, Davor; Holjevac Grgurić, Tamara: Characterization of nanocomposites based on Al-alloy and multiwall carbon nanotubes prepared by industrial High Pressure Die Casting method // Abstract book MultiComp Aveiro Spring Meeting 2019., 2019. 75-75 (poster, međunarodna recenzija, sažetak, znanstveni)
2. Holjevac Grguric, Tamara; Govorčin Bajsić, Emi; Persić, Ana; Grozdanić, Vedrana; Mijović, Budimir; Zdraveva, Emilija; Brnardić, Ivan; The influence of different content of CNT on the thermal properties of PCL // COST CA15107. (poster, sažetak, znanstveni).
3. Stanić, Davor; Grozdanić, Vedrana; Brnardić, Ivan; Holjevac Grgurić, Tamara; Unkić, Faruk; Smoljan, Božo; Nanocomposites based on AlSi9Cu3(Fe) alloy and carbon nanotubes, preparation and properties // 15th International Foundrymen Conference / Dolić, Natalija ; Zovko Brodoarac, Zdenka (ur.). Sisak: Metalurški fakultet, 2016. 178-185 (predavanje, međunarodna recenzija, sažetak, znanstveni).
4. Holjevac Grgurić, Tamara; Radoš, Martina; Unkić, Faruk; Grozdanić, Vedrana; Brnardić, Ivan; Characterization and Thermal Stability of Bentonites // POLYCHAR 20 World Forum on Advanced Materials / Rogošić, Marko, Macan, Jelena (ur.). Zagreb: FKIT, 2012. 1-1 (poster, sažetak, znanstveni).
5. Ivanković, Antonio; Grozdanić, Vedrana; Mandić Vilko; Investigating internal corrosion of liquid hydrocarbon pipeline by various techniques // IX. susret mladih kemijskih inženjera, knjiga sažetaka / Martinez, Sanja (ur.). Zagreb, Hrvatska: Hrvatsko društvo kemijskih inženjera i tehnologa, 2012. 137 (poster, domaća recenzija, sažetak, znanstveni).
6. Maretić, Mauro; Grozdanić, Vedrana; Mandić, Davor; Analiza difuzijskog sloja između bezstrujno niklane prevlake i podloge od nehrđajućeg čelika techniques // IX. susret mladih kemijskih inženjera, knjiga sažetaka / Zagreb, Hrvatska: Hrvatsko društvo kemijskih inženjera i tehnologa, 2012. (poster, domaća recenzija, sažetak, znanstveni).
7. Maretić, Mauro; Grozdanić, Vedrana; Mandić, Davor; Analyses of distribution of diffusion layer between electroless nickel coating and stainless steel substrate //

Croatian Microscopy Symposium, November (2012) 16-17, Pula, Croatia. Book of Abstracts, 90 (poster, sažetak, stručni).

8. Rajnovic, Dragan; Erić, Olivera; Grozdanić, Vedrana; Balos, Sebastian; Sidjanin, Lepasava; The SEM study of crack nucleation and propagation in alloyed ADI materials // The 15th European Microscopy Congress Manchester Central, United Kingdom, 16th - 21st September 2012 (poster, međunarodna recenzija, sažetak, znanstveni).
9. Zubin, Tea; Grozdanić, Vedrana; Analysis on pigment, frescoes and mortars by electron and light microscopy // 10th Multinational Congress on Microscopy Proceedings / Societa Italiana Scienze Microscopiche (ur.). 2011. 701-702 (poster, sažetak, stručni).
10. Grozdanić V., Kaučić V; Sinteza i karakterizacija ZSM-5 i Beta zeolita modificiranih dodatkom Fe<sup>3+</sup>, Ti<sup>4+</sup>, Cu<sup>2+</sup> i Mn<sup>2+</sup> iona // 19 hrvatski skup kemičara i kemijskih inženjera, 2005. Opatija (poster, sažetak).

#### Diplomski rad

1. Grozdanić, Vedrana; Sinteza i ispitivanje utjecaja značajki katalizatora na djelotvornost procesa katalitičkog krekiranja plinskih ulja / diplomski rad. Zagreb: Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, 27.06. 2006, 81 str. Voditelj: Sertić-Bionda, Katica.