

# Koroziska svojstva slojeva aluminijске legure dobivene postupkom aditivne proizvodnje električnim lukom i žicom (WAAM)

---

**Tonković, Hrvoje**

**Undergraduate thesis / Završni rad**

**2022**

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

*Permanent link / Trajna poveznica:* <https://urn.nsk.hr/um:nbn:hr:235:286866>

*Rights / Prava:* [Attribution-NonCommercial 4.0 International / Imenovanje-Nekomerčijalno 4.0 međunarodna](#)

*Download date / Datum preuzimanja:* **2024-05-23**

*Repository / Repozitorij:*

[Repository of Faculty of Mechanical Engineering and Naval Architecture University of Zagreb](#)



SVEUČILIŠTE U ZAGREBU  
FAKULTET STROJARSTVA I BRODOGRADNJE

# ZAVRŠNI RAD

Hrvoje Tonković

Zagreb, 2022.

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU  
FAKULTET STROJARSTVA I BRODOGRADNJE

# ZAVRŠNI RAD

Mentori:

Doc. dr. sc. Vinko Šimunović, dipl. ing.

Student:

Hrvoje Tonković

Zagreb, 2022.

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

Zahvaljujem se mentoru, doc.dr.sc. Vinku Šimunoviću na pomoći koju mi je pružio tijekom izrade ovog rada. Također zahvaljujem se asistentu, dr. sc. Marinu Kurteli na pomoći pri provedbi eksperimentalnog dijela rada.

Zahvaljujem se svojoj obitelji na podršci tijekom studiranja.

Hrvoje Tonković



SVEUČILIŠTE U ZAGREBU  
FAKULTET STROJARSTVA I BRODOGRADNJE

Središnje povjerenstvo za završne i diplomske ispite



Povjerenstvo za završne i diplomske ispite studija strojarstva za smjerove:  
proizvodno inženjerstvo, računalno inženjerstvo, industrijsko inženjerstvo i menadžment, inženjerstvo  
materijala i mehatronika i robotika

Sveučilište u Zagrebu Fakultet strojarstva i brodogradnje	
Datum	Prilog
Klasa: 602 - 04 / 22 - 6 / 1	
Ur.broj: 15 - 1703 - 22 -	

## ZAVRŠNI ZADATAK

Student:

Hrvoje Tonković

JMBAG: 0035212541

Naslov rada na  
hrvatskom jeziku:

**Korozijska svojstva slojeva aluminijске legure dobivene postupkom  
aditivne proizvodnje električnim lukom i žicom (WAAM)**

Naslov rada na  
engleskom jeziku:

**Corrosion properties of aluminium alloy layers obtained by wire and arc  
additive manufacturing (WAAM)**

Opis zadatka:

U radu je potrebno obraditi podjelu i svojstva aluminijskih legura, s detaljnim osvrtom na njihovu koroziju postojanost i pojavnje korozione oblike. Posebno se osvrnuti na aluminijiske legure iz serije 5xxx i njihove specifičnosti, kada je posrijedi njihova otpornost na koroziju i utjecaj postupka aditivne proizvodnje električnim lukom i žicom (WAAM). Ukratko obraditi tehnologiju izrade proizvoda taloženjem materijala sloj na sloj, te istaknuti prednosti i nedostatke u odnosu na klasične postupke izrade.

U eksperimentalnom dijelu rada potrebno je provesti komparativna elektrokemijska korozionska ispitivanja na osnovnom materijalu od aluminijiske legure iz serije 5xxx i na uzorcima izrađenim WAAM postupkom. Rezultate analizirati i usporediti te izvesti zaključke.

U radu je potrebno navesti korištenu literaturu i eventualno dobivenu pomoć.

Zadatak zadan:

30. 11. 2021.

Zadatak zadao:

Doc. dr. sc. Vinko Šimunović

Datum predaje rada:

1. rok: 24. 2. 2022.  
2. rok (izvanredni): 6. 7. 2022.  
3. rok: 22. 9. 2022.

Predviđeni datumi obrane:

1. rok: 28. 2. – 4. 3. 2022.  
2. rok (izvanredni): 8. 7. 2022.  
3. rok: 26. 9. – 30. 9. 2022.

Predsjednik Povjerenstva:

Prof. dr. sc. Branko Bauer

## SADRŽAJ

SADRŽAJ .....	I
POPIS SLIKA .....	III
POPIS TABLICA.....	V
POPIS OZNAKA .....	VI
SAŽETAK .....	VII
SUMMARY .....	VIII
1. UVOD .....	1
2. ADITIVNA PROIZVODNJA .....	2
2.1. Aditivne tehnike proizvodnje zavarivanjem slojeva materijala u prahu (Powder Bed Additive Manufacturing).....	2
2.2. Aditivna proizvodnja električnim lukom i žicom (Wire Arc Additive Manufacturing).5	5
2.3. Usporedba Powder Bed i WAAM tehnologija aditivne proizvodnje .....	8
2.4. Prednosti i nedostaci aditivne proizvodnje električnim lukom i žicom.....	9
3. KOROZIJA.....	10
4. KOROZIJA PREMA MEHANIZMU PROCESA .....	13
4.1. Kemijska korozija .....	13
4.2. Elektrokemijska korozija .....	14
5. KOROZIJA PREMA GEOMETRIJSKOM OBLIKU RAZARANJA.....	15
5.1. Opća korozija .....	15
5.2. Lokalna korozija .....	16
5.2.1. Rupičasta korozija.....	16
5.2.2. Potpovršinska korozija .....	17
5.2.3. Napetosna korozija.....	17
5.2.4. Galvanska korozija.....	18
5.2.5. Korozija u procijepu.....	19
5.3. Lokalna korozija .....	21
6. ALUMIJSKE LEGURE .....	22
6.1. Podjela i označavanje aluminijskih legura .....	22
6.2. Utjecaj najčešćih legirnih elemenata na aluminijске legure .....	24
6.3. Svojstva gnječenih aluminijskih legura .....	25
6.4. Svojstva lijevanih aluminijskih legura.....	27
6.5. Utjecaj legirnih elemenata na koroziju otpornost aluminijskih legura.....	28
6.6. Utjecaj aditivne proizvodnje električnim lukom i žicom na koroziju otpornost aluminijске legure serije 5XXX .....	30
7. EKSPERIMENTALNI DIO .....	36
7.1. Izrada osnovnog uzorka .....	36
7.2. Priprema uzorka za provedbu ispitivanja .....	38
7.3. Analiza kemijskog sastava .....	39
7.4. Elektrokemijska ispitivanja .....	41

---

7.4.1.	Potencijal otvorenog strujnog kruga Eok .....	44
7.4.2.	Tafelova ekstrapolacija .....	45
7.4.3.	Ciklička polarizacija .....	47
7.4.4.	Površina uzoraka prije i nakon elektrokemijskih ispitivanja.....	48
8.	ANALIZA REZULTATA .....	55
9.	ZAKLJUČAK .....	56
	LITERATURA .....	57
	PRILOZI .....	60

## POPIS SLIKA

Slika 1.	Aditivna proizvodnja taljenjem laserom.....	3
Slika 2.	Aditivna proizvodnja taljenjem elektronskim snopom .....	4
Slika 3.	Aditivna proizvodnja ubrizgavanjem veziva .....	4
Slika 4.	Aditivna proizvodnja TIG postupkom .....	5
Slika 5.	MIG postupak aditivne proizvodnje.....	6
Slika 6.	Faze Cold Metal Transfer postupka .....	6
Slika 7.	Aditivna proizvodnja taljenjem žice laserom .....	7
Slika 8.	Aditivna proizvodnja plazmom.....	8
Slika 9.	Usporedba aditivne (WAAM) i tradicionalne proizvodnje .....	10
Slika 10.	Troškovi korozije u svijetu 2013. godine .....	11
Slika 11.	Potonuće tankera Erika uslijed oslabljenja trupa korozijom .....	12
Slika 12.	Kemijska korozija metala (oksidacija) .....	13
Slika 13.	Shematski prikaz elektrokemijske korozije .....	15
Slika 14.	Opća korozija stupa za vez broda.....	15
Slika 15.	Rupičasta korozija aluminija .....	16
Slika 16.	Eksfoliacijska korozija aluminija .....	17
Slika 17.	Napetosna korozija aluminija .....	18
Slika 18.	Galvanska korozija aluminija i čelika .....	19
Slika 19.	Mehanizam nastajanja korozije u procijepu .....	20
Slika 20.	Korozija aluminija u procijepu .....	20
Slika 21.	Interkristalna korozija aluminija .....	21
Slika 22.	Prikaz pokusa: a) 3D CAD model uzorka, b) uzorak legure dobiven aditivnom proizvodnjom taljenja materijala u obliku žice .....	31
Slika 23.	Ciklične polarizacijske krivulje različitim zona nanesene legure 5083 .....	31
Slika 24.	Polarizacijske krivulje površina paralelnih s y-z i x-z ravninama .....	33
Slika 25.	Polarizacijske krivulje površina paralelnih s y-z i x-z ravninama na različitim udaljenostima od granice podložne i nanesene legure .....	33
Slika 26.	Snimke elektronskog mikroskopa korozije u različitim zonama uzorka: a) podloga, b) granica podložne i nanesene legure, c) granice među slojevima nanesene legure, d) unutar slojeva nanesene legure.....	34
Slika 27.	Mikroografi poprečnih presjeka nanesene legure nakon koroziskog ispitivanja....	35
Slika 28.	Robotska stanica Almega OTC AX V6.....	37
Slika 29.	Izrađeni nataloženi uzorak .....	38
Slika 30.	WAAM uzorci pripremljene površine za ispitivanje .....	38
Slika 31.	Prikaz XRF analizatora za ispitivanje kemijskog sastava .....	39
Slika 32.	Potenciostat/galvanostat VersaSTAT 3 .....	41
Slika 33.	Prikaz elektrokemijske ćelije .....	42
Slika 34.	Uzorci pripremljeni za elektrokemijska ispitivanja .....	43
Slika 35.	Usporedni rezultati mjerenja vrijednosti potencijala otvorenog strujnog kruga....	45
Slika 36.	Usporedni rezultati Tafelovih dijagrama uzorka.....	46
Slika 37.	Krivulje cikličke polarizacije uzorka.....	48
Slika 38.	Uzorak legure 5083 prije ispitivanja .....	49
Slika 39.	Uzorak legure nakon Tafel polarizacije .....	49
Slika 40.	Uzorak 5083 nakon cikličke polarizacije .....	50
Slika 41.	Uzorak WAAM 1 prije ispitivanja .....	50

Slika 42.	Uzorak WAAM 1 nakon Tafel polarizacije.....	51
Slika 43.	Uzorak WAAM 1 nakon cikličke polarizacije.....	51
Slika 44.	Uzorak WAAM 2 prije ispitivanja .....	52
Slika 45.	Uzorak WAAM 2 nakon Tafel polarizacije.....	52
Slika 46.	Uzorak WAAM 2 nakon cikličke polarizacije.....	53
Slika 47.	Uzorak WAAM 3 prije ispitivanja .....	53
Slika 48.	Uzorak WAAM 3 nakon Tafel polarizacije.....	54
Slika 49.	Uzorak WAAM 3 nakon cikličke polarizacije.....	54
Slika 50.	Usporedba površine uzorka nakon cikličke polarizacije: a) legura 5083, b) WAAM uzorak1, c) WAAM uzorak 2, d) WAAM uzorak 3 .....	55

**POPIS TABLICA**

Tablica 1. Usporedba Powder Based i WAAM tehnologija aditivne proizvodnje .....	8
Tablica 2. Oznake serija gnječenih aluminijskih legura .....	23
Tablica 3. Oznake serija lijevanih aluminijskih legura .....	23
Tablica 4. Utjecaj najčešćih legirnih elemenata na aluminijске legure .....	24
Tablica 5. Orientacijski kemijski sastav čistog metala zavara uporabom AlMg5 žice .....	37
Tablica 6. Usporedba udjela kemijskih elemenata u uzorcima .....	40
Tablica 7. Veličine ispitivanih površina .....	42
Tablica 8. Rezultati mjerjenja potencijala otvorenog strujnog kruga .....	44
Tablica 9. Ekstrapolirane vrijednosti brzine korozije .....	46
Tablica 10. Očitani rezultati potencijala rupičaste korozije .....	47

## POPIS OZNAKA

Oznaka	Jedinica	Opis
Ag/AgCl		Elektroda srebro/srebrov klorid
Al		Aluminij
Bi		Bizmut
CO		Ugljikov monoksid
CO <sub>2</sub>		Ugljikov dioksid
Cr		Krom
Cr <sub>23</sub> C <sub>6</sub>		Kromov karbid
Cu		Bakar
$E_{pit}$	mV	Potencijal rupičaste korozije
$E_{ok}$	mV	Potencijal otvorenog strujnog kruga
Fe		Željezo
H <sub>2</sub>		Vodik
H <sub>2</sub> O		Voda
I	A	Jakost električne struje
Mg		Magnezij
Mg <sub>2</sub> Si		Magnezijev silicij
Mn		Mangan
NaCl		Natrijev klorid
Nb		Niobij
NbC		Niobijev karbid
Pb		Olovo
pH		Mjera kiselosti, odnosno lužnatosti vodene otopine
Si		Silicij
Ta		Tantal
Tac		Tantalov karbid
Ti		Titan
TiC		Titanov karbid
U	V	Napon
v <sub>kor</sub>	mm/god	Brzina korozije

## **SAŽETAK**

Tema ovog završnog rada je korozija postojanost slojeva aluminijске legure dobivene postupkom aditivne proizvodnje električnim lukom i žicom (WAAM). Rad je podijeljen u dva dijela, prvi teorijski i drugi eksperimentalni.

U teorijskom dijelu opisani su postupci aditivne proizvodnje, te uspoređeni međusobno. Opisane su prednosti i nedostaci postupka aditivne proizvodnje električnim lukom i žicom u odnosu na tradicionalne postupke proizvodnje. Navedeni su i opisani najčešći oblici korozije koji se pojavljuju kod aluminija i njegovih legura. Nadalje, opisana je podjela aluminijskih legura prema načinu proizvodnje i objašnjeno njihovo označavanje. Navedena je podjela aluminijskih legura prema glavnom legirnom elementu, te opisan utjecaj tog legirnog elementa na mehanička svojstva i koroziju otpornost aluminijске legure. Na kraju teorijskog dijela opisan je utjecaj postupka aditivne proizvodnje električnim lukom i žicom na koroziju otpornost aluminijске legure serije 5XXX.

U eksperimentalnom dijelu, opisana je aditivna proizvodnja uzorka (WAAM), izrada manjih uzoraka na kojima će se provesti ispitivanja, njihova naknadna obrada i priprema. Ukupno su ispitana četiri uzorka, tri odvojena strojnom obradom s uzorka proizvedenog aditivno (WAAM), i jedan uzorak od osnovnog materijala, aluminijске legure 5083. Ispitan je kemijski sastav izrađenih uzoraka, te su provedena elektrokemijska ispitivanja. Rezultati su analizirani i uspoređeni.

Ključne riječi: aluminij, WAAM, korozija,

## SUMMARY

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

The theoretical part describes the processes of additive manufacturing and compares them. The advantages and disadvantages of the wire arc additive manufacturing relation to traditional manufacturing processes are described. The most common forms of corrosion that occur in aluminum and its alloys are listed and described. Furthermore, the division of aluminum alloys according to the method of manufacturing is described and their numeration is explained. The division of aluminum alloys according to their main alloying element is given, and the influence of the main alloying element on the mechanical properties and corrosion resistance of aluminum alloy is described. At the end of the theoretical part, the influence of the wire arc additive manufacturing on the corrosion resistance of aluminum alloy series 5XXX is described.

In the experimental part, wire arc additive manufacturing (WAAM) of the sample, production of smaller samples on which tests will be performed, their post-processing and preparation are described. A total of four samples were tested, three separated by machining from a sample manufactured additively (WAAM), and one sample of base material, aluminum alloy 5083. The chemical composition of the samples was tested, and electrochemical tests were performed. The results were analyzed and compared.

Key words: aluminum, WAAM, corrosion

## 1. UVOD

Prije industrijske revolucije proizvode su obično izrađivali vješti obrtnici i često su bili prilagođeni zahtjevima pojedinca. Iako je ovaj pristup osiguravao visoku kvalitetu proizvoda nije mogao opstati pod rastućim zahtjevima društva. Potreba za masovnom proizvodnjom potakla je izum prvih alatnih strojeva. Razvojem novih tehnologija i automatizacijom današnji su alatni strojevi radikalno poboljšani, ali proizvodnja strojnom obradom i ostale konvencionalne metode proizvodnje i dalje imaju svoje nedostatke. Mogućnost čišćeg okoliša, smanjenih troškova proizvodnje i poboljšano korištenje materijala dovelo je do ideje o aditivnoj proizvodnji.[1]

Aditivna proizvodnja, za razliku od konvencionalnih proizvodnih metoda kojima se, većinom, izradak dobija uklanjanjem materijala, stvara konačni oblik proizvoda dodavanjem materijala. Aditivna proizvodnja ima sposobnost učinkovitog korištenja sirovina i proizvodnje minimalnog otpada pri postizanju zadovoljavajuće geometrijske točnosti. Korištenjem aditivne proizvodnje, model se može izravno transformirati u gotov proizvod bez upotrebe naprava za učvršćivanje i alata za rezanje. Ovime se otvara mogućnost proizvodnje dijelova sa složenom geometrijom, koju je teško dobiti uklanjanjem materijala. Dolazi i do rasta fleksibilnosti proizvodnje, jer proizvodi mogu biti izrađeni gdje i kada su potrebni. Aditivnom proizvodnjom se mogu izrađivati komponente od niza materijala, kao što su: čelik, plastika, titan, aluminij i njihove legure.[2]

## 2. ADITIVNA PROIZVODNJA

Aditivna proizvodnja je metoda izrade slaganjem rastaljenih slojeva materijala, umjesto uklanjanjem materijala, kao što je slučaj s konvencionalnim strojnim obradama. Svaki sloj se nanosi na putanju određenu putem 3D CAD (Computer Aided Design) programa, onoliko puta koliko je potrebno da se dobije točno definirana geometrija izradka.

Aditivne tehnike proizvodnje se mogu klasificirati prema načinu stvaranja izradka [2]:

- Aditivna proizvodnja zavarivanjem slojeva materijala u prahu
- Aditivna proizvodnja taljenjem materijala u obliku žice.

### 2.1. Aditivne tehnike proizvodnje zavarivanjem slojeva materijala u prahu (**Powder Bed Additive Manufacturing**)

Aditivne tehnike proizvodnje zavarivanja materijala u prahu se temelje na osnovnom principu dodavanja materijala. Najčešće korištene tehnike taljenja čestica praha su [2]:

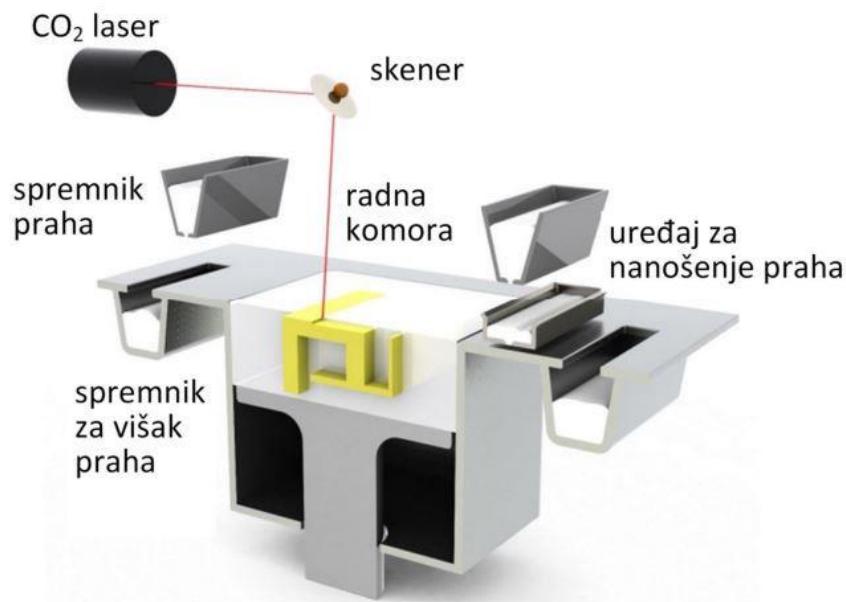
- taljenje laserom
- taljenje elektronskim snopom.

Također se koristi i tehnika spajanja čestica praška mlazom veziva (Binder jetting).

Svi procesi uključuju širenje praškastog materijala preko prethodnih slojeva. Postoje različiti mehanizmi koji to omogućavaju, uključujući valjak ili oštricu. Spremnik osigurava opskrbu svježim materijalom. [2]

#### Taljenje laserom

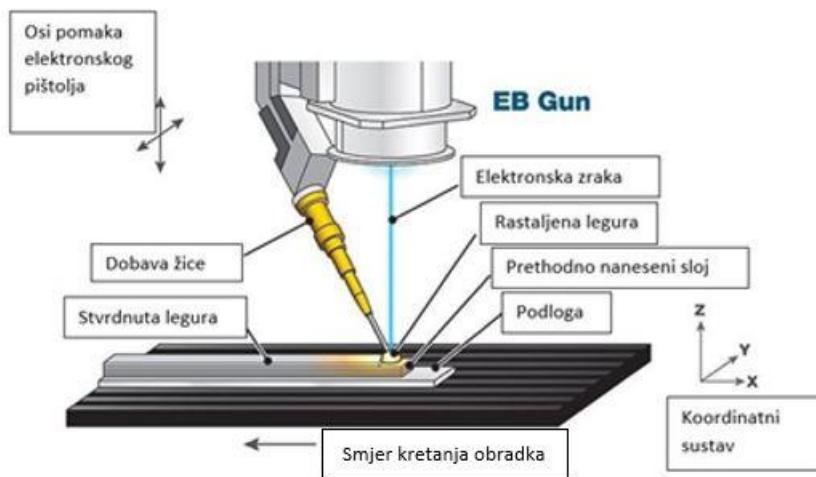
Postupak aditivne proizvodnje taljenjem laserom prikazuje slika 1. Stroj za taljenje laserom ima komoru napunjenu metalnim prahom. Metalni prah se zatim širi po podlozi u vrlo tankim slojevima pomoću oštrice za premazivanje. Laser velike snage zatim prolazi po podlozi u željenoj putanji i topi čestice praha, što rezultira njihovim spajanjem. Zatim, platforma na kojoj se tali prah se spušta za debljinu jednog sloja praha, a oštrice za premazivanje šire po površini novi sloj istog. Postupak se ponavlja dok se ne dobije gotov dio. Na molekularnoj razini, prah se zajedno topi, što rezultira homogenim dijelom. Najčešće se koriste čisti materijali, kao titan, međutim, ponekad se koriste i legure. Površinska obrada sinteriranih dijelova je hrapava i, ovisno o zahtjevima, može biti potrebna naknadna obrada. [3]



**Slika 1. Aditivna proizvodnja taljenjem laserom[4]**

### Taljenje elektronskim snopom

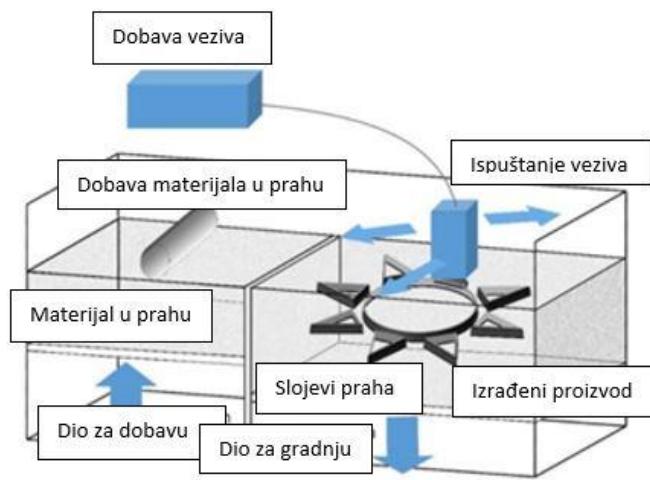
Taljenje elektronskim snopom je aditivni proizvodni proces u kojem se metal u prahu topi visokoenergetskim snopom elektrona. Elektronska zraka tali sloj po sloj metala u prahu kako bi se dobila geometrija koja odgovara CAD modelu. Proizvodnja se zbog zaštite od oksidacije koja može ugroziti visoko reaktivne materijale odvija u vakuumskoj komori. Postupak proizvodnje taljenjem elektronskim snopom prikazan je slikom 2. Taljenje elektronskim snopom slično je taljenju laserom, u oba postupka konačan proizvod nastaje zavarivanjem čestica praha. [3]



**Slika 2. Aditivna proizvodnja taljenjem elektronskim snopom[5]**

### Binder jetting

U procesu aditivne proizvodnje ubrizgavanjem veziva, složeni proizvodi se izrađuju od različitih materijala selektivnim ubrizgavanjem tekućeg veziva u sloj praha. Nakon postavljenog sloja praha uređaj za ubrizgavanje veziva prolazi po površini u željenoj putanji, ispuštajući vezivo. Zatim se nanosi novi sloj praha i postupak se ponavlja koliko je puta potrebno, kako prikazuje slika 3. Metalne materijale je nakon izrade potrebno sinterirati u pećima, kako bi se otopilo vezivo, povećala gustoća i poboljšala čvrstoća. [3]



Slika 3. Aditivna proizvodnja ubrizgavanjem veziva[3]

## 2.2 Aditivna proizvodnja električnim lukom i žicom (Wire Arc Additive Manufacturing)

Aditivna proizvodnja električnim lukom i žicom (WAAM) je proizvodna tehnika koja može izraditi gotove proizvode slaganjem slojeva rastaljenog materijala. Materijal u obliku žice se kontroliranom brzinom dovodi do izvora topline gdje dolazi do taljenja te se materijal polaže na podlogu ili prethodno naneseni sloj. [6]

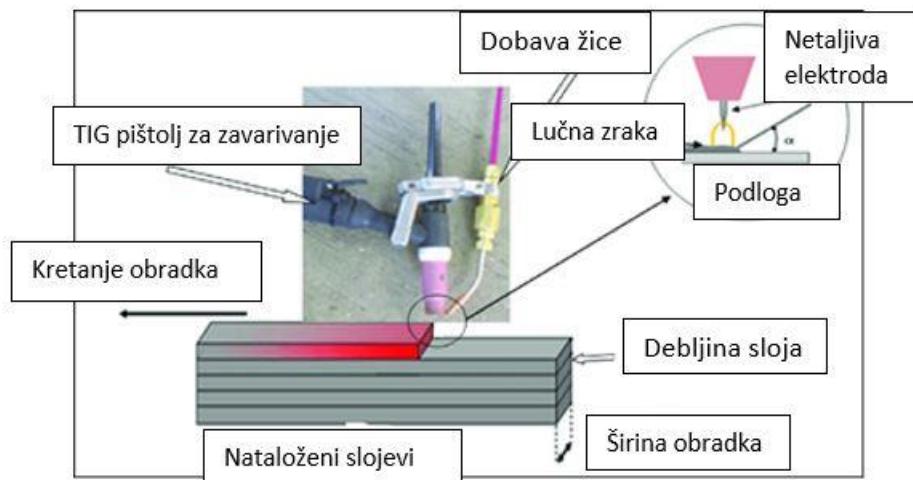
Procesi izrade aditivne proizvodnje električnim lukom i žicom dijele se na [6]:

- TIG postupak (elektrolučno zavarivanje metaljivom elektrodom u zaštiti inertnog plina)
- MIG postupak (elektrolučno zavarivanje taljivom žicom u zaštiti inertnog plina)

- CMT postupak (Cold metal transfer)
- taljenje žice laserom
- taljenje žice plazmom

### TIG postupak

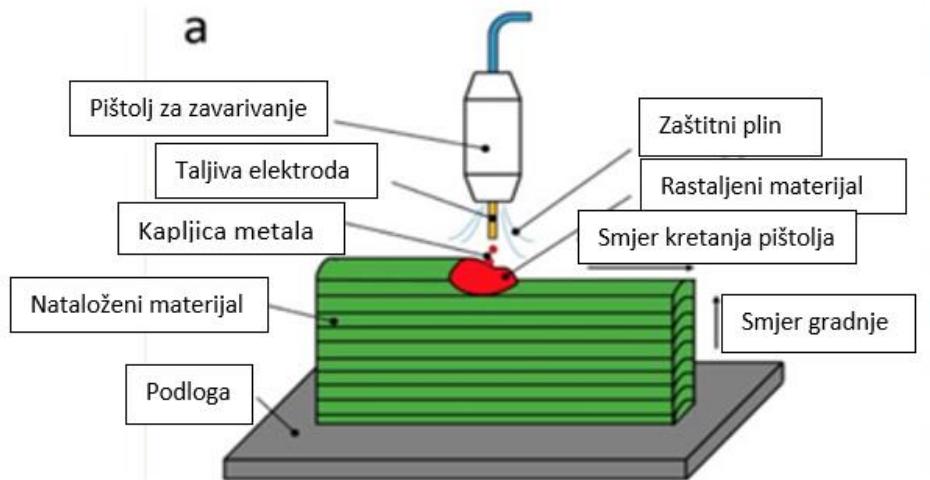
TIG (Tungsten Inert Gas) postupak aditivne proizvodnje je proces, prikazan na slici 4, u kojem se netaljiva elektroda od volframa koristi za stvaranje električnog luka koja tali dodatni materijal u zaštitnoj atmosferi inertnog plina. Koristi se za spajanje raznih materijala uključujući čelik, na bazi nikla, titana i legura aluminija. To je osjetljiviji proces, najčešće se koristi kada je potrebno dodavanje manje količine materijala. [7]



Slika 4. Aditivna proizvodnja TIG postupkom [8]

### MIG postupak

MIG (Metal Inert Gas) postupak aditivne proizvodnje uspostavlja električni luk između elektrode, koja je materijal u obliku žice, i podloge. Taljenje materijala se odvija u atmosferi inertnog plina (helij ili argon). MIG postupak aditivne proizvodnje je prikazan na slici 5. [7]



**Slika 5. MIG postupak aditivne proizvodnje [9]**

### CMT postupak

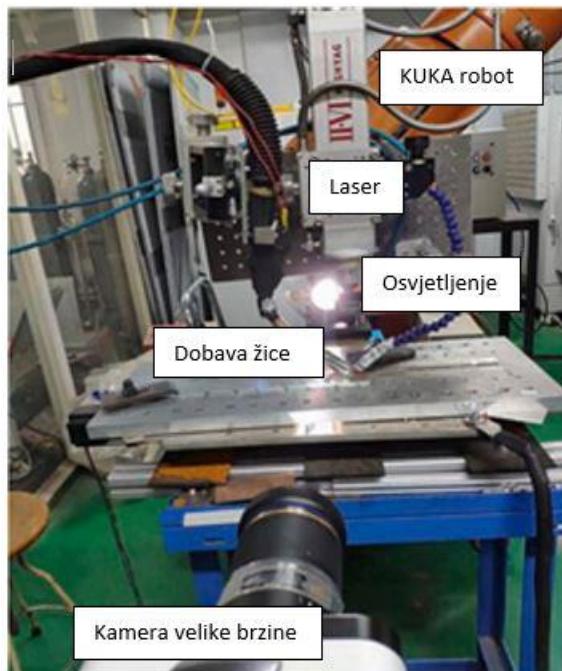
CMT (Cold Metal Transfer) proces, kako prikazuje slika 6, je baziran na kontroli električnog luka odnosno na prekidanju istoga. Rezultat je izmjenjivanje hladno-toplih slijedova. Hladno je relativan izraz, jer predmeti zavarivanja i sve zone zavarivanja ostaju umjereni hladnije za razliku od standardnih postupaka zavarivanja električnim lukom u zaštiti plinova. Kada dodatni materijal dođe do zavara luk se gasi, struja se smanjuje i žica se povlači što rezultira odvajanjem kapljice. Reducirani unos topline donosi prednosti, kao što su: veća kvaliteta zavarenog spoja, manje deformacije i povećana preciznost. [10]



**Slika 6. Faze Cold Metal Transfer postupka [10]**

### Aditivna proizvodnja taljenjem žice laserom

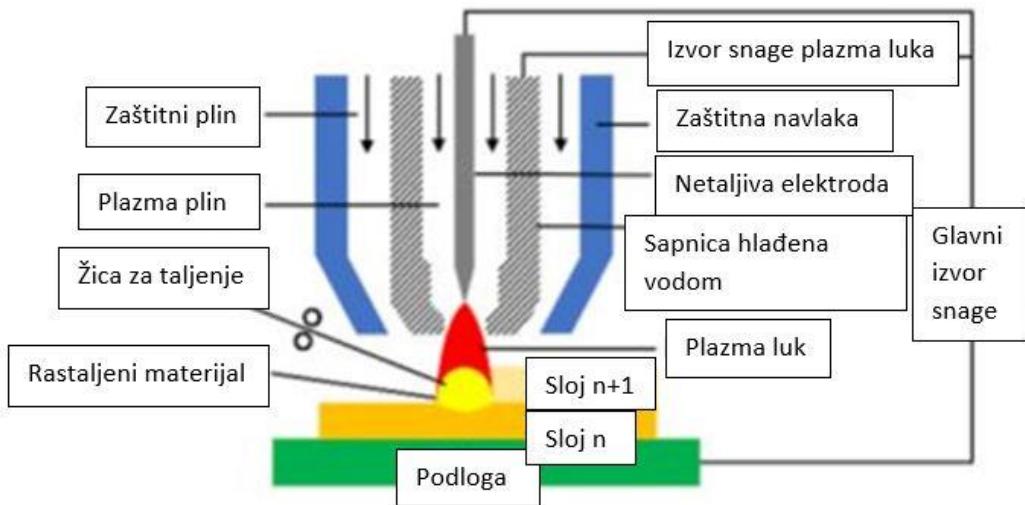
Laserska aditivna proizvodnja je fleksibilan i brz način proizvodnje koji se koristi za proizvode složene geometrije. Ova metoda koristi laser kao izvor topline za taljenje žice, kao što se može vidjeti na slici 7. Korištenje laserske zrake kao izvora topline ima prednosti kao što su: male toplinske deformacije izradka, brza zagrijavanja i hlađenja te mala veličina zrna izradka. [11]



Slika 7. Aditivna proizvodnja taljenjem žice laserom [11]

### Aditivna proizvodnja taljenjem žice plazmom

Kod aditivne proizvodnje taljenja žice plazmom (slika 8), koristi se netaljiva volframova elektroda koja stvara luk s podlogom. Potreban je zaštitni plin. Aditivna proizvodnja plazmomima ima brojne prednosti kao što su: velika brzina oblikovanja, velika gustoća izrađenog dijela i relativno niska cijena. Također, plazma luk ima veću stabilnost i precizniji unos topline od električnog luka. [12]



**Slika 8. Aditivna proizvodnja plazmom[12]**

### 2.3. Usporedba Powder Bed i WAAM tehnologija aditivne proizvodnje

Usporedba Powder Bed i Waam tehnologija aditivne proizvodnje prikazana je tablicom 1.

**Tablica 1. Usporedba Powder Based i WAAM tehnologija aditivne proizvodnje [6]**

Powder Bed tehnologija aditivne proizvodnje	WAAM tehnologija aditivne proizvodnje
Niska stopa taloženja materijala (0,1-0,2 kg/h)	Visoka stopa taloženja materijala (nekoliko kg/h)
Niska iskoristivost materijala (10-60%)	Visoka iskoristivost materijala (90%)
Problemi s kvalitetom i strukturom izrađenog proizvoda	Nema problema s kvalitetom i strukturom izrađenog proizvoda
Visoka cijena izrade proizvoda	Niska cijena izrade proizvoda
Moguća izrada proizvoda vrlo složene geometrije	Moguća izrada proizvoda jednostavne do srednje složene geometrije

## 2.4. Prednosti i nedostaci aditivne proizvodnje električnim lukom i žicom

### Prednosti aditivne proizvodnje električnim lukom i žicom

Najvažnije karakteristike WAAM-a su njegove prednosti u odnosu na ostale konvencionalne proizvodne tehnologije, a prednosti su brojne. Investicijski troškovi i troškovi materijala su niži u usporedbi s drugim tehnologijama proizvodnje. Također, korištenje žice kao sirovine znači da je izbor materijala širok. WAMM ima visoke stope taloženja materijala, relativno kratko vrijeme proizvodnje i gotovo da nema ograničenja u veličini izrađenog proizvoda. Nema potrebe za puno strojne obrade koja znači manje otpada i visoku iskoristivost materijala. Smanjenje otpada, zajedno s manjom potrošnjom energije u proizvodnji znači povoljniji utjecaj na okoliš. Uz WAAM, proizvodi se izrađuju na zahtjev kupca, što znači da nema prekomjerne proizvodnje, nema neprodane gotove robe i povezanih troškova skladištenja. [13]

### Nedostaci aditivne proizvodnje električnim lukom i žicom

Nažalost, još uvijek postoje nedostaci i problemi koji ograničavaju primjenu WAAM tehnologije. Prije svega, WAAM je prikladniji za izradu velikih i manje složenih dijelova, umjesto manjih dijelova složene geometrije. Kod kretanja alata zadanom putanjom dolazi do problema kao što su: prekomjerni nagib položenog materijala (formiranje vrha), ulegnuća materijala (neuspjeha taloženja), šupljine i poroznost u položenom materijalu. Formiranje vrha i ulegnuće materijala se pojavljuje kod križanja slojeva materijala, a poroznost i šupljine kod debelih nanosa materijala. Tipični problemi zavarivanja koji također utječu na proizvode dobivene WAAM tehnologijom su zaostala naprezanja, izobličenja i deformacije. Proizvod se obično izrađuje na jednoj strani osnovne ploče, a zbog velikog unosa topline, taloženi slojevi imaju tendenciju povući temeljnu ploču prema sebi, u smjeru izgradnje. [13]

Slika 9 prikazuje usporedbu aditivne (WAAM) i tradicionalne proizvodnje.

ADITIVNA PROIZVODNJA (WAAM)	TRADICIONALNA PROIZVODNJA
 Kraće vrijeme proizvodnje	 Dulje vrijeme proizvodnje
 Manja potrošnja materijala	 Veća potrošnja materijala
 Veća fleksibilnost proizvodnje	 Manja fleksibilnost proizvodnje
 Jeftinija izrada prototipova	 Skuplja izrada prototipova
 Manji troškovi rada	 Veći troškovi rada

Slika 9. Usporedba aditivne (WAAM) i tradicionalne proizvodnje [14]

### 3. KOROZIJA

Korozija je proces nenamjernog razaranja konstrukcijskih materijala uzrokovan fizikalnim, fizikalno-kemijskim, i biološkim agensima, a dolazi od latinske riječi *corrodere*, što znači nagristi. [15]

Stanovnici industrijaliziranih zemalja žive u društvima koja se temelje na metalu. Koriste se različite vrste čelika u stambenim i poslovnim objektima, mostovima, automobilima, vlakovima, brodovima, te u građevinarstvu. Aluminjuske legure nalaze različite primjene u rasponu od zrakoplovne industrije do konzervirane hrane. Bakar se koristi u vodovodnim cijevima. Krom i nikal, koriste se u proizvodnji nehrđajućih čelik i drugih legura otpornih na koroziju. Osim toga, metali se također koriste u raznim elektroničkim aplikacijama, kao što su računalni diskovi, konektori i prekidači. Metali se čak koriste u ljudskom tijelu, kao zamjena za kuk ili koljeno, kao arterijske proširnice, te kao kirurške ploče, vijci i žice. Metali se također nalaze u kovanicama, nakitu, povijesnim znamenitostima, te u umjetničkim predmetima. [16]

U periodnom sustavu postoji 85 metala. Kakva god bila njihova krajnja uporaba, svi metali imaju tendenciju reagirati sa svojim okruženjem u različitoj mjeri i različitom brzinom.

Tri glavna razloga za proučavanje korozije temelje se na društvenim problemima u pogledu ljudskog života i sigurnosti, troškova korozije i očuvanja materijala.

Korozija je danas jedan od važnih čimbenika svjetske krize materijala i energije te je uzrok znatnih gubitaka u gospodarstvu svake zemlje. Provedene su različite studije o ekonomskom gubitku zbog korozije, u različito vrijeme u raznim industrijaliziranim zemljama, i rezultati su uvijek bili dosljedni. Troškovi korozije iznose 3-5 % bruto nacionalnog proizvoda određene zemlje. Slika 10 prikazuje globalne troškove korozije 2013. godine. [16]



**Slika 10. Troškovi korozije u svijetu 2013. godine. [17]**

Troškovi izazvani korozijom mogu se podijeliti na direktne i indirektne. [15]

Pod direktne troškove izazvane korozijom ubraja se [15]:

- zamjena korodirane opreme
- održavanje
- provođenje zaštite.

Pod indirektne troškove izazvane korozijom ubraja se [15]:

- zaustavljanje proizvodnje/pogona
- gubitak proizvoda (curenje iz tankova i cjevovoda)

- smanjenje stupnja iskoristivosti – efikasnosti
- onečišćenje / kontaminacija proizvoda
- onečišćenje okoliša
- predimenzioniranje konstrukcija.

Pošto su svi metali podložni koroziji u određenim uvjetima, štetu uzrokovanoj korozijom možemo primijetiti gotovo svakodnevno. Najveću štetu trpe transportna vozila, naročito pomorska, cestovna i željeznička infrastruktura, industrijska postrojenja, cjevovodi za prijenos plina i nafte. Iako većina štete od korozije ima samo materijalne posljedice, kroz povijest se pokazalo da one mogu biti katastrofalne, od gubitka ljudskih života do velikog onečišćenja okoliša. Katastrofa uzokovana korozijom, koja je dovela do velikog onečišćenja okoliša je prikazana na slici 11. [16]



**Slika 11. Potonuće tankera Erika uslijed oslabljenja trupa korozijom [18]**

### Klasifikacija korozijskih procesa

Pokretačka sila može biti kemijske, mehaničke, biološke ili druge vrste. U koroziji, pokretačka sila je kemijski afinitet između tvari u materijalu i mediju. Korozija se može klasificirati prema nizu kriterija.

U ovom slučaju korozijski procesi će se klasificirati prema [15]:

1. Mehanizmu procesa
2. Geometrijskom obliku koroziskog razaranja

## 4. KOROZIJA PREMA MEHANIZMU PROCESA

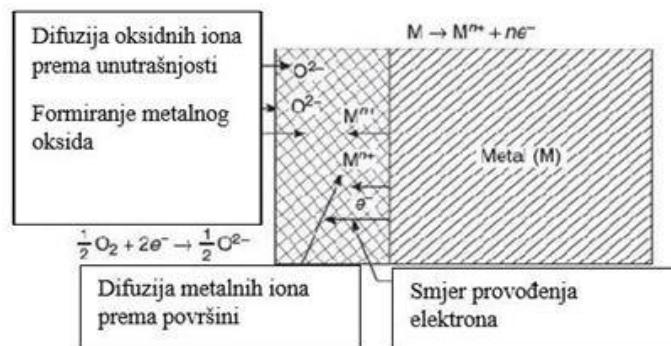
### 4.1. Kemijska korozija

Kemijska korozija je agresivno djelovanje medija na površinu materijala u neelektrolitima, tj. medijima koji ne provode električnu struju. Dolazi do kemijske reakcije atoma metala iz kristalne rešetke s molekulama medija, produkti te kemijske reakcije su najčešće spojevi metala s kisikom i sumporom. Kemijska korozija je najčešća pri radu na visokim temperaturama, kao što je zavarivanje ili toplinska obrada. Metal se spaja s kisikom iz vrućih plinova. Kemijska korozija metala i legura može se pojaviti također, u bezvodnim organskim tvarima, kao što je nafta i njeni derivati. [15,19]

Brzina i tok kemijske korozije ovise o [15]:

- metalu koji korodira (sastav, struktura i tekstura)
- agresivnoj okolini koja ga okružuje (sastav i koncentracija okoline)
- korozionskim produktima (fizikalna i kemijska svojstva produkata korozije)
- fizikalnim uvjetima (temperatura, hrapavost površine, naprezanja i napetosti)
- brzini gibanja okoline

Sredine u kojima se odvija kemijska korozija dijele se prema aktivnosti kisika na oksidirajuće i reducirajuće. Oksidirajuća atmosfera je sredina koja sadrži molekularni kisik ( $O_2$ ), kao što je zrak ili atmosfera koja ima slobodnog kisika. Aktivnost kisika je u tom slučaju vrlo visoka i kontrolira se koncentracijom molekularnog kisika. Mehanizam oksidacije metala je prikazan slikom 12. U reducirajućoj atmosferi aktivnost kisika je vrlo mala i kontrolirana je odnosom  $CO/CO_2$  i  $H_2/H_2O$ . Reducirajuća atmosfera može prouzročiti neke vrste korozije, kao što su sulfidizacija, pougljičavanje. [19]



**Slika 12. Kemijska korozija metala (oksidacija) [20]**

## 4.2. Elektrokemijska korozija

Elektrokemijska korozija metala, shematski prikazana na slici 13, je kemijski reduksijsko-oksidacijski proces ili kraće redoks proces u sustavu metal/elektrolit. Javlja se na metalima i legurama u dodiru s elektrolitima kao što su voda i vodene otopine kiselina, lužina te soli i manifestira se kao električni napon, tj. razlika potencijala između dva metala. Oksidacija je reakcija kojom neka tvar ili skupina tvari (reducens) oslobađa elektrone, pri čemu nastaje druga tvar ili skupina tvari. Redukcija je reakcija kojom neka tvar ili skupina tvari (oksidans) veže elektrone, pri čemu nastaje druga tvar ili skupina tvari. Broj elektrona koji metal mora otpustiti (anodna reakcija) mora biti jednak broju elektrona koji oksidans primi (katodna reakcija). Najveći broj korozijskih procesa spada u elektrokemijsku koroziju.[19]

Uvjeti za odvijanje elektrokemijske korozije su nejednakosti između metala i elektrolita na površini. Nejednakosti su [16,19]:

### 1. Nehomogenosti metala

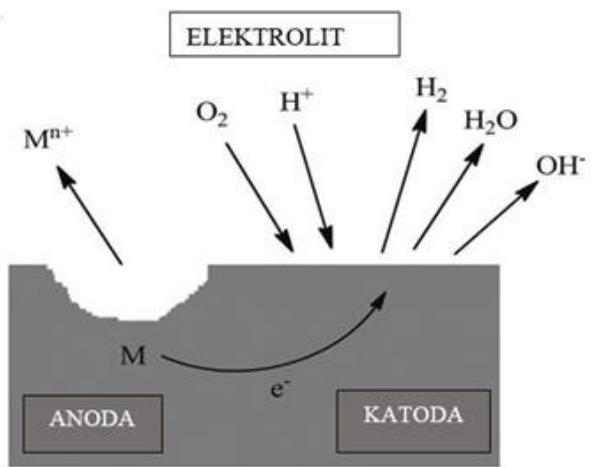
- makro i mikro uključci
- heterogenost legure
- anizotropnost zrna
- nehomogenosti produkata korozije na površini
- zaostala naprezanja.

### 2. Nehomogenosti elektrolita

- različite koncentracije metalnih iona unutar medija
- različite pH vrijednosti unutar medija
- različit sadržaj kisika u mediju
- različite koncentracije neutralnih soli unutar medija.

### 3. Nejednakosti na faznoj granici

- razlika temperature, osvijetljenosti, utjecaj vanjskog izvora struje.



Slika 13. Shematski prikaz elektrokemijske korozije [21]

## 5. KOROZIJA PREMA GEOMETRIJSKOM OBLIKU RAZARANJA

### 5.1. Opća korozija

Opća korozija zahvaća čitavu izloženu površinu metala, kada je čitava površina materijala izložena agresivnoj sredini pod približno jednakim uvjetima, a može biti ravnomjerna ili neravnomjerna. Mikroskopski gledano nije ni ravnomjerna korozija svuda jednako brza, pa obično uzrokuje ohrapavljenje glatke metalne površine. Ipak, takva je korozija u praksi najmanje opasna jer se lako može pratiti i predvidjeti kad valja metalni predmet zamijeniti novim. Opća korozija čitave izložene površine metala može se vidjeti na slici 14. Opasnija je, naravno, neravnomjerna opća korozija. Koroziski produkti koji nastaju su voluminozni. [19]



Slika 14. Opća korozija stupu za vez broda [22]

## 5.2. Lokalna korozija

Lokalna korozija je najčešći oblik elektrokemijske korozije. Može se prepoznati po tome što napada samo neke dijelove izložene površine. Dijeli se na pjegastu, rupičastu, potpovršinsku i kontaktnu. Kontaktna korozija se još dijeli na galvansku i koroziju u procijepu. Najznačajniji uvjeti za nastanak lokalne korozije su: uključci i nakupine na materijalu, stagnacija medija, povišena temperaturna medija, koncentracija kloridnih iona u mediju, itd. [16.,20]

### 5.2.1. Rupičasta korozija

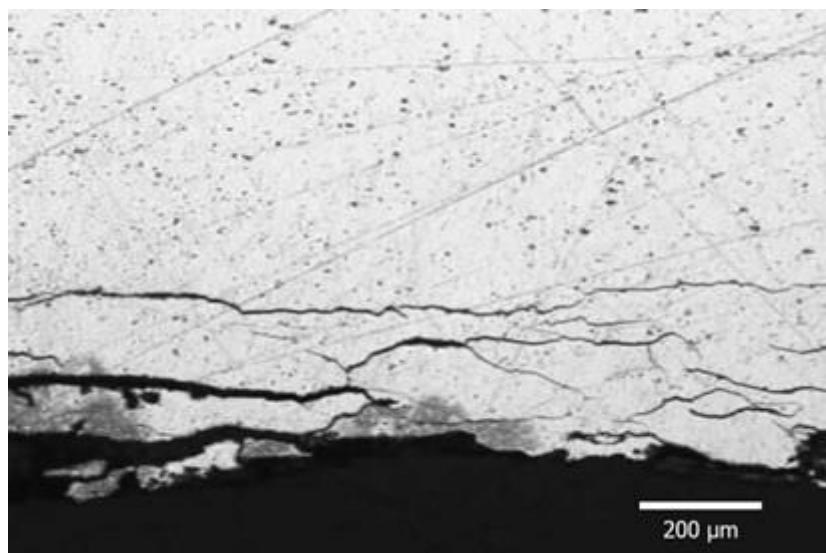
Rupičasta korozija je vrsta lokalne korozije koju karakteriziraju male rupe (jamice) na površini metala, kako je prikazano na slici 15. Obično jamice ne utječu na čvrstoću proizvoda već su samo estetski problem, iako je potrebno imati na umu da ovisno o geometriji i dubini propagacije mogu predstavljati koncentratore naprezanja te tako uzrok loma materijala. Rupičasta korozija se općenito javlja u područjima gdje su prisutne soli, s obzirom da su za nju uglavnom odgovorni halogeni elementi poput kloridnih aniona. Sulfatne soli također mogu u određenoj mjeri uzrokovati rupičastu koroziju, a najgori slučajevi iste uočeni su u prisutnosti alkalnih soli i soli kiselina. Da bi došlo do pojave rupičaste korozije, potencijal legure mora biti iznad potencijala elektrolita (otopine soli). Kloridni ioni uslijed malih dimenzija sličnih onima atoma kisika, zamjenjuju kisik u kristalnoj rešetci oksida te tako uzrokuju razaranje oksidnog filma, odnosno pojednostavljaju difuziju atoma metala u vodu. Sklonost jamičastoj koroziji raste i s povećanjem koncentracije kloridnih aniona (veća električna vodljivost), što uzrokuje povećanje gustoće i dubine jamica na površini aluminija. [23]



Slika 15. Rupičasta korozija aluminija [24]

### 5.2.2. Potpovršinska korozija

Potpovršinska korozija je posebna vrsta lokalne korozije kojoj su podložne aluminijске legure s pravilno raspoređenim unutarnjim ravninama koje su često posljedica valjanja ili ekstrudiranja. Aluminij i njegove legure naročito su podložne vrsti potpovršinske korozije još poznate kao eksfoliacijska korozija (slika 16). Nakon obrade i postizanja pravilnog rasporeda, paralelnog smjeru obrade, javlja se korozija, ali samo u nekim slojevima. Između tih slojeva zahvaćenih korozijom nalaze se i slojevi koji nisu korodirali. Rastom produkata korozije koji imaju puno veći volumen od korodiranog materijala uzrokuje pucanje i odljepljivanje nezahvaćenih slojeva. [19]

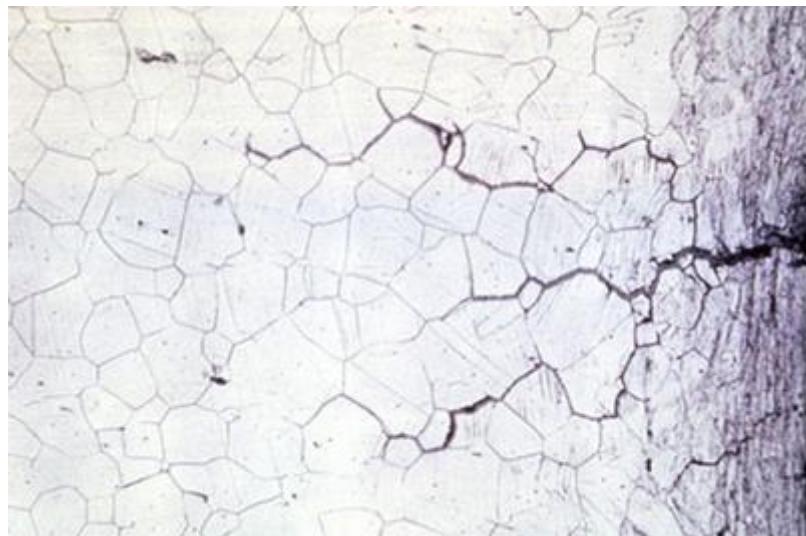


Slika 16. Eksfoliacijska korozija aluminija [24]

### 5.2.3. Napetosna korozija

Napetosna korozija je koroziski mehanizam u kojem kombinacija osjetljivog materijala, prisutnih vlačnih naprezanja i značajki medija dovode do pojave pukotina na materijalu. Slika 17 prikazuje napetosnu koroziju aluminija. Napetosna korozija problematična je za predviđanje jer prije pojave pukotina, a ponekad i samog loma, na konstrukciji nema nikakvih lako uočljivih naznaka po kojima bi mogli naslutiti njeno iniciranje, pa su posljedice koje nastaju zbog ove vrste korozije neočekivane i nerijetko uzrokuju visoke troškove. Posljedica napetosne korozije je krhki lom materijala koji su inače žilavi, u okolišu koji uzrokuje minimalne opće koroziskske pojave. Naprezanja koja dovode do pojave napetosne korozije redovito su mala, uobičajeno ispod granice tečenja, te su vlačna i statična. Mogu biti ili

unutrašnja, te zaostala. Ovaj tip korozije nastupit će najčešće na hladno deformiranim lokalitetima ili u okolini zavarenih spojeva gdje su veća zaostala naprezanja i strukturne promjene. [19]



Slika 17. Napetosna korozija aluminija [24]

#### 5.2.4. Galvanska korozija

Galvanska korozija (bimetalna korozija) pojavljuje se kada su u međusobnom električnom kontaktu u nekom elektrolitu spojeni materijali različitih elektrodnih potencijala (slika 18). Od dva spojena, po kemijskom sastavu i strukturi različita materijala, metal nižeg električnog potencijala, postat će anoda. Prema poziciji u nizu standardnih elektrodnih potencijala, aluminij se nalazi pri samom dnu ljestvice što ga svrstava među najelektronegativnije metale te je zbog toga podložan ovoj vrsti korozije. Intenzitet galvanske korozije ovisit će o iznosu razlike potencijala između metala ili legura, o prirodi okoline u kojoj se nalazi spoj, o polarizaciji metala ili legura, o geometrijskom odnosu metala ili legura koji su u spoju kao dijelovi konstrukcije. Koroziski mehanizmi i kemijske reakcije koje se pri tome odvijaju su vrlo složene. Pojednostavljeni gledano istovremeno se odvijaju dvije osnovne reakcije, oksidacija i redukcija, tj. anodna i katodna reakcija. Uranjanjem metala u otopinu, intenzivnije se odvija anodna reakcija, tj. dolazi do oksidacije manje plemenitog metala. Procesi oksidacije i redukcije traju sve dok se ne izjednače brzine anodnih i katodnih reakcija, tj. dok se ne postigne stanje dinamičke ravnoteže. [19]

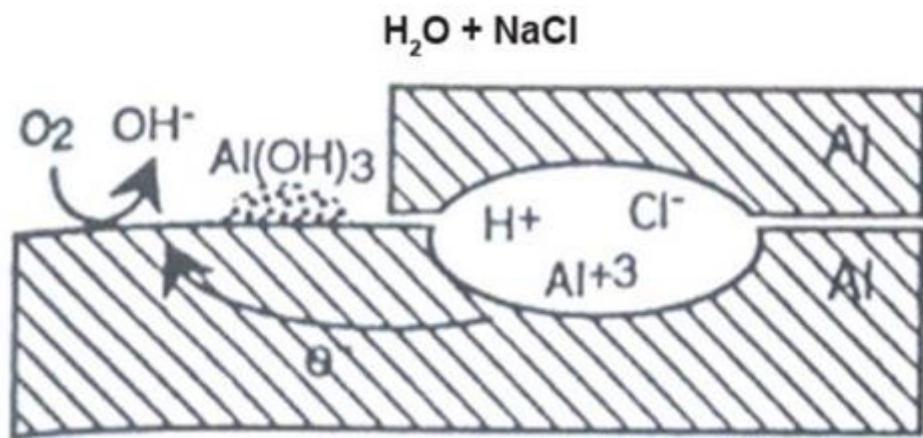


Slika 18. Galvanska korozija aluminija i čelika [24]

### 5.2.5. Korozija u procijepu

Korozija u procijepu, čiji se mehanizam prikazan slikom 19, javlja se u blizini pukotina, procjepa ili razmaka između površina, a može biti inicirana i zadržavanjem (nakupljanjem) koroziskog medija u toj pukotini, makar je okolna površina uglavnom suha. Pojava korozije u procijepu naročito je povezana s oblikovanjem konstrukcije i tehnologijom izrade. Loša konstrukcijsko-tehnološka rješenja najčešći su uzrok ovog koroziskog oblika. U prvoj fazi odvijanja korozije može se pretpostaviti da je sastav elektrolita ujednačenog sastava (homogen). Korozija se odvija polagano i na cijeloj izloženoj površini, unutar i van procjepa. Odvija se uobičajeni anodno–katodni proces. Pod ovim uvjetima generiranje pozitivnih metalnih iona uravnoveženo je elektrostatski sa stvaranjem negativnih hidroksid iona. To dovodi do potrošnje kisika unutar procjepa, a s obzirom da je njegova difuzija u procijep otežana, nastupa pomanjkanje kisika unutar procjepa i dolazi do sprječavanja odvijanja katodnog procesa unutar samog procjepa. S druge strane, dostupnost kisika nije otežana izvan procjepa, pa se katodni proces neometano može odvijati na dijelu metalne površine, tj. izvan procjepa. Stoga dolazi do prostornog razdvajanja lokaliteta odvijanja anodnog i katodnog procesa, anode se smještaju unutar procjepa, a katode izvan njega. To omogućava daljnje neometano odvijanje koroziskog razaranja unutar procjepa. Posljedica je nastanak sviška pozitivnih iona u procijepu što uzrokuje difundiranje negativnih iona iz elektrolita u procjep da bi se potencijalna energija zadržala na minimumu. Dominantan takav negativni ion u vodi je kloridni anion. Unutar procjepa povećava se stoga koncentracija kloridnih iona i hidrolizom dolazi do nastanka koncentrirane kisele kloridne otopine koja je vrlo korozivna i

proces dalje može napredovati. Primjer korozije aluminija u procijepu prikazan je slikom 20. [19]



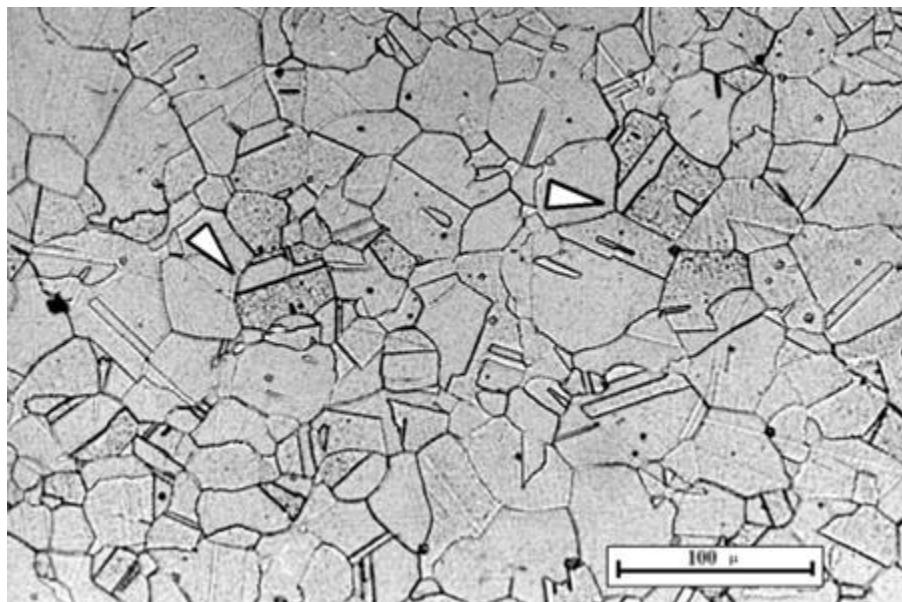
Slika 19. Mehanizam nastajanja korozija u procijepu [25]



Slika 20. Korozija aluminija u procijepu [24]

### 5.3. Interkristalna korozija

Interkristalna korozija jedan je od najopasnijih oblika korozije koji razara materijal po granicama zrna šireći se, najčešće neprimjetno, u dubinu i dovodeći do iznenadnog smanjenja čvrstoće i žilavosti materijala, što ima za konačnu posljedicu lom materijala. Interkristalna korozija je uzrokovana razlikom u elektrokemijskim potencijalima između glavne mase zrna i granica zrna, gdje se nalaze intermetalne faze. Ovaj korozijski fenomen uglavnom se pojavljuje kod legura i povezan je s pojmom senzibilizacije uslijed unosa topline (npr. tijekom toplinske obrade ili zavarivanja) koja dovodi do nastanka različitih precipitata i segregata, poput raznih intermetalnih spojeva ili spojeva metala s nemetalima poput npr. ugljika. Najčešće zahvaća nehrđajuće čelike, legure na bazi nikla i aluminija. Interkristalna korozija aluminija može se vidjeti na slici 20. [19]



Slika 21. Interkristalna korozija aluminija [24]

## 6. ALUMINIJSKE LEGURE

Jedinstvene kombinacije svojstava koje osigurava aluminij i njegove legure čine aluminij jednim od najsvestranijih, najekonomičnijih i najatraktivnijih metalnih materijala za širok raspon namjene. Aluminijske legure su drugi najzastupljeniji konstrukcijski metali, nakon čelika. Mala težina nekih aluminijskih legura, u kombinaciji s visokom čvrstoćom (koja premašuje onu kod konstrukcijskog čelika), omogućuje izgradnju jakih, laganih konstrukcija koje su posebno korisne za svemirska vozila i zrakoplove, kao i sve vrste kopnenih i vodenih vozila.

Aluminij je, također, otporan na vrstu progresivne oksidacije koja uzrokuje hrđanje čelika. Kada je površina aluminija izložena kisiku nastaje vrlo tanki inertni film od aluminijevog oksida koji blokira daljnju oksidaciju. Nastali film se ne ljušti, te nema dalnjeg izlaganja svježe površine oksidaciji. Odgovarajuće legiran i obrađen, aluminij može odoljeti koroziji vode, soli i drugih čimbenika okoliša, te nizu drugih kemijskih i fizikalnih agensa.

Jedno od najbitnijih svojstava aluminija je laka mogućnost dobijanja izradka, gotov svim poznatim postupcima obrade. Aluminij obično pokazuje izvrsnu električnu i toplinsku vodljivost, netoksičnost, te se rutinski se koristi za spremnike hrane i pića. [26]

### 6.1. Podjela i označavanje aluminijskih legura

Aluminijske legure se dijele na dvije glavne kategorije [27]:

- gnječene aluminijske legure
- lijevane aluminijske legure

Razlika između gnječenih i lijevanih aluminijskih legura je u tome što su gnječenje legure obrađene u čvrstom stanju pomoću specifičnih postupaka obrade i alata, a lijevane legure su otopljene u peći i izlivene u kalup. Ova dva proizvodna procesa dat će dvije vrste legura vrlo različitih svojstava. [27]

Gnječene aluminijske legure imaju 4-znamenkasti sustav identifikacije. Prva znamenka (XXXX) označava glavni legirajući element koji je dodan aluminijskoj leguri i često se koristi za opisivanje serije aluminijske legure, tj. serije 1000, serije 2000, serije 3000, do serije 8000. Druga znamenka (xXXX), ako je različita od 0, označava modifikaciju određene legure, treća i četvrta znamenka (xxXX) su proizvoljni brojevi za identifikaciju legure.

Označavanje serija gnječenih aluminijskih legura prikazano je tablicom 2. [27]

**Tablica 2. Oznake serija gnječenih aluminijskih legura [27]**

Serija legure	Glavni legirajući element
1XXX	Minimalno 99% čisti aluminij
2XXX	Bakar
3XXX	Mangan
4XXX	Silicij
5XXX	Magnezij
6XXX	Magnezij i Silicij
7XXX	Cink
8XXX	Ostali elementi

Sustav označavanja lijevanih legura, prikazan tablicom 3, temelji se na 3 znamenke i decimalnoj oznaci (XXX.X). Prva znamenka (Xxx.x) označava glavni legirajući element koji je dodan aluminijskoj leguri. Druga i treća znamenka (xXX.x) su proizvoljni brojevi dani za identifikaciju određene legure u seriji. Broj iza decimalne točke označava je li legura odljevak (.0) ili ingot (.1 ili .2). Prefiks velikog slova označava modifikaciju određene legure. [27]

**Tablica 3. Oznake serija lijevanih aluminijskih legura [27]**

Serija legure	Glavni legirajući element
1XX.X	Minimalno 99% čisti aluminij
2XX.X	Bakar
3XX.X	Silicij plus Bakar i/ili Magnezij
4XX.X	Silicij
5XX.X	Magnezij
6XX.X	Nije u upotrebi
7XX.X	Cink
8XX.X	Kositar
9XX.X	Ostali elementi

## 6.2. Utjecaj najčešćih legirnih elemenata na aluminijске legure

Utjecaj najčešćih legirnih elemenata na aluminijске legure prikazan je tablicom 4.

**Tablica 4. Utjecaj najčešćih legirnih elemenata na aluminijске legure [26,28]**

LEGIRNI ELEMENT	UTJECAJ
Bakar	Poboljšava mehanička svojstva Smanjuje otpornost na koroziju Poboljšava obradivost Poboljšava otpornost na puzanje Otežava zavarivanje Smanjuje duktilnost
Mangan	Povisuje čvrstoću i tvrdoću Dobra otpornost na koroziju Poboljšava otpornost na zamor
Magnezij	Povećanje čvrstoće i tvrdoće Smanjenje duktilnosti Poboljšava otpornost na koroziju Povisuje zavarljivost Dobra pogodnost za površinske obrade
Silicij	Poboljšava sposobnost lijevanja aluminija Smanjuje obradivost (silicij je tvrd element) Smanjuje koeficijent linearne ekspanzije Povećava čvrstoću legura Poboljšava otpornost na abrazivno trošenje
Cink	Poboljšava mehanička svojstva Slaba otpornost na koroziju Povećava sklonost legure napetosnoj koroziji
Kositar	Smanjuje koeficijent trenja legura
Litij	Povisuje modul elastičnosti legure Smanjuje gustoću ( vrlo lagane legure)

### 6.3. Svojstva gnječenih aluminijskih legura

Gnječene aluminijske legure dijele se na [26]:

#### Serija legura 1XXX

Ova serija legura se često naziva serija od čistog aluminija, jer se zahtijeva minimalno 99% aluminija. Aluminij čistoće 99,00% ili više ima primjene u električnoj i kemijskoj industriji. Ove legure karakteriziraju izvrsna otpornost na koroziju, visoka toplinska i električna vodljivost i laka obradivost. Međutim, zbog loših mehaničkih svojstava i niske tvrdoće, često služe kao sirovina za daljnju proizvodnju legura.

#### Serija legura 2XXX

Bakar je glavni legirajući element u ovim serijama aluminijskih legura. Ove legure zahtijevaju toplinsku obradu za postizanje optimalnih svojstava. Nakon toplinske obrade mehanička svojstva ovih legura su slična, a ponekad i premašuju one od niskougljičnih čelika. Ove legure posebno su prikladne za dijelove i strukture koje zahtijevaju povoljne omjere čvrstoće i težine, obično se koriste za izradu kotača kamiona i zrakoplova, dijelova ovjesa kamiona, trupa zrakoplova i obloge krila te za dijelovi koji zahtijevaju dobru čvrstoću na temperaturama do 150 °C.

#### Serija legura 3XXX

Serija 3XXX je legura aluminija i mangana. Ove legure se, općenito, ne obrađuju toplinski, ali imaju oko 20 % veću čvrstoću od legura serije 1xxx. Imaju dobru otpornost na koroziju, dobru formabilnost i prikladne su za korištenje na povišenim temperaturama. Pošto je udio mangana, koji se može dodati aluminiju, ograničen (do oko 1,5 %), mangan se koristi kao glavni element u samo nekoliko legura. Međutim, jedan od njih, legura 3003, naširoko se koristi kao legura za opću namjenu, zbog dobre čvrstoće i visoke formabilnosti.

#### Serija legura 4XXX

Glavni legirajući element u legurama serije 4xxx je silicij, koji se može dodati u količinama do 12 %, te dovesti do značajnog smanjenja temperature tališta, bez izazivanja krhkosti. Zbog toga se legure aluminija i silicija koriste u žicama za zavarivanje i kod lemljenja, gdje je potrebno niže talište od osnovnog metala. Legura 4032 ima nizak koeficijent toplinskog širenja i dobru otpornost na trošenje, te se koristi se kod klipova motora.

### Serija legura 5XXX

Glavni legirajući element u legurama serije 5xxx je magnezij. Može se dodati i mangan.

Rezultat je legura umjerene do visoke čvrstoće koja se može otvrdnuti deformiranjem. Magnezij je znatno učinkovitiji od mangana kod otvrdnula i može se dodati u znatno većim količinama. Ove legure imaju najvišu čvrstoću od legura koje se ne obrađuju toplinski. Legure ove serije imaju dobre karakteristike zavarivanja i dobru otpornost na koroziju u morskom okolišu. Međutim, legure s više od 3,5% magnezija nisu pogodne za rad na temperaturama iznad 65°C zbog podložnosti napetosnoj koroziji.

### Serija legura 6XXX

Legure iz serije 6xxx sadrže silicij i magnezij otprilike u omjerima potrebnim za stvaranje magnezijevog silicida ( $Mg_2Si$ ), što ih čini termički obradivim. Iako imaju manju čvrstoću od većine legura iz serija 2xxx i 7xxx, legure serije 6xxx imaju dobru formabilnost, zavarljivost, obradivost i otpornost na koroziju. Ove legure su osjetljive na pukotine pri skrućivanju i iz tog razloga se ne smiju koristiti kao žica za zavarivanje samostalno, bez materijala za punjenje.

### Serija legura 7XXX

Cink, u količinama od 1 do 8 % prisutan je glavni legirajući element u legurama serije 7xxx, a u kombinaciji s manjim postotkom magnezija može rezultirati toplinski obradivim legurama vrlo visoke čvrstoće. Ove legure se koriste u konstrukcijama zrakoplova, natjecateljskoj sportskoj opremi i kod visokonapregnutih dijelova. Legure 7xxx veće čvrstoće pokazuju smanjenu otpornost na napetosnu koroziju i često se toplinski obrađuju u svrhu poboljšanja.

### Serija legura 8XXX

Iako ova serija sadrži širok spektar kemijskih elemenata, vrijede izdvojiti legure aluminija i litija. Ove legure imaju visoku specifičnu čvrstoću i krutosti, te dobro reagiraju na toplinsku obradu. Zbog iznimno male težine ovih legura, imaju primjene u zrakoplovnoj industriji. Također, imaju neke od najviših otpornosti na koroziju među svim aluminijskim legurama.

## 6.4. Svojstva lijevanih aluminijskih legura

Lijevane legure, za razliku od gnječenih, sadrže dodatke silicija u daleko većoj mjeri. Silicij kao legirajući element omogućuje održivost industrije lijevanja aluminija u velikom volumenu. Sadržaj silicija dopušta proizvodnju mnogo složenijih oblika s većim varijacijama u presjeku debljine, te odljevke s većom kvalitetom površine. Silicij sudjeluje u povećanju tečnosti, smanjenju pojave pukotina i poroznosti. [27]

Lijevanje aluminijiske legure dijele se na [26]:

### Serija legura 1XX.X

Legura serije 1xx.x je najčišća legura, koja sadrži oko 99,93 % čistog aluminija. Iako ima odličnu otpornost na koroziju zbog svoje niske tvrdoće, ova serija se ne koristi često. Neke od značajnijih primjena ove serije legura su u prehrambenoj industriji, kao folija za pakiranje hrane i kao materijal za posuđe. Također se koristi za proizvodnju sekundarne legure ili kao premaz za druge serije.

### Serija legura 2XX.X

Serija 2xx.x je grupa legura aluminija i bakra. Serije ove legure su sposobne razviti najveću čvrstoću među lijevanim aluminijskim legurama pa se koriste tamo gdje je čvrstoća prevladavajući zahtjev. Legure ove serije, također, imaju najveću tvrdoću od svih lijevanih legure na povišenim temperaturama (do 300 °C). Za razvoj najveće čvrstoće i povećanje duktilnosti je potrebna toplinska obrada.

### Serija legura 3XX.X

Legure koje se koriste u najvećem volumenu su one iz serije 3xx.x , koje osim silicija sadrže magnezij, bakar ili oboje, te u posebnim slučajevima dodatke nikla ili berilija. Mehanička svojstva ovih legura se mogu poboljšati hladnom obradom. Legure koje sadrže i bakar i magnezij imaju veće čvrstoće na povišenim temperaturama. Legure s većim udjelom silicija imaju odličnu tečljivost i preferiraju se za procese lijevanja u kalupu i tlačnog lijeva. Koeficijent toplinske ekspanzije smanjuje se s povećanjem sadržaja silicija i nikla. Nizak koeficijent ekspanzije je koristan za primjene kao što su klipovi i blokovi motora.

### Serija legura 4XX.X

Legure serije 4xx.x, su legure aluminija i silicija , a sadrže od 5 % do 12 % silicija. Nalaze svoje primjene gdje je potrebna kombinacija umjerene čvrstoće, visoke duktilnosti i otpornosti na udarce. Reprezentativni primjeri su nosači ograde za most.

### Serija legura 5XX.X

U seriju legura 5XX.X spadaju aluminij-magnezijeve legure koje imaju umjerenou visoku čvrstoću i dobru žilavost. Visoka otpornost na koroziju, posebno u morskim uvjetima i atmosferi, primarna je prednost odljevaka izrađene od ove serije legura. Najbolja otpornost na koroziju zahtijeva nisku količinu nečistoća u leguri, te se stoga moraju pripremati visokokvalitetne legure kojima se rukuje s velikom pažnjom u ljevaonici. Ove legure također imaju dobru obradivost i atraktivan izgled kada je površina anodizirana.

### Serija legura 7XX.X

U serijama legura 7XX.X glavni legirajući element je cink, nekad se dodaje i magnezij. Ove legure imaju dobru opću otpornost na koroziju i sposobnosti razvoja visoke čvrstoće prirodnim starenjem, bez toplinske obrade. Također, zbog dobre izdržljivosti i visoke čvrstoće nalaze primjenu u zrakoplovnoj industriji.

### Serija legura 8XX.X

Legure grupe 8xx.x sadrže do 6 % kositra te male količine bakra i nikla za povećanje čvrstoće. Te su legure koriste u ležajevima (kositar ima dobru mazivost), kod klipnjača i kao kućišta ležajeva kod dizel motora.

## 6.5. Utjecaj legirnih elemenata na koroziju otpornost aluminijskih legura

### Gnječene legure serije 1XXX i lijevane legure serije 1XX.X

Čisti aluminij (99,00% ili čišći) otporniji je na koroziju od bilo koje aluminijskih legura. Jako kisela ili alkalna otopina će dovesti do propadanja aluminija, ali u području pH-vrijednosti od 4-9 pH moguća je jedino pojava rupičaste (pitting) korozije. Aluminij nije podložan drastičnijim oblicima lokalne korozije, kao što je interkristalna korozija. Kod ove serije legura otpornost na koroziju se snižava porastom nečistoća, pri čemu su najčešći elementi koji se pojavljuju u obliku nečistoća željezo, bakar i silicij. [26]

### Gnječene legure serije 2XXX i lijevane legure serije 2XX.X

Iako je tvrdoća značajno poboljšana, ove legure imaju najmanju otpornost na koroziju, u odnosu na druge legure s manjim udjelom bakra. Zbog razlike u potencijalu aluminija i bakra, u elektrolitu je legura podložna elektrokemijskoj koroziji. Pod određenim uvjetima mogu biti podložne i interkristalnoj koroziji. Dobrom toplinskom obradom je moguće povisiti koroziju otpornost. Ove legure su obično prevučene aluminijem visoke čistoće, legurom

serije 6xxx, ili legurom koja sadrži 1% Zn. Prevlaka galvanski štiti leguru i time uvelike povećava otpornost na koroziju. [26]

### **Gnječene legure serije 3XXX**

Gnječene legure serije 3XXX imaju vrlo visoku otpornost na koroziju. Kao ni čisti aluminij, legure serije 3XXX nisu podložne nijednom od drastičnijih oblika lokalne korozije, kao što je interkristalna korozija. Glavni oblik korozije koji se susreće kod ovih legura je rupičasta korozija. Ove se legure koriste kod opreme za kuhanje i preradu hrane, kemijske oprema, u arhitekturi i raznim proizvodima koji zahtijevaju visoku otpornost na koroziju. [26]

### **Gnječene legure serije 4XXX i lijevane legure serija 3XX.X i 4XX.X**

Silicij je prisutan kao druga faza u gnječenim legurama serije 4XXX, te u lijevanim legurama serije 3XX.X i 4XX.X. Silicij je katodan u odnosu na aluminij, međutim učinci silicija na korozisku otpornost ovih legura su minimalni zbog niske gustoće struje korozije koja je posljedica visoke polariziranosti čestica silicija. Na korozisku otpornost legura serije 3XX.X jako utječe sadržaj bakra, koji može biti i do 5% u nekim sastavima, te količina nečistoća. Modifikacije određenih legura imaju strožu kontrolu nečistoća, što pogoduje otpornosti na koroziju. [26]

### **Gnječene legure serije 5XXX i lijevane legure serije 5XX.X**

Gnječene legure od serije 5XXX i lijevane legure serije 5XX.X imaju visoku otpornost na koroziju. Legure u kojima je magnezij prisutan u količinama koje ostaju u krutom stanju općenito su otporni na koroziju kao čisti aluminij. Ove legure su također otporne na slanu vodu i neke alkalne otopine, kao što su one natrijevog karbonata i amini. Gnječene legure koje sadrže 3 % ili više magnezija mogu biti osjetljive na eksfoliaciju i napetosnu koroziju. Toplinskom obradom se može smanjiti podležnost tim oblicima korozije, legura s višim udjelom magnezija. [26]

### **Gnječene legure serije 6XXX**

Ove legure posjeduju vrlo dobru otpornost na koroziju, stoga su vrlo prikladne za razne konstrukcijske, građevinske i pomorske primjene. Budući da se ove legure obični koriste u toplinski obrađenom stanju, nema štetnih učinaka koji proizlaze iz glavnih legirajućih elemenata ili iz onih dopunskih (krom, mangan ili cirkonij), koji se dodaju za kontrolu strukture zrna. Dodaci bakra ograničeni su na male količine kako bi se smanjili učinci na

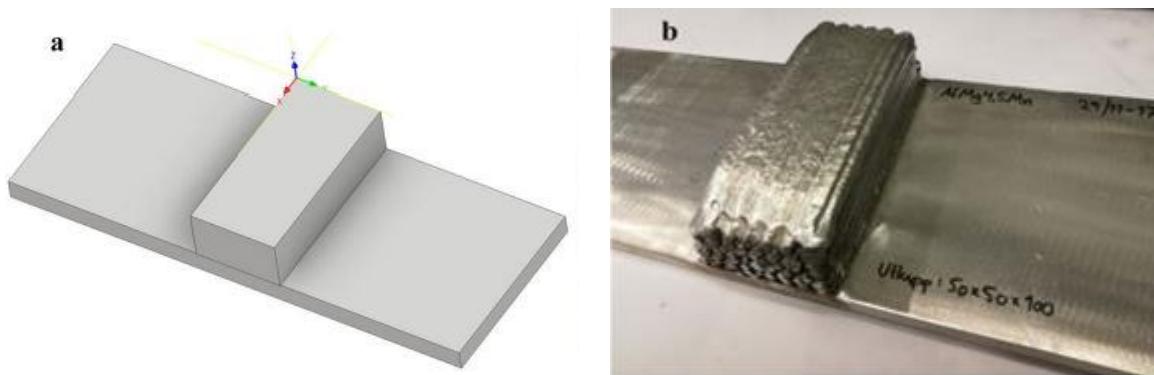
koroziju otpornost. Pri razinama bakra većim od 0,5 % može doći do pojave interkristalne korozije. Kada je sadržaj magnezija i silicija u leguri uravnotežen (proporcionalno stvaranju samo magnezijevog silicida), interkristalna korozija je neznatna u većini okruženja. Ako legura sadrži silicij iznad potrebnog za stvaranje magnezijevog silicida povećava se osjetljivost na interkristalnu koroziju. [26]

### **Gnječene legure serije 7XXX i lijevane legure serije 7XX.X**

Legure ovih serija su ,zbog sadržaja cinka, anodne aluminiju i njegovim legurama. Spadaju među najosjetljivije legure na napetosnu koroziju, međutim osjetljivost se može smanjiti pažljivom pripremom legura i toplinskom obradom. Otpornost na opću koroziju gnječenih legura 7XXX, koje ne sadrže bakar, je dobra i približava se onoj od gnječenih legura 3XXX, 5XXX i 6XXX. Legure serije 7XX.X, koje sadrže bakar imaju nižu otpornost na opću koroziju od onih iste serije koje ne sadrže bakar. Sve legure 7xxx su otpornije na opću koroziju od legura 2xxx, ali manje otporne od kovanih legura drugih grupa. Iako bakar u gnječenim i lijevanim legurama smanjuje otpornost na opću koroziju, koristan je sa stajališta otpora na napetosnu. Bakar omogućuje obradu ovih legura na višim temperaturama bez pretjeranog gubitka čvrstoće i time omogućava spajanje visoke čvrstoće s odličnom otpornošću na napetosnu koroziju. [26]

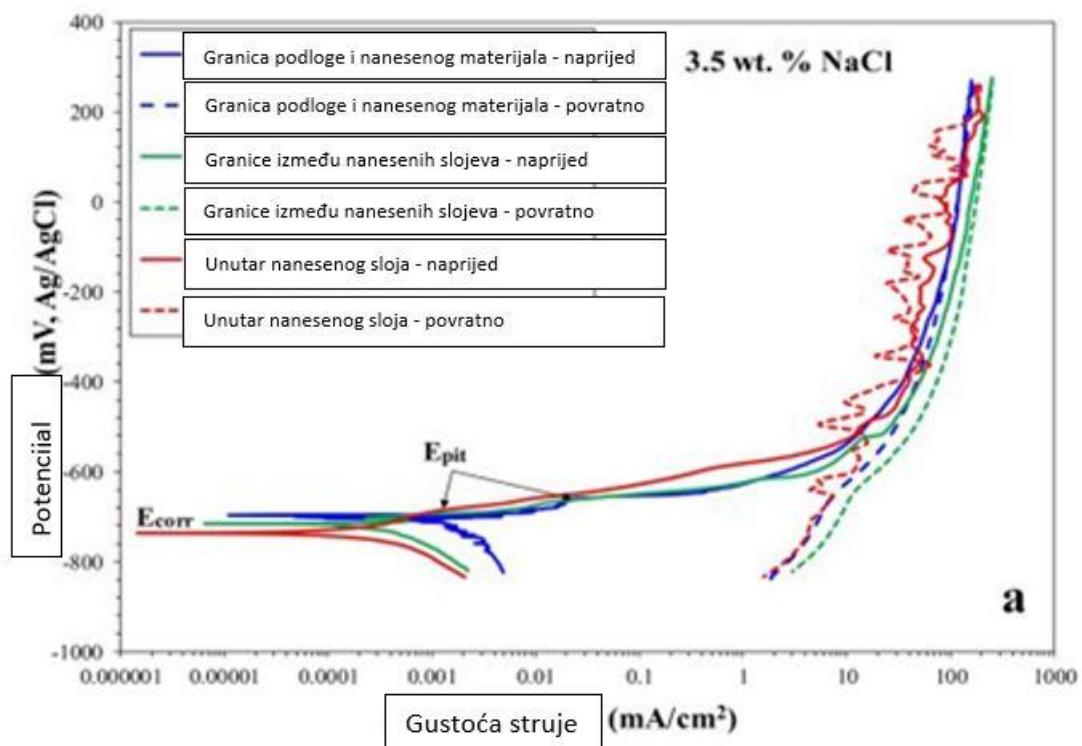
## **6.6. Utjecaj aditivne proizvodnje električnim lukom i žicom na koroziju otpornost aluminijske legure serije 5XXX**

Kao što je ranije spomenuto, u aditivnoj proizvodnji električnim lukom i žicom rastaljeni materijal se u slojevima nanosi na podlogu u željenoj geometriji, dok se ne formira konačni proizvod. Nanosom rastaljenog materijala, stvara se zona povišene temperature. Rezultat toga može biti stvaranje precipitata sekundarne faze ili lokalno ogrubljivanje mikrostrukture, što može imati negativne posljedice na koroziju otpornost legure. U pokusu koji će bit razmatran za usporedbu ovom radu je nakon stvaranja 3D modela uzorka (slika 22 a) i generiranja putanje blok aluminijske legure 5083 bio je nanesen aditivno na podlogu, koja je u ovom slučaju bila aluminijska legura 6061 (slika 22 b). Uzorak je bio ispitivan elektrokemijski, kroz 2 presjeka, cikličkom polarizacijom u otopini s 3,5% natrijevog klorida. [29]



**Slika 22. Prikaz pokusa: a) 3D CAD model uzorka, b) uzorak legure dobiven aditivnom proizvodnjom taljenja materijala u obliku žice[29]**

Ciklične polarizacijske krivulje različitih zona izradka dobivenog postupkom taloženja aluminijске legure 5083 sloj na sloj (površine paralelne s ravninom y-z) prikazane su na slici 23. Plavom bojom je označena granica između podložne i nanesene aluminijске legure. Zelenom bojom su označene granice između slojeva nanesene aluminijске legure, dok je crvenom bojom označena unutrašnjost nanesenih slojeva. [29]

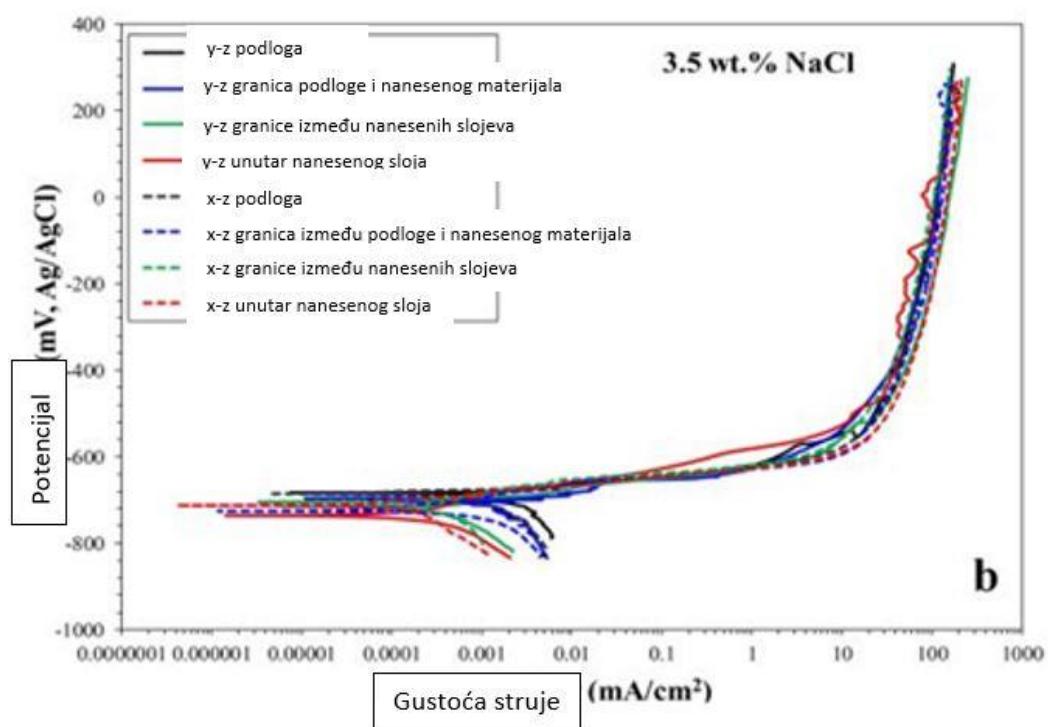


**Slika 23. Ciklične polarizacijske krivulje različitih zona nanesene legure 5083 [29]**

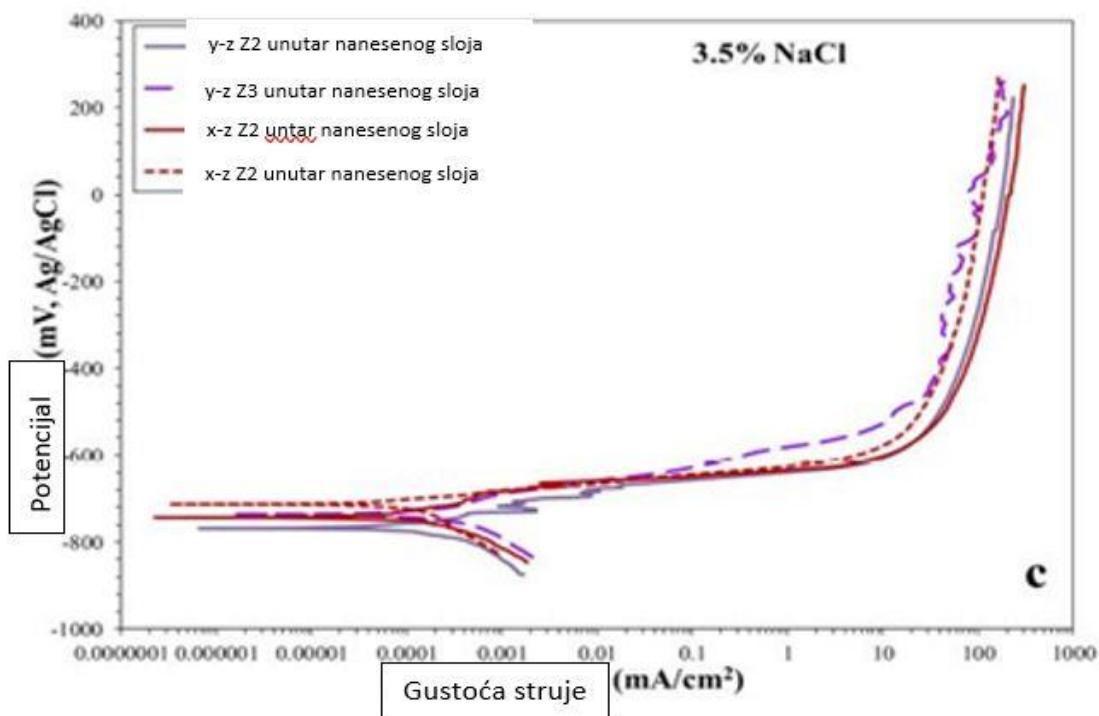
Može se vidjeti da unatoč razlikama u mikrostrukturi zona, koroziski potencijal ( $E_{kor}$ ), i potencijal jamičaste korozije ( $E_{pit}$ ) imaju slične vrijednosti kod svih zona. Također se vidi sličan oblik krivulja kada se polarizacija vrši u jednom, te u drugom smjeru. Srednji koroziski potencijal za ispitane površine "sučelje podloga/nanesni materijal", "granice između nanesenih slojeva", te "unutar nanesenih sloja" su  $-709 \pm 15$ ,  $-705 \pm 1$ , odnosno  $-744 \pm 20$  mV. Vrijednosti potencijala jamičaste korozije za predmetne ispitane površine, istim redoslijedom, su  $-685 \pm 24$ ,  $-687 \pm 26$ , te  $-695 \pm 21$  mV. Sve zone su pretrpjele lokaliziranu koroziju, što sugerira ravni gradijent krivulja anodne polarizacije, koji se održava za raspon gustoće struje veći od tri reda veličine. Oblici anodnih polarizacijskih krivulja karakteristični su za aluminij i njegove legure u vodenoj otopini natrijeva klorida. Potencijali jamičaste korozije su gotovo jednaki ili samo nekoliko desetaka mV viši od potencijala korozije, što sugerira da je aluminij gotovo polariziran na svoj jamičasti potencijal, drugim riječima lokalizirana korozija se već dogodila tijekom stanja otvorenog strujnog kruga. Stoga se zaključuje da korozija aluminijiske matrice u svim zonama kontrolira ukupni koroziski mehanizam. [29]

Na slici 24 prikazana je usporedba polarizacijskih krivulja (anodna polarizacija) površina paralelnih s ravninama y-z i x-z. Krivulje podloge i nanesene legure ne pokazuju značajne razlike s obzirom na polarizaciju. Razlike među krivuljama su veće u slučaju katodne polarizacije. [29]

Na slici 25 prikazana je usporedba polarizacijskih krivulja slojeva koji se nalaze na različitim udaljenostima od podložne legure, paralelno s ravninama y-z i x-z. Polarizacijske krivulje površina Z2 i Z4, paralelnih s ravninom x-z (smještene na 2,0 odnosno 5,5 cm od granice podložne i nanesene legure) slične su, s iznimkom malih razlika između gustoće katodne struje. Jasnije razlike uočavaju se u polarizacijskim krivuljama površina Z2 i Z3 paralelnih s ravninom y-z (koje su se nalazile na 2,0 i 4,0 cm udaljenosti od granice podložne i nanesene legure). Stoga je zaključeno da je nanesena aluminijiska legura u smjeru paralelnom s ravninom x-z izotropnija nego u smjeru paralelnom s ravninom y-z. [29]



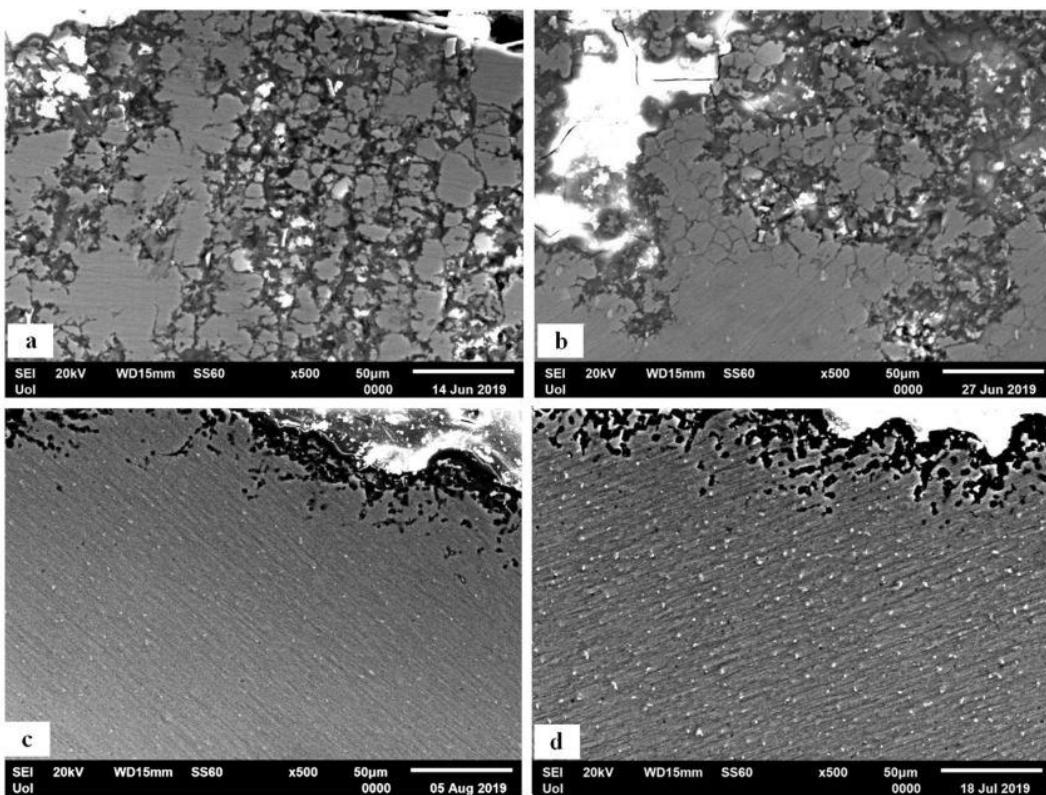
Slika 24. Polarizacijske krivulje površina paralelnih s y-z i x-z ravninama [29]



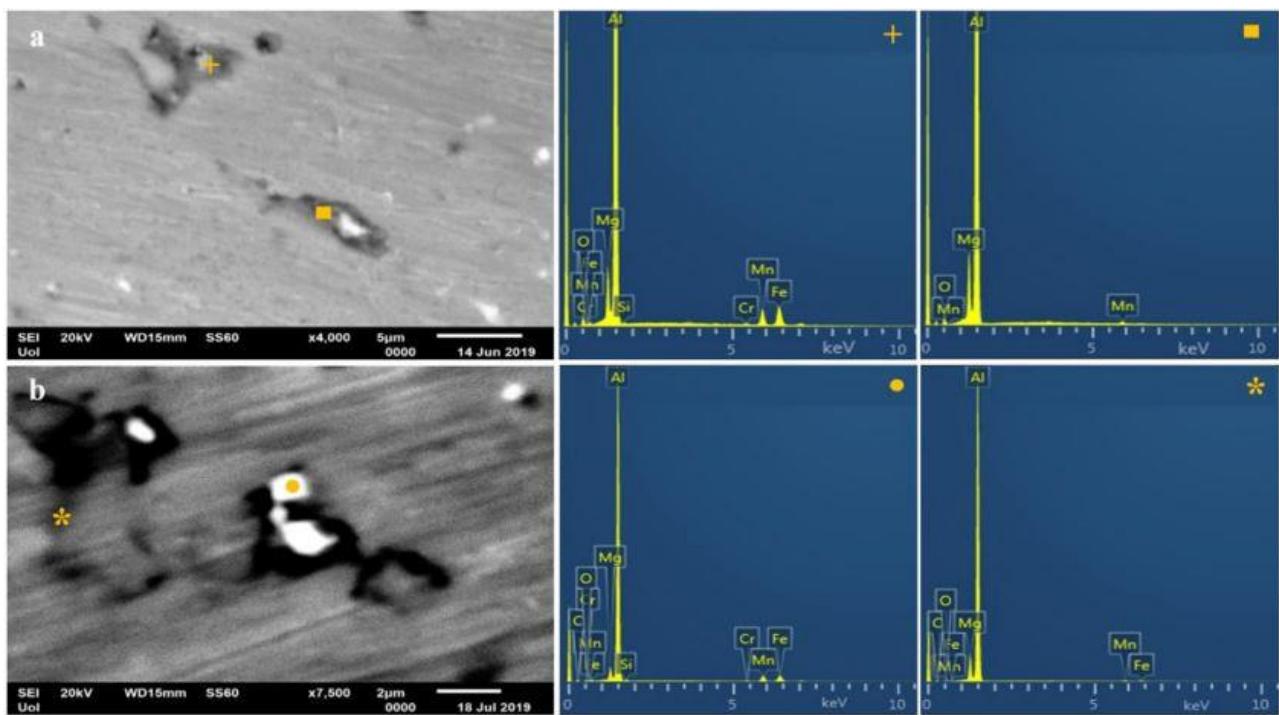
Slika 25. Polarizacijske krivulje površina paralelnih s y-z i x-z ravninama na različitim udaljenostima od granice podložne i nanesene legure [29]

Slika 26 a) pokazuje da korozija podloge od aluminijске legure 6061 ima izrazito lokaliziran karakter s dubokim pukotinama. Korozija na granici podložne i nanesene legure je napredovala do manje dubine nego ona podložne legure, ali je interkristalna korozija opsežnija, (slika 26 b). Valovita površina međuslojnih granica i unutrašnjosti taloženih slojeva koje prikazuje slika 26 c) i d), otkrivaju veću površinu uklanjanog materijala u usporedbi s podlogom i zonom spajanja podloge i nanesenog materijala. Međutim, korozija je prodrla do znatno manje dubine nego kod podloge i zone spajanja. [29]

Prevladavajući oblik korozije kod zone podloge je jamičasta korozija aluminija oko čestica druge faze, koja je prerasla u koroziju u procijepu intermetalnog spoja, Al(Fe, Mn)Si tipa. Degradacija granice podloge i nanesenog materijala (zona b) pokazuje obilne znakove interkristalne korozije, nerazgranatog pucanja i odvajanja materijala (uglavnom intergranularno). Pojavljuju se velike zone koje su potpuno oksidirane. Mogućnost pucanja uslijed napetosne korozije je naznačena prisutnošću intekristalnih pukotina. [29]



**Slika 26.** Snimke elektronskog mikroskopa korozije u različitim zonama uzorka: a) podloga, b) granica podložne i nanesene legure, c) granice među slojevima nanesene legure, d) unutar slojeva nanesene legure [29]



**Slika 27. Mikroografi poprečnih presjeka nanesene legure nakon koroziskog ispitivanja [29]**

Slikom 27 prikazana je jamičasta koroziju oko finih čestica na međuslojnim granicama i unutar pojedinih slojeva nanesene legure. EDS (Energetski disperzivna rentgenska spektroskopija) otkriva da je velika većina intermetalnih čestica tipa Al-Fe-Mn-Si, Al-Fe-Mn, Al-Fe-Mn-Cr-Si. Stoga, uklanjanje površinskog materijala na slici 26c) i d) može se pripisati interkristalnoj koroziji i otapanju (Al,Mg) matrica i naknadnom pomicanju raspršenih čestica. Međuslojne granice nanesene legure (zona c) pokazuju selektivnu koroziju Al-Mg matrica oko Al-Fe-Mn-Cr-Si čestica. Unutar slojeva nanesene legure (zona d) vidi se selektivna korozija Al-Mg matrice oko Al-Fe-Mn-Si-Cr precipitata i interkristalna korozija povezana s prisutnošću Fe. [29]

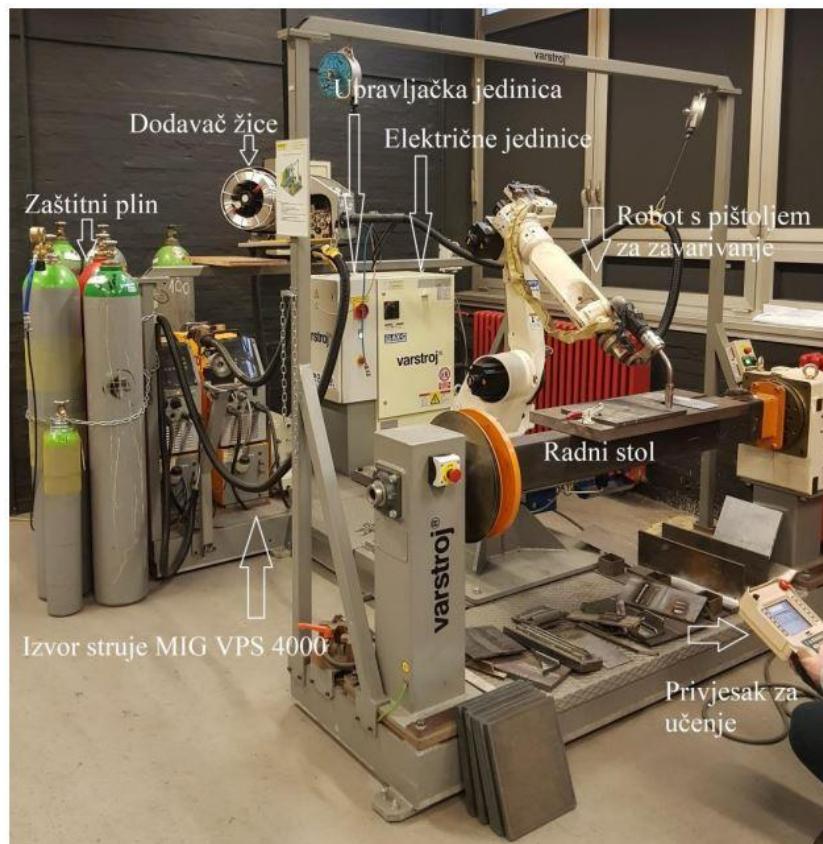
Osjetljivost na lokaliziranu koroziju, koju sugeriraju negativne histerezne petlje cikličkih polarizacijskih krivulja i oštro povećanje anodne struje na potencijalima vrlo blizu potencijala jamičaste korozije aluminija, potvrđena je glavnim oblicima korozije identificiranim u svim zonama aditivno proizvedenog uzorka. Podloga (aluminijska legura 6061): jamičasta i korozija u procijepu. Granica između podloge i nanesene legure: jamičasta, interkristalna i napetosna korozija. Nanesena aluminijska legura 5083 (granice i unutrašnjost): jamičasta i interkristalna korozija. [29]

## 7. EKSPERIMENTALNI DIO

Cilj eksperimentalnog dijela ovog rada bio je utvrditi korozija svojstva aluminijске legure dobivene postupkom aditivne proizvodnje električnim lukom i žicom (WAAM), vidjeti mijenjaju li se, idući od ruba prema sredini nataloženog uzorka, te ih usporediti s osnovnim materijalom. Iz osnovnog nataloženog uzorka, strojnom obradom, dobivena su tri uzorka različitih udaljenosti od ruba, te su zajedno s uzorkom od osnovnog materijala podvrgnuti elektrokemijskim ispitivanjima i komparativnim analizama. Osnovni uzorak dobiven WAAM tehnologijom izrađen je u Laboratoriju za zavarivanje, rezan u Laboratoriju za alatne strojeve, dok su korozija ispitivanja provedena u Laboratoriju za zaštitu materijala, Fakulteta strojarstva i brodogradnje.

### 7.1. Izrada osnovnog uzorka

Izrada osnovnog uzorka WAAM postupkom provedena je na robotskoj stanici Almega OTC AX V6 koja je prikazana slikom 28. Zavarivanje osnovnog uzorka je izvedeno tijekom izrade rada [30], MIG impulsnim zavarivanjem koje je omogućeno izvorom struje tvrtke OTC Daihen DP 400. Zavarivanje se provodilo na osnovnoj aluminijevoj ploči dimenzija 300 x 200 x 10 mm uz prethodno brušenje ploče ručnom brusilicom radi uklanjanja površinskih nečistoća. Nakon brušenja, uslijedilo je pozicioniranje i stezanje ploče za stol pozicionera robota. Ploča je čvrsto stegnuta sa četiri strane pomoću četiri stege kako se prilikom zavarivanja i kasnijeg hlađenja ne bi deformirala i savijala. Kao dodatni materijal za izradu zidova, koristila se puna aluminijeva žica AlMg5 (prema HRN EN ISO 18723) promjera 1,2 mm i namotana na kolut. Ova žica za MIG zavarivanje legirana je s 5 % magnezija i namijenjena je za zavarivanje AlMg i AlMgSi legura. Kemijski sastav dodatnog materijala prikazan je tablicom 5. Kao zaštitni plin koristio se argon čistoće 4.8 proizvođača Messer. Razlog korištenja argona kao zaštitnog plina je njegova inertnost koja određuje kvalitetu zavarenog spoja. Osim dobre kvalitete zavara, argon omogućuje stabilan električni luk, manje štrcanje, uži profil zavara i ljepši izgled zavara. Za izradu oba zida protok plina je iznosio 21 l/min.



**Slika 28 . Robotska stanica Almega OTC AX V6**

**Tablica 5. Orientacijski kemijski sastav čistog metala zavara uporabom AlMg5 žice**

Orientacijski kemijski sastav, %						
	Al	Mg	Mn	Cr	Si	Fe
%	ostatak	5	0,15	0,1	0,05	0,15

Za izradu osnovnog uzorka odabrani su sljedeći parametri zavarivanja:

- struja: 190 A
- napon: 20 V
- brzina zavarivanja: 75 cm/min

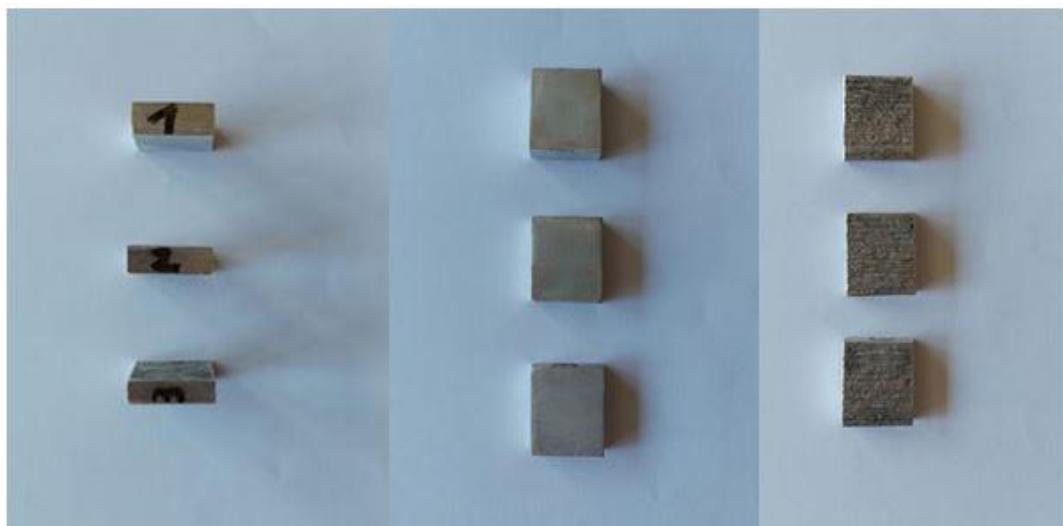
Izrađeni nataloženi uzorak prikazan je slikom 29.



**Slika 29. Izrađeni nataloženi uzorak**

## 7.2. Priprema uzorka za provedbu ispitivanja

Nakon završetka dobivanja zida taloženjem materijala, strojnom obradom su dobivena tri uzorka  $\approx 20$  mm širine i  $\approx 25$  mm visine. Zatim je glodanjem skinut 1 mm materijala s površine uzorka 1, 2 mm materijala s površine uzorka 2 i 3 mm materijala s površine uzorka 3. Površina s koje je skinut materijal na uzorku 1 je najbliža rubu nataloženog zida, dok je obrađena površina uzorka 3 najbliža sredini nataloženog zida. Obrađena površina je naknadno izbrušena brusnim papirom P400 u svrhu dobivanja ravne glatke plohe. Uzorci pripremljene površine za ispitivanje prikazani su na slici 30.



**Slika 30. WAAM uzorci pripremljene površine za ispitivanje**

### 7.3. Analiza kemijskog sastava

Analiza kemijskog sastava povedena je pomoću uređaja XRF analizator proizvodača Innov - X Systems u Laboratoriju za zaštitu materijala (slika 31). XRF (rentgenska fluorescencija) je nedestruktivna analitička tehnika koja se koristi za određivanje elementarnog sastava materijala. XRF analizatori određuju kemijski sastav uzorka mjerenjem fluorescentne (ili sekundarne) rendgenske zrake emitirane iz uzorka kada je pobuđen primarnim izvorom X-zraka. Svaki od elemenata prisutnih u uzorku proizvodi skup karakterističnih fluorescentnih rendgenskih zraka koji je jedinstven za taj specifični element, zbog čega je XRF spektroskopija izvrsna tehnologija za kvalitativnu i kvantitativnu analizu sastava materijala. [31]



**Slika 31. Prikaz XRF analizatora za ispitivanje kemijskog sastava**

Ispitivanju su bili podvrgniuti uzorak aluminijске legure 5083 i uzorci aluminijске legure dobivene WAAM tehnologijom. Usporedni rezultati prikazani su u tablici 6.

**Tablica 6. Usporedba udjela kemijskih elemenata u uzorcima**

Udio kemijskog elementa [%]				
Element	Uzorak 5083	WAAM uzorak 1	WAAM uzorak 2	WAAM uzorak 3
Al	88,49	93,61	93,93	94,43
Mg	9,70	5,57	5,27	4,75
Si	0,93	0,35	0,33	0,35
Cr	0,028	0,09	0,09	0,08
Mn	0,41	0,19	0,18	0,21
Fe	0,35	0,16	0,17	0,16
Cu	0,018	-	-	-
Zn	0,047	0,012	0,09	-
Pb	0,009	0,012	0,014	0,014
Bi	0,014	0,012	-	-

Analiza kemijskog sastava provedena je na obrađenoj, glatkoj površini svakog WAAM uzorka i uzorka aluminijске legure 5083. Rezultati pokazuju da uzorak legure 5083 ima najmanji udio aluminija, dok WAAM uzorak 3 ima najveći. Uzorak 5083 ima veći udio magnezija od uzorka dobivenih WAAM tehnologijom, a udio magnezija kod WAAM uzorka raste s udaljenošću od ruba nataloženog zida. Uzorak 5083 ima višestruko veće udjele silicija, kroma, mangana i cinka od WAAM uzorka, te dvostruko veći udio željeza. Kod uzorka dobivenih WAAM tehnologijom nije prisutan bakar, za razliku od uzorka legure 5083. Kod WAAM uzorka 3 nema prisutnosti cinka i bizmuta, koji također nije prisutan kod WAAM uzorka 2.

## 7.4. Elektrokemijska ispitivanja

Elektrokemijska ispitivanja provedena su u Laboratoriju za zaštitu materijala na uređaju VersaSTAT 3 Potencijostat/Galvanostat proizvođača AMETEK (slika 32.), dok su grafički i analitički rezultati dobiveni pomoću programa VersaStudio Software.



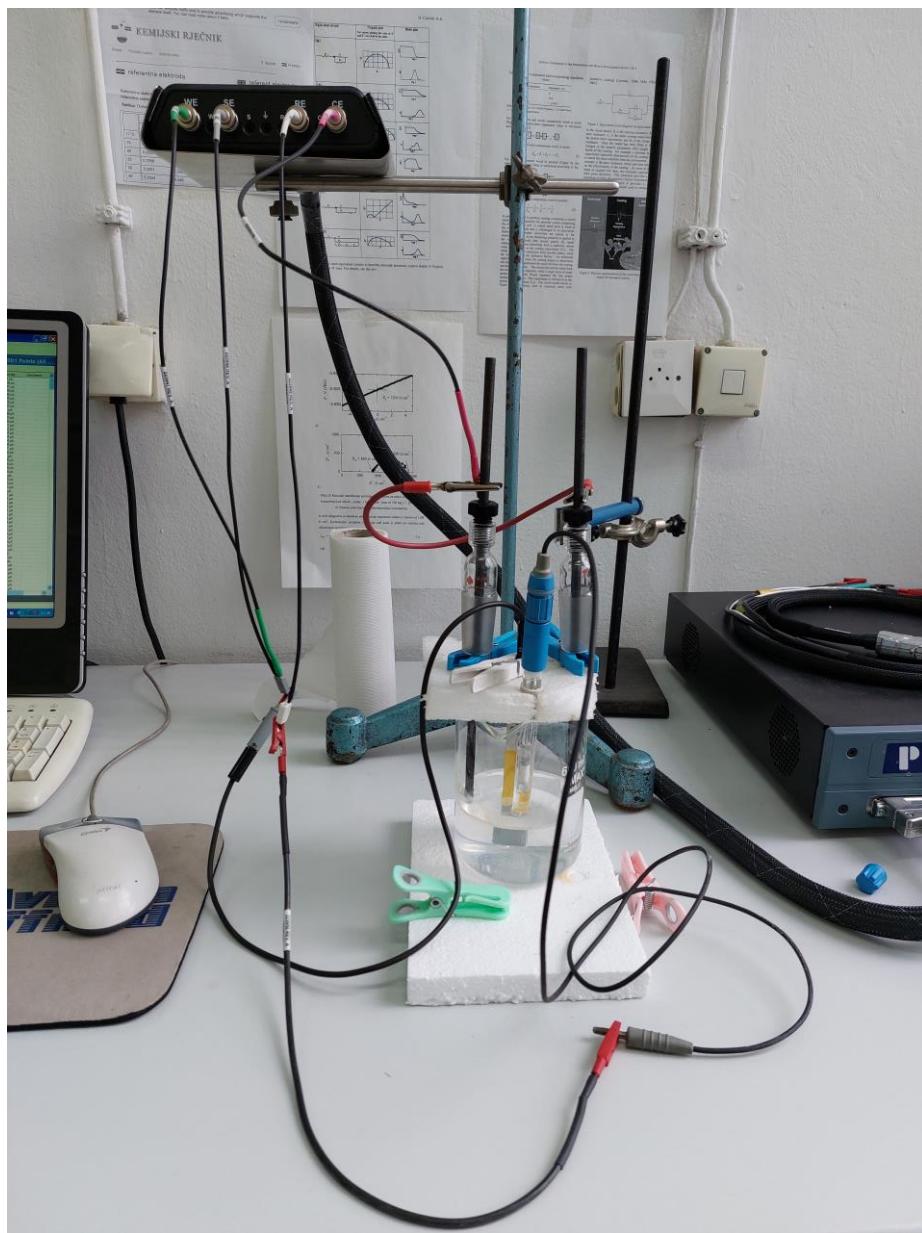
Slika 32. Potencijostat/galvanostat VersaSTAT 3

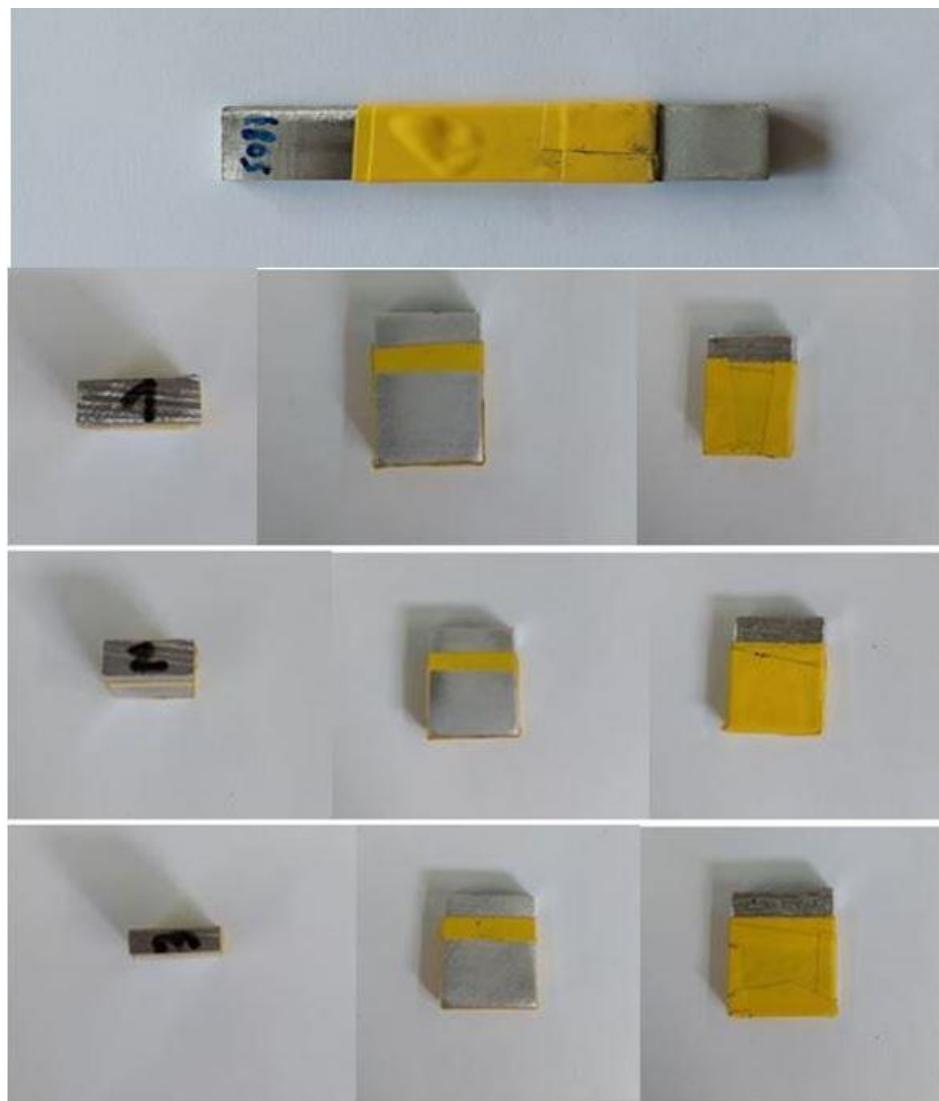
Elektrokemijska mjerenja su provodena u elektrokemijskoj ćeliji koja se sastoji od tri elektrode: radne (ispitivani uzorak), referentne i protuelektroda. Elektrokemijska ćelija korištena za korozionska ispitivanja prikazana je na slici 33.

Kao radne elektrode koristili su se uzorci dobiveni WAAM tehnologijom i uzorak aluminijске legure 5083. Uzorci pripremljeni za ispitivanje prikazani su na slici 34. Ispitivane površine su bile brušene. Veličine ispitivanih površina dane su u tablici 7. Kao referentna elektroda je korištena elektroda Ag/AgCl. Ispitni medij je bila 3,5 % - tna otopina NaCl pri sobnoj temperaturi. U strujnom krugu su se nalazile i dvije protuelektrode (grafit) između kojih je simetrično postavljena radna elektroda.

**Tablica 7. Veličine ispitivanih površina**

Uzorak	Veličina površine, cm <sup>2</sup>
Alumijska legura 5083	5,978
WAAM uzorak 1	2,691
WAAM uzorak 2	2,659
WAMM uzorak 3	2,981

**Slika 33. Prikaz elektrokemijske čelije**



**Slika 34. Uzorci pripremljeni za elektrokemijska ispitivanja**

Svi uzorci bili su ispitani trima elektrokemijskim ispitivanjima. Nakon brušenja površine i određivanja veličine površine na kojoj će se vršiti ispitivanja, bio je izmjerен potencijal otvorenog strujnog kruga  $E_{ok}$ . Odmah po završetku mjerjenja potencijala otvorenog strujnog kruga bila je provedena Tafelova ekstrapolacija. Nakon Tafelove ekstrapolacije uzorci su izvađeni, ispitivana površina ponovo brušena, 3,5 % - tna otopina NaCl zamijenjena novom, te je provedena ciklička polarizacija.

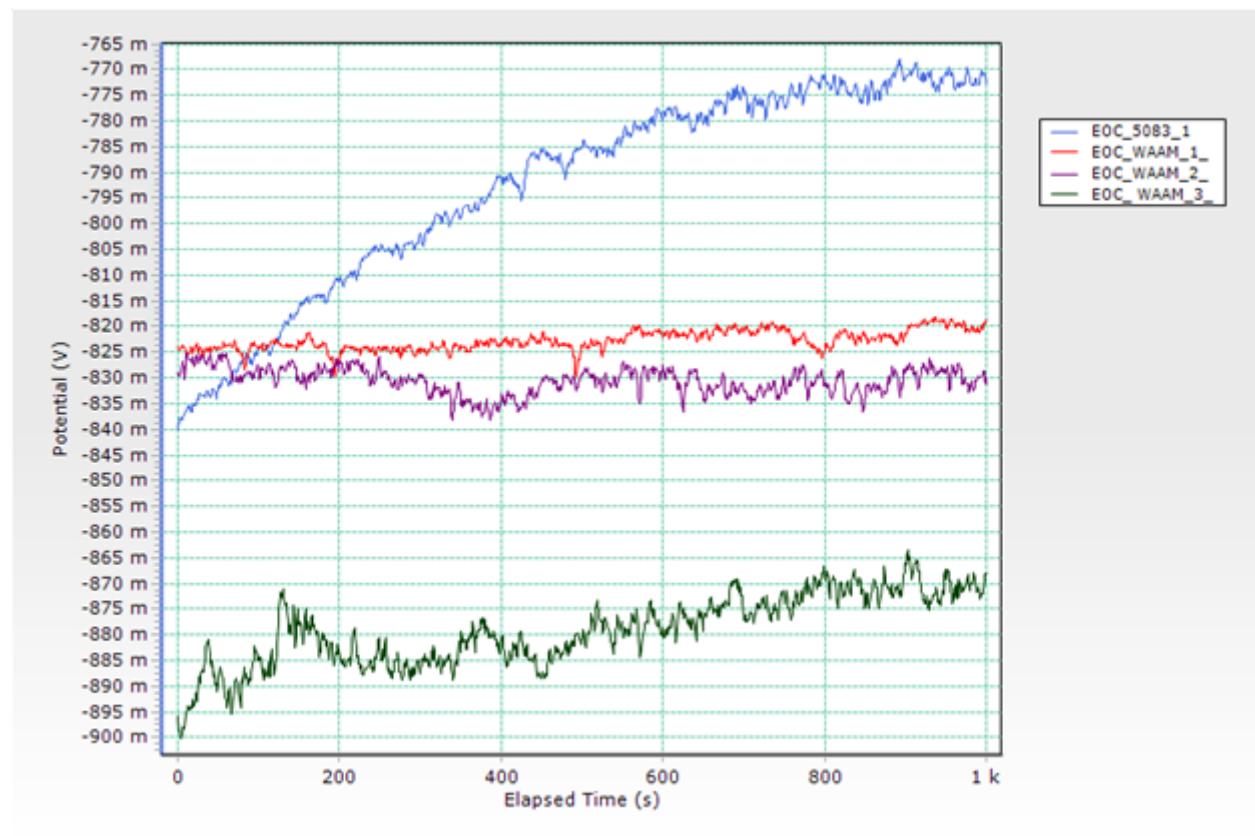
#### 7.4.1. Potencijal otvorenog strujnog kruga $E_{ok}$

Prije početka polarizacijskog mjerjenja potrebno je postići ravnotežu u sustavu metal-elektrolit, odnosno stabilizirati iznos potencijala. Nakon uranjanja uzoraka u elektrolit, pušta se otvorenim električni krug između radne i protuelektrode, te se u vremenskom trajanju od 1000 s prati razlika potencijala između referentne i radne elektrode, kao funkcija vremena. Nakon određenog vremena, vrijednosti razlike potencijala postaju sve sličnije i uspostavlja se približno stacionarno stanje. Kao potencijal otvorenog strujnog kruga  $E_{ok}$  ili korozijski potencijal  $E_{kor}$  uzeta je zadnja izmjerena vrijednost nakon 1000 s. Izmjerene vrijednosti potencijala otvorenog strujnog kruga prikazane su u tablici 8, dok su slikom 35 prikazani usporedni rezultati mjerjenja potencijala otvorenog strujnog kruga svih uzoraka.

**Tablica 8. Rezultati mjerjenja potencijala otvorenog strujnog kruga**

Potencijal otvorenog strujnog kruga $E_{ok}$	
Uzorak	Očitana vrijednost, mV
Aluminijска legura 5083	-772,593
WAAM uzorak 1	-818,599
WAAM uzorak 2	-829,947
WAAM uzorak 3	-867,979

Iz tablice se može vidjeti da najmanje negativan potencijal ima aluminijска legura 5083 ,dok najnegativniji potencijal ima WAAM uzorak 3, što znači da korozijski potencijal poprima negativnije vrijednosti idući prema sredini nataložene legure.



Slika 35. Usporedni rezultati mjeranja vrijednosti potencijala otvorenog strujnog kruga

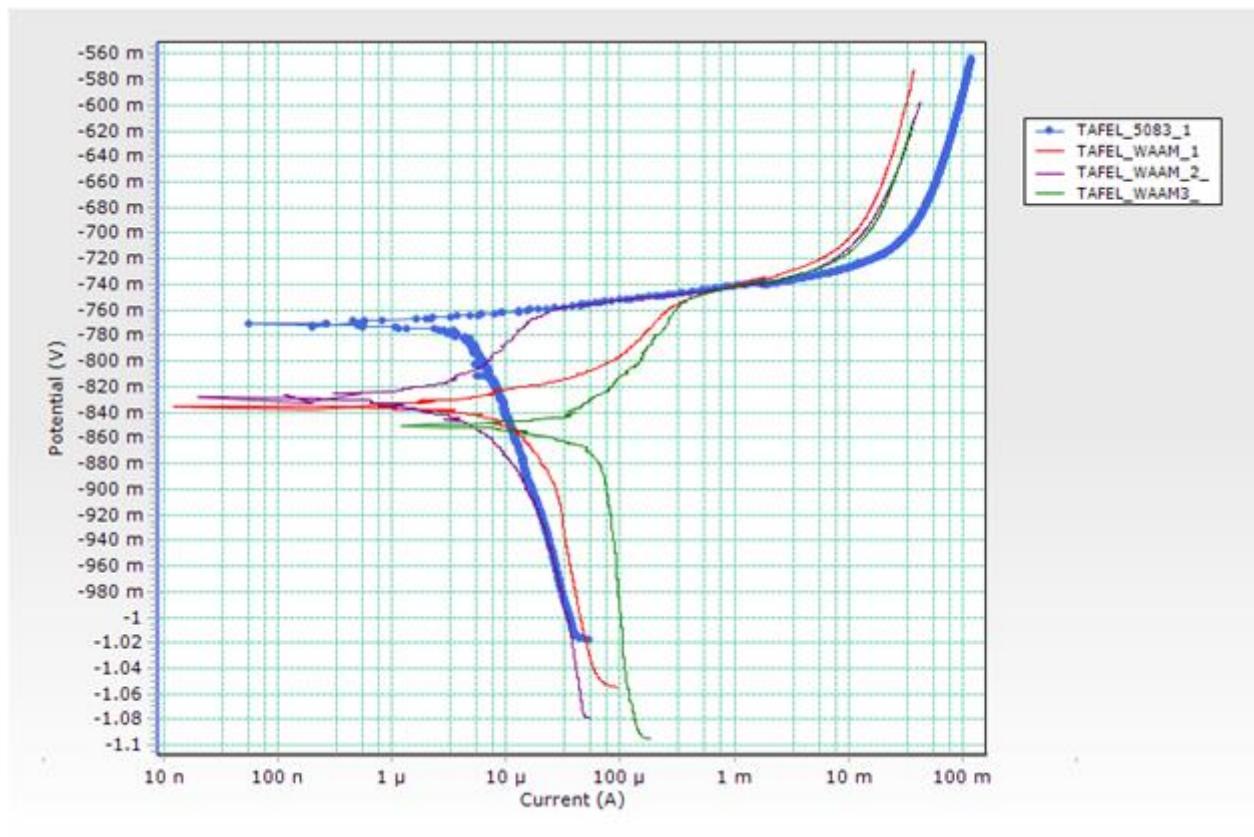
#### 7.4.2. Tafelova ekstrapolacija

Tafel analiza je elektrokemijska metoda koja se koristi za predviđanje specifičnih informacija povezanih s korozijom, uključujući brzinu korozije, pasivnost i sklonost pojavi rupičaste korozije. Tafel dijagram prikazuje odnos između struje generirane u elektrokemijskoj ćeliji i elektrodnog potencijala određenog metala. [32]

Rezultati dobiveni anodnom i katodnom polarizacijom u području potencijala ( $E = \text{Ekor} \pm 250 \text{ mV}$ ) prikazuju se grafički. Ekstrapolacijom anodnih i katodnih Tafelovih pravaca u njihovom sjecištu određene su brzine korozije svakog uzorka, prikazane u tablici 9. Usporedni rezultati Tafelovih dijagrama uzoraka prikazani su na slici 36.

**Tablica 9. Ekstrapolirane vrijednosti brzine korozije**

Uzorak	Brzina korozije, mm/god
Alumijska legura 5083	0,009884
WAAM uzorak 1	0,023631
WAAM uzorak 2	0,028024
WAAM uzorak 3	0,13887

**Slika 36. Usporedni rezultati Tafelovih dijagraama uzorka**

### 7.4.3. Ciklička polarizacija

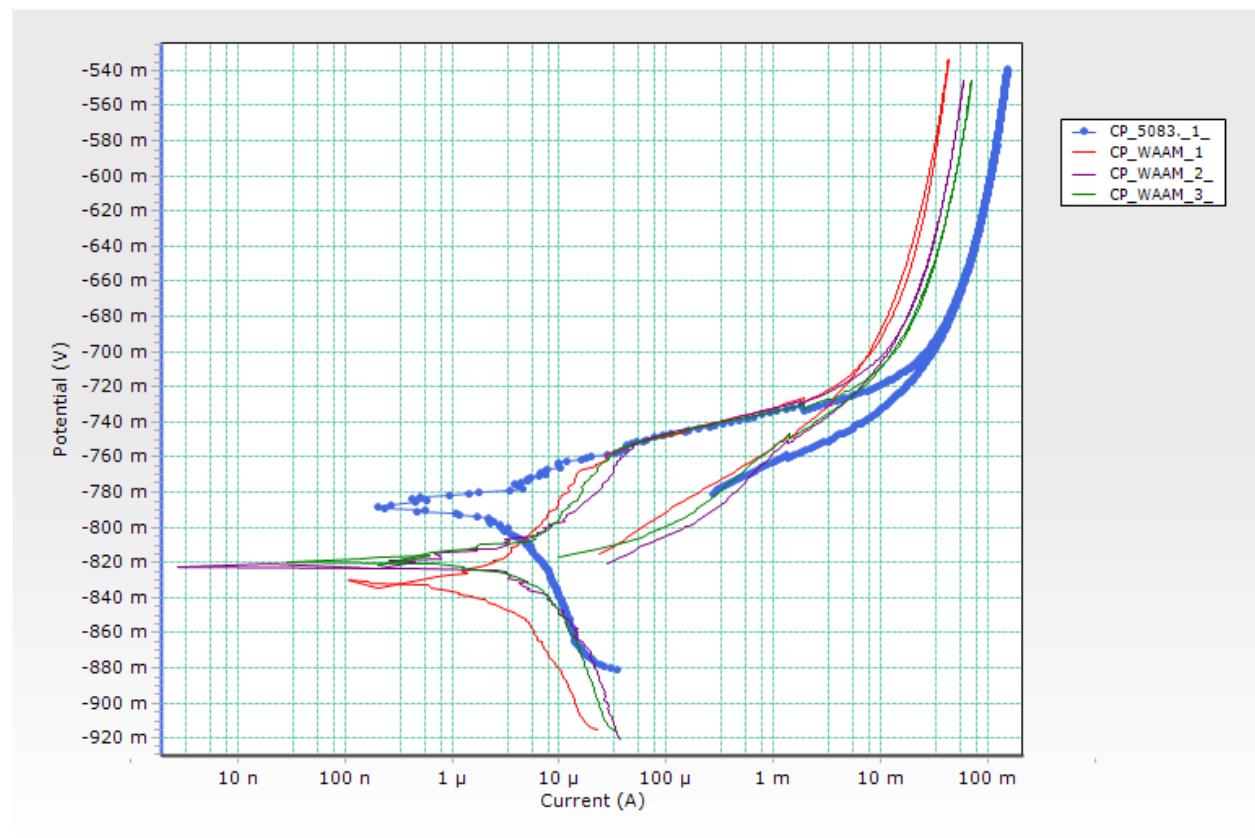
Ciklička polarizacija odnosi se na tehnike anodne i katodne polarizacije koje se izvode periodično (ciklički). Ova elektrokemijska tehnika mjeri sklonost uzorka rupičastoj koroziji u danom sustavu otopine. Pruža informacije o karakteristikama korozije i mehanizmima korozije. Mjerenja cikličke polarizacije obično se koriste za karakterizaciju metala i legura koje svoju otpornost na koroziju postižu dobivaju stvaranjem tankog pasivnog filma. [33]

Očitani potencijali rupičaste korozije ( $E_{pitt}$ ) nalaze se u tablici 10.

**Tablica 10. Očitani rezultati potencijala rupičaste korozije**

Potencijal rupičaste korozije	
Uzorak	Očitana vrijednost, mV
Aluminijska legura 5083	-769,833
WAAM uzorak 1	-768,299
WAAM uzorak 2	-761,552
WAAM uzorak 3	-759,271

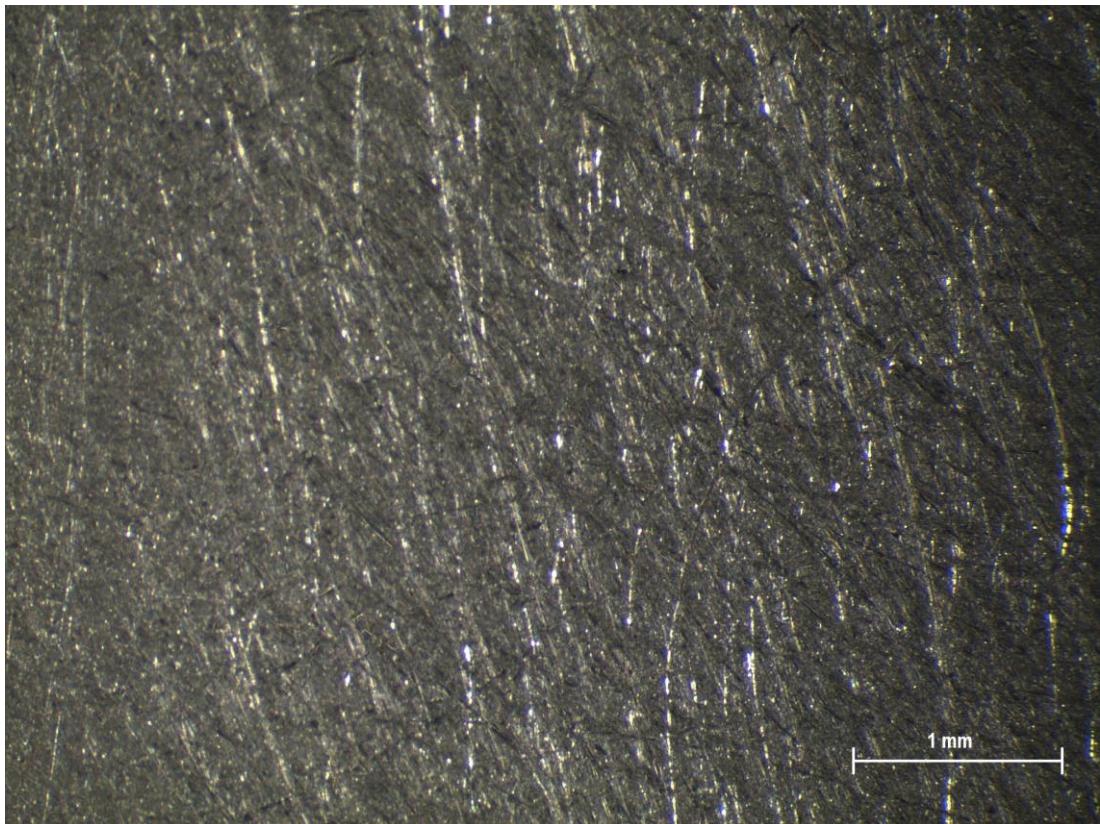
Krivulje cikličke polarizacije uzoraka prikazane su slikom 37. Prilikom provedbe cikličke polarizacije kod svih uzoraka je došlo do pucanja stvorenog oksidnog filma i pojave rupičaste korozije, što pokazuje nagli porast jačine struje kod male promjene vrijednosti potencijala nakon postizanja potencijala rupičaste korozije. Također se vidi iz krivulja cikličke polarizacije da kod svih uzoraka dolazi do repasivacije zaštitnog filma, što potvrđuju negativne histerezne krivulje.



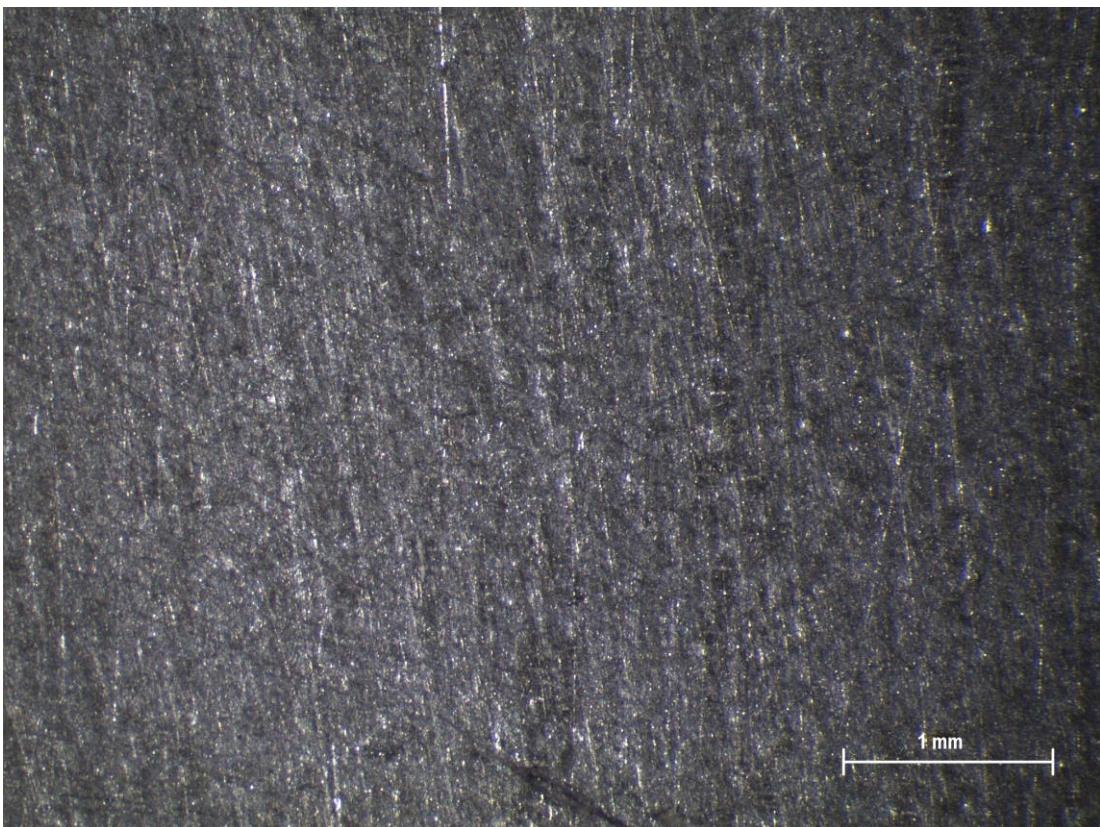
Slika 37. Krivulje cikličke polarizacije uzorka

#### 7.4.4. Površina uzorka prije i nakon elektrokemijskih ispitivanja

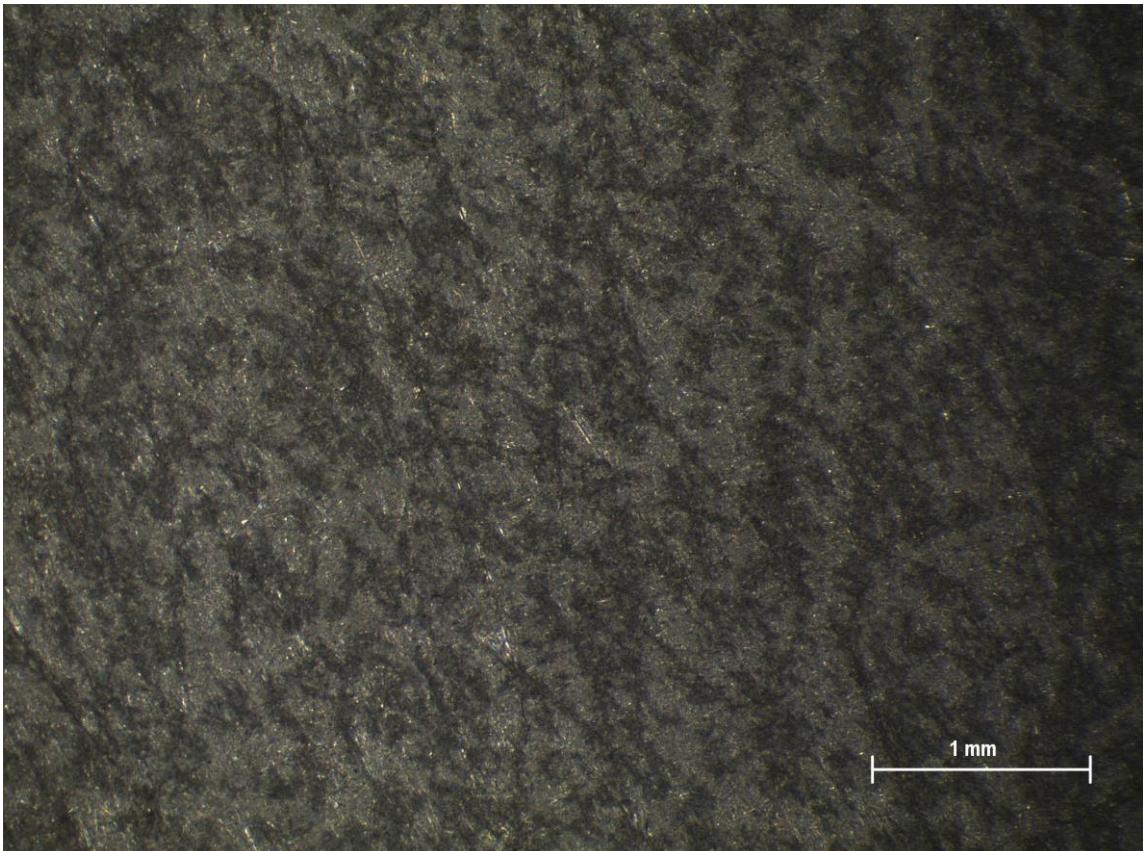
Ispitivane površine su snimljene u Laboratoriju za zaštitu materijala na stereo mikroskopu Leica. Mikroskop je pomoću software-a Leica Application Suit spojen na računalo, te omogućava izradu i obradu slika. Površine su slikane nakon brušenja (prije Tafelove polarizacije), nakon Tafelove polarizacije, te nakon ponovnog brušenja (prije cikličke polarizacije) i nakon cikličke polarizacije. Sve površine su snimljene uvećanjem 25 x. Površine uzorka prije i nakon elektrokemijskih ispitivanja prikazane su slikama 38 – 49. Vidljivo je da kod uzorka aluminijске legure izrađene WAAM tehnologijom dolazi do manjeg prisustva rupičaste korozije nego kod uzorka osnovnog materijala aluminijске legure 5083.



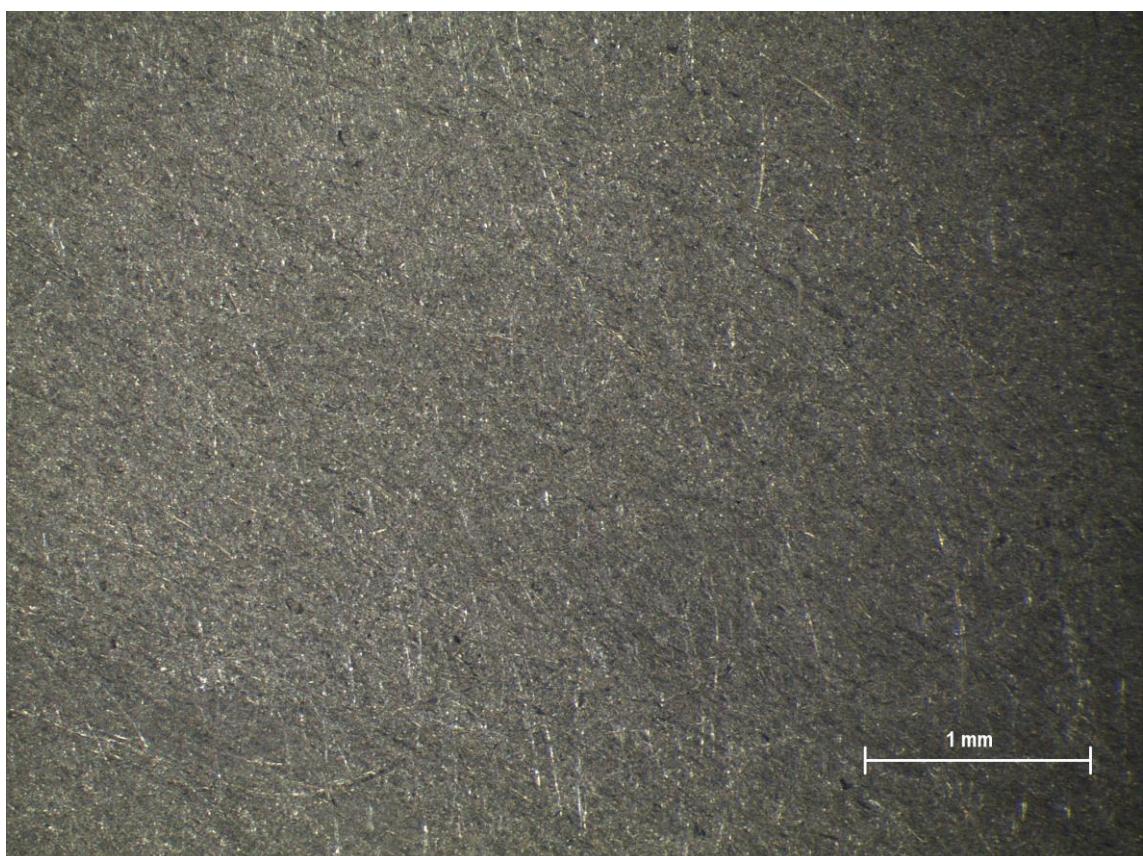
Slika 38. Uzorak legure 5083 prije ispitivanja



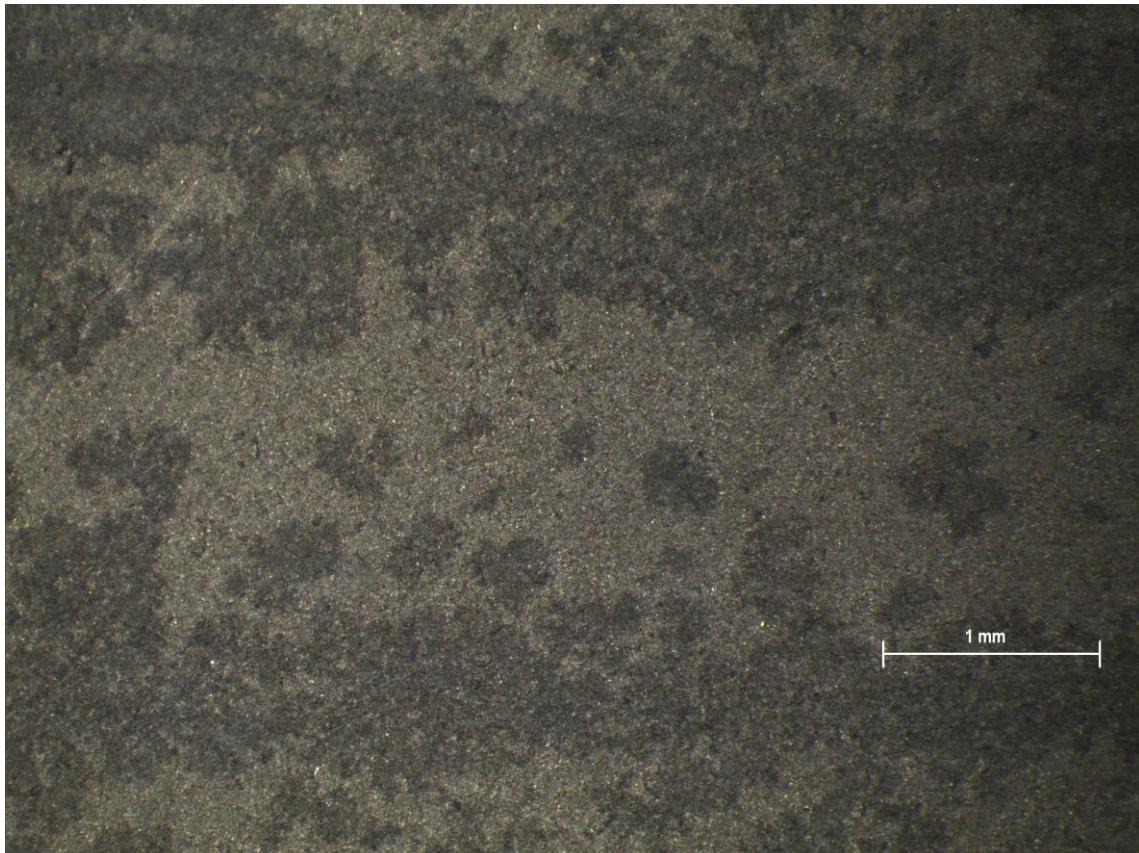
Slika 39. Uzorak legure 5083 nakon Tafel polarizacije



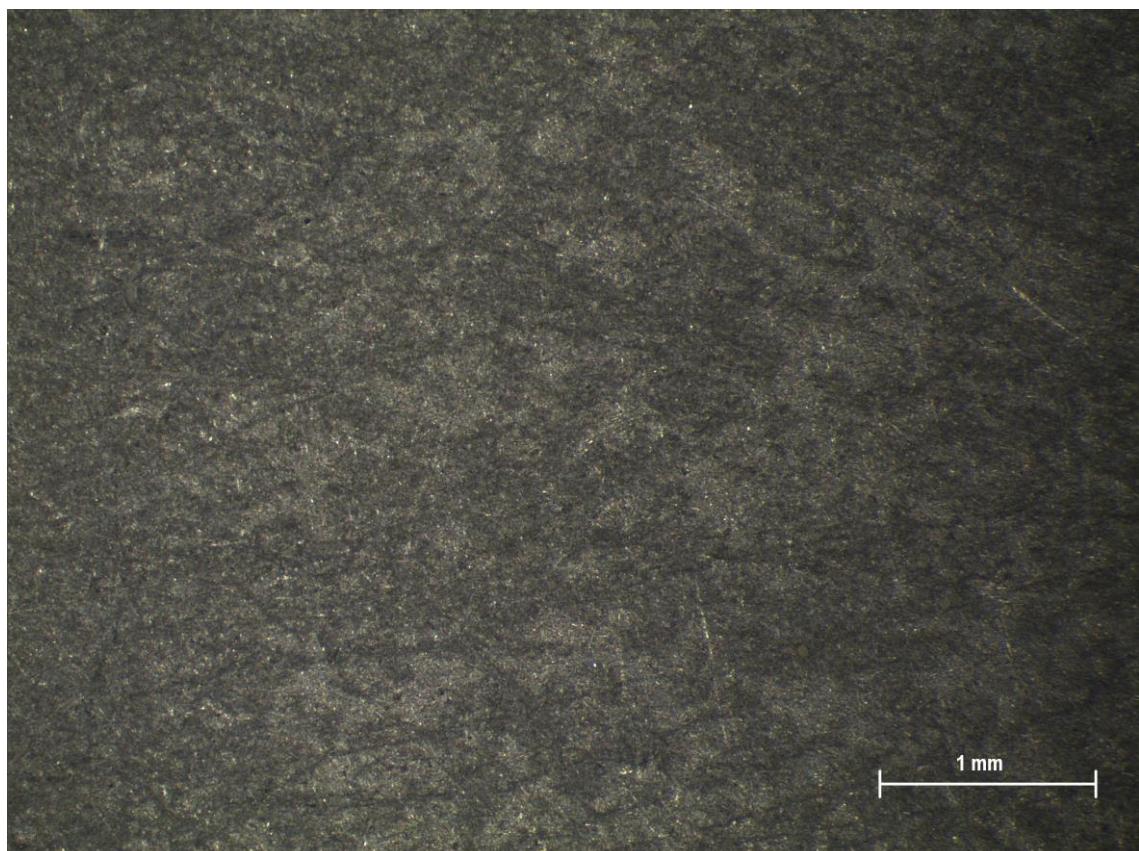
Slika 40. Uzorak 5083 nakon cikličke polarizacije



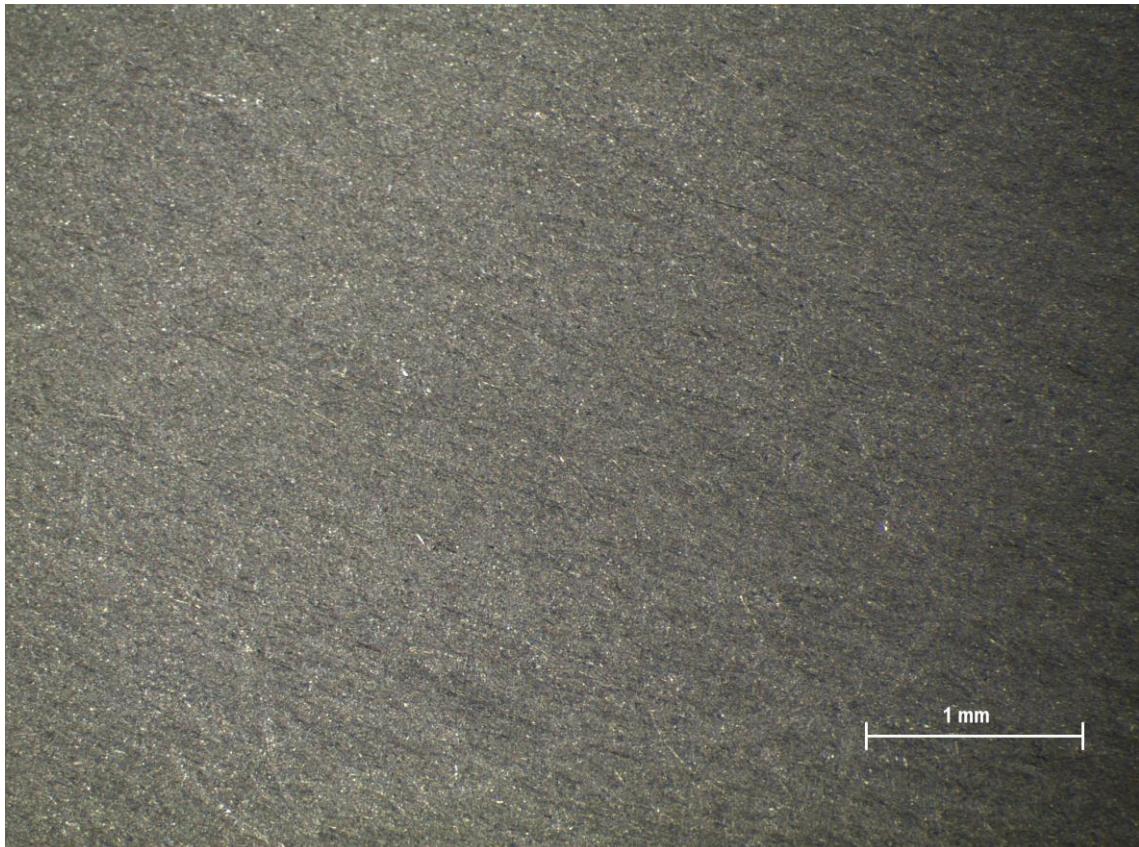
Slika 41. Uzorak WAAM 1 prije ispitivanja



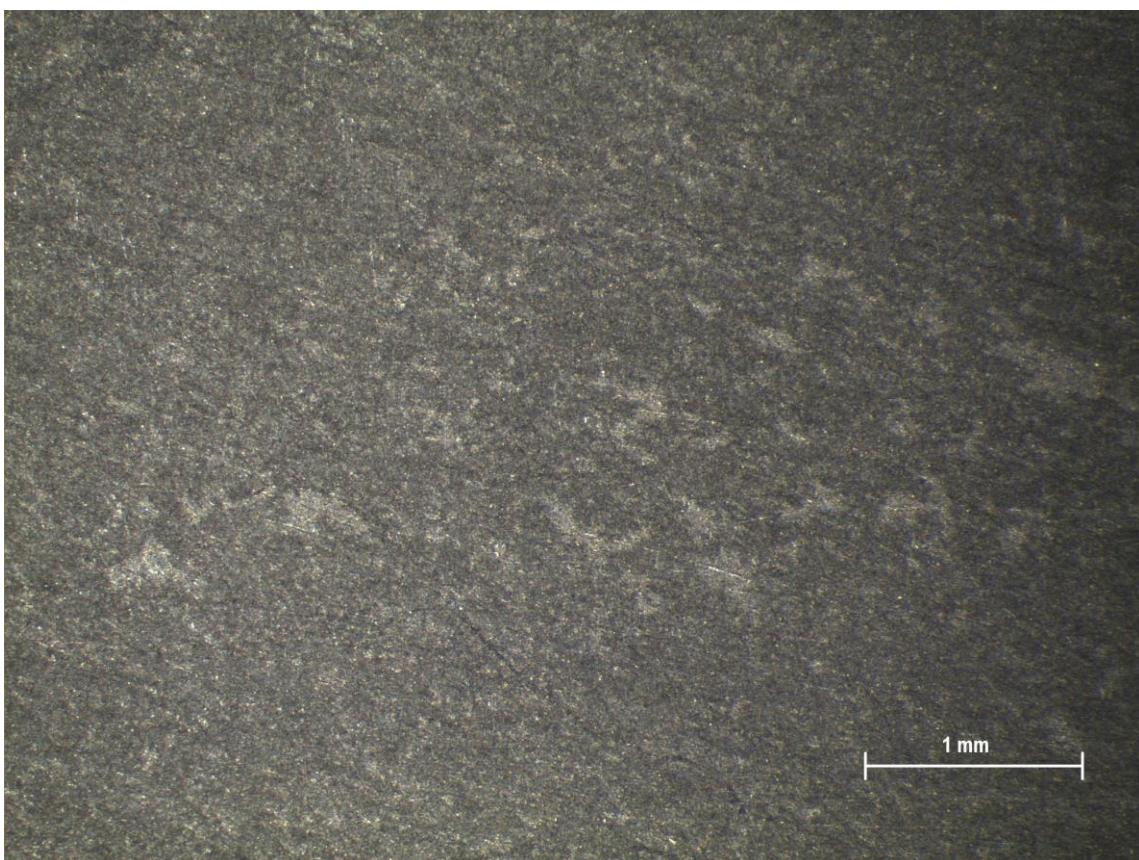
Slika 42. Uzorak WAAM 1 nakon Tafel polarizacije



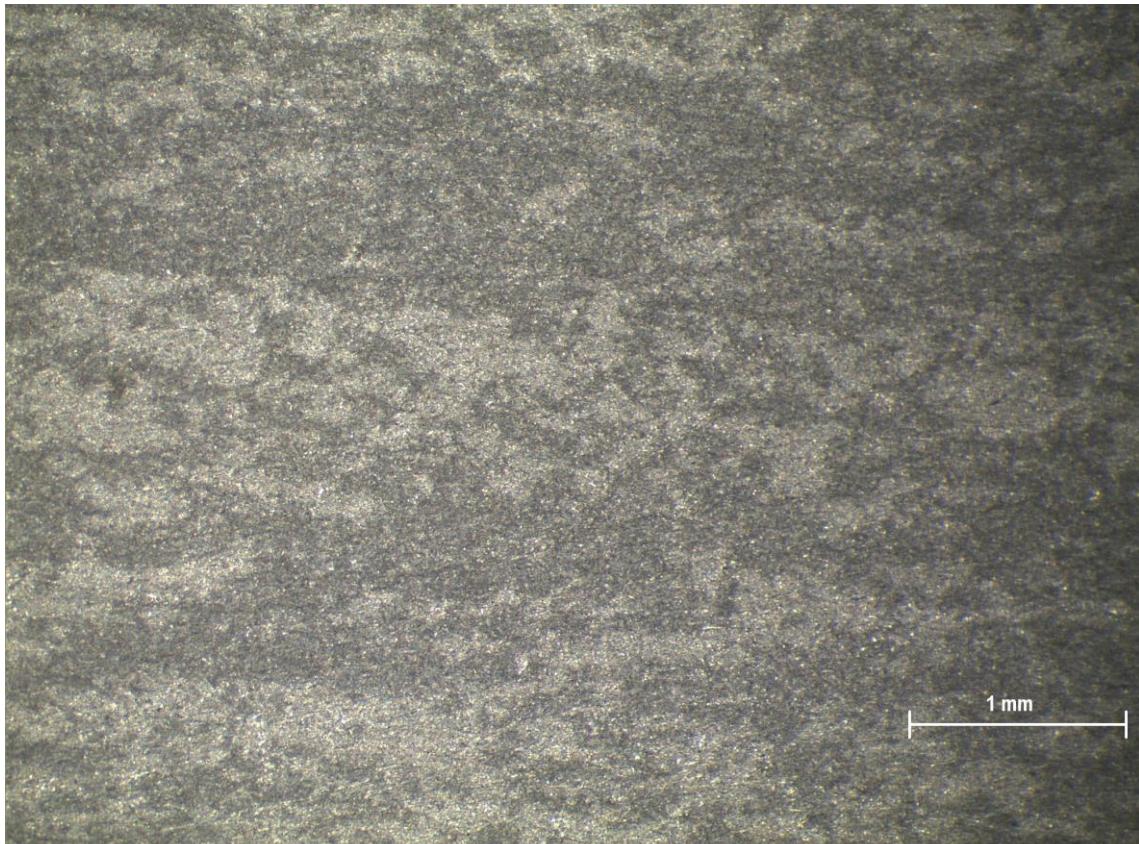
Slika 43. Uzorak WAAM 1 nakon cikličke polarizacije



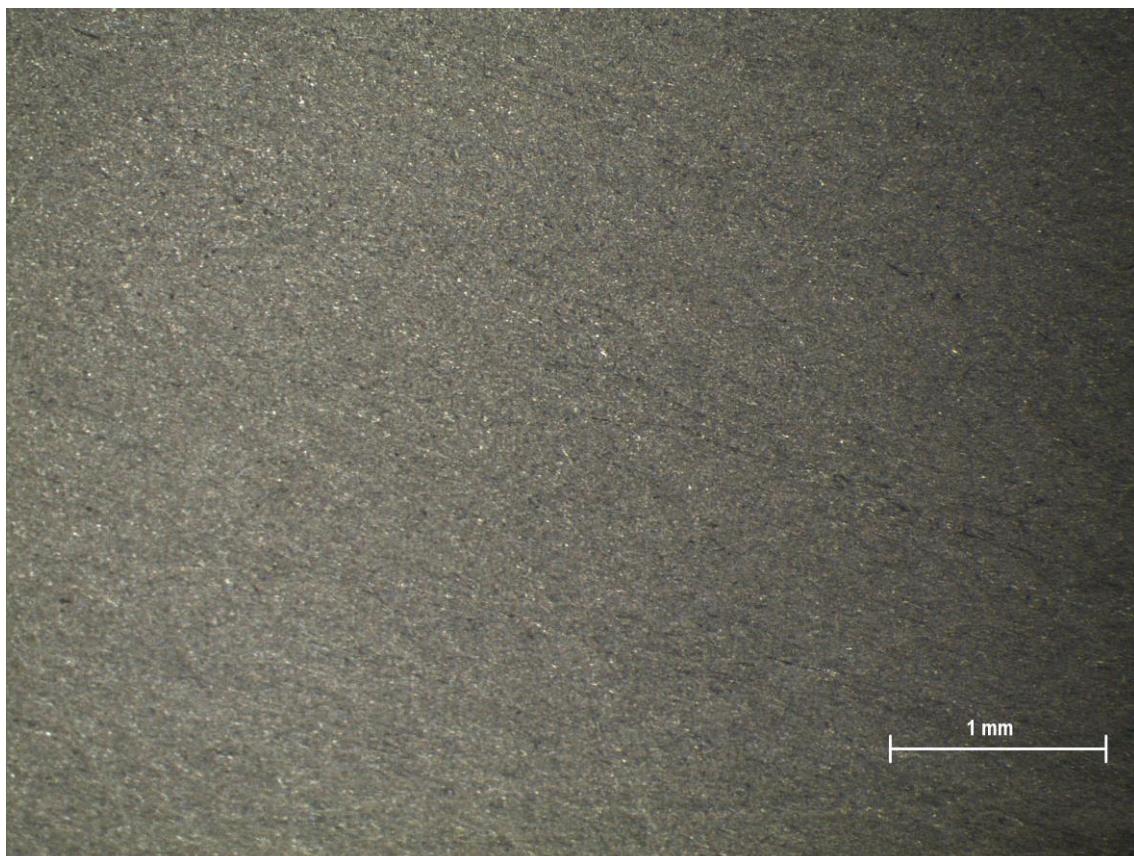
Slika 44. Uzorak WAAM 2 prije ispitivanja



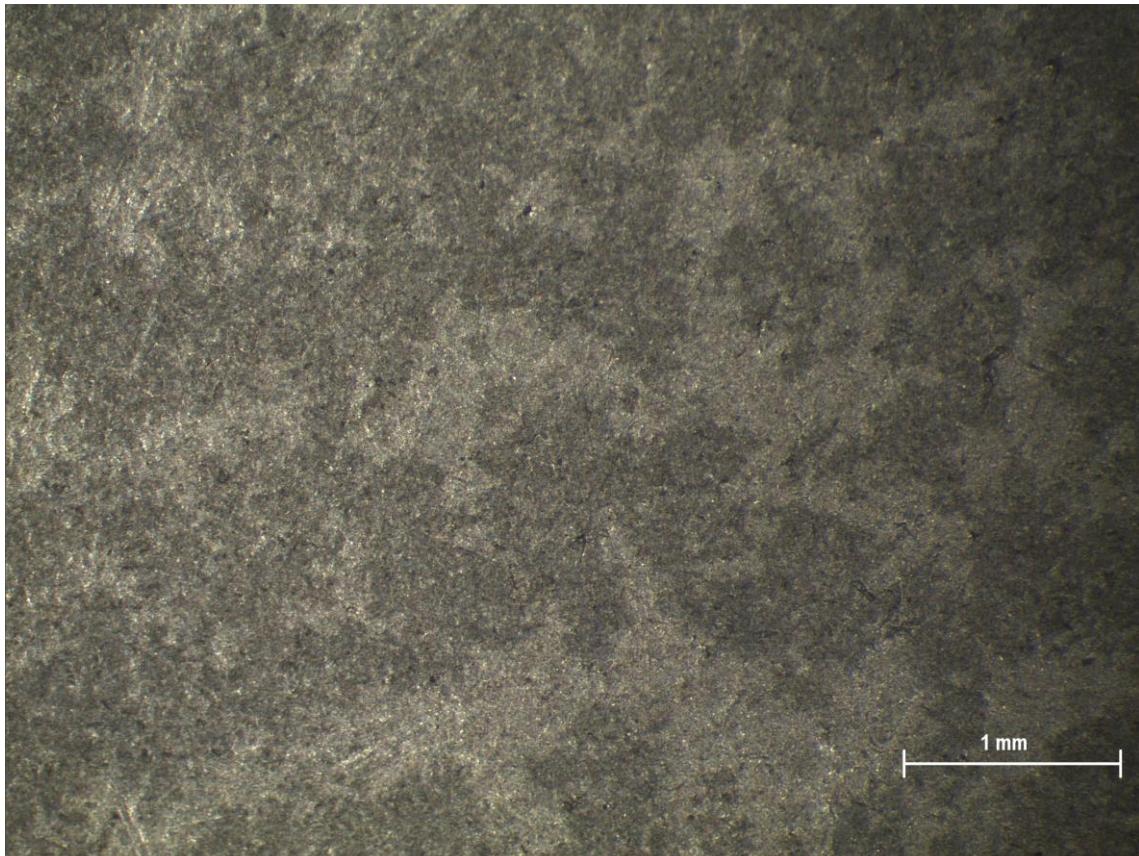
Slika 45. Uzorak WAAM 2 nakon Tafel polarizacije



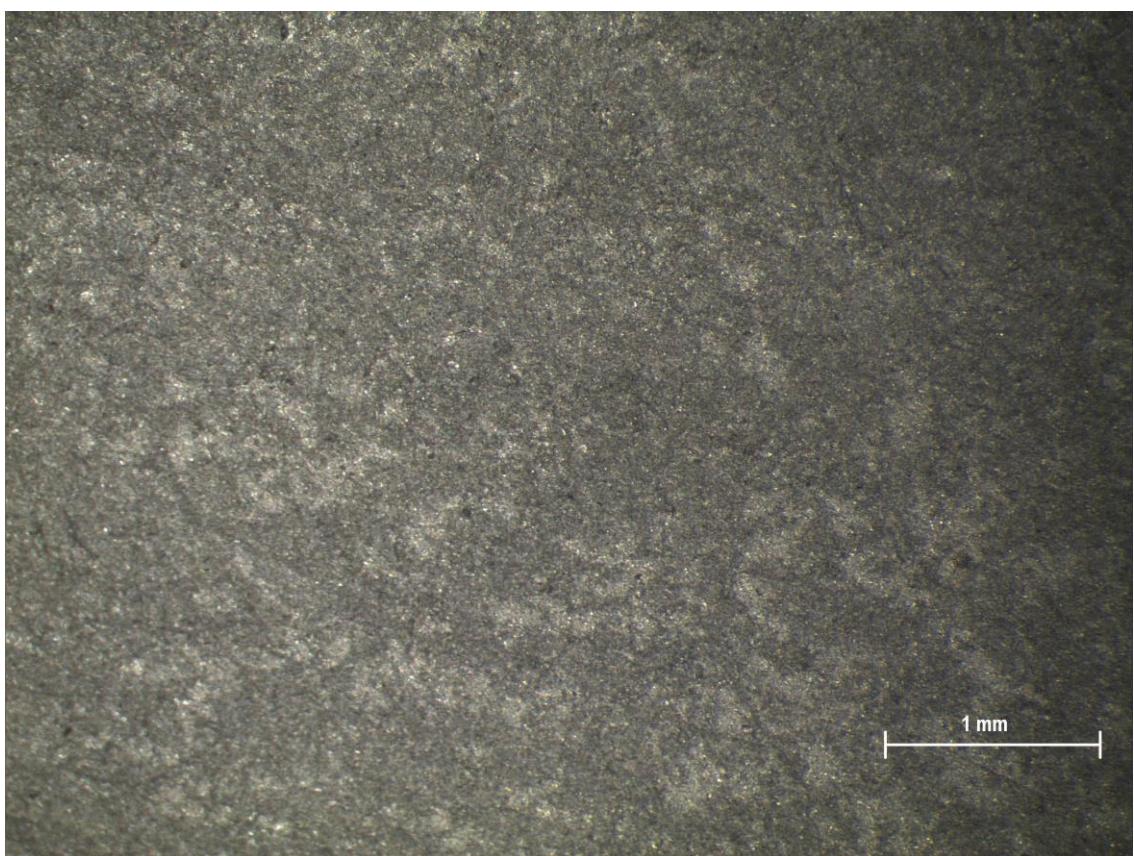
Slika 46. Uzorak WAAM 2 nakon cikličke polarizacije



Slika 47. Uzorak WAAM 3 prije ispitivanja



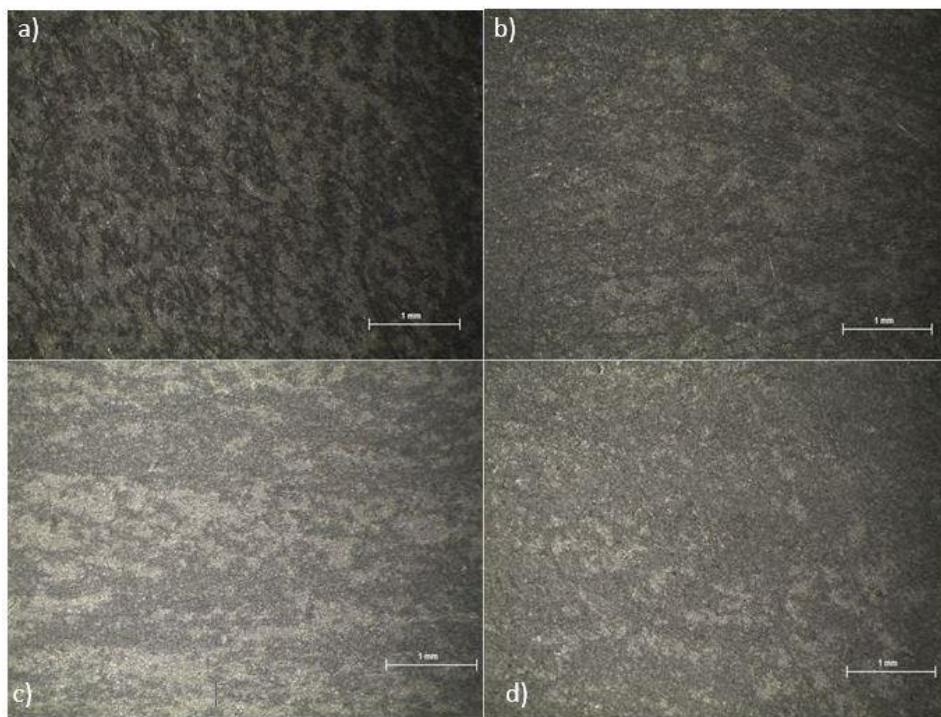
Slika 48. Uzorak WAAM 3 nakon Tafel polarizacije



Slika 49. Uzorak WAAM 3 nakon cikličke polarizacije

## 8. ANALIZA REZULTATA

- Kemijska analiza pokazuje da udio aluminija raste idući od ruba prema sredini nataložene legure, dok najmanji udio aluminija ima osnovni materijal od legure 5083. Iako sadrži najmanji udio aluminija, osnovni materijal sadrži dvostruko veći udio magnezija od WAAM uzorka.
- Korozijski potencijal poprima negativnije vrijednosti idući od ruba prema sredini nataložene legure. Osnovni materijal od legure 5083 poprima pozitivnije vrijednosti korozijskog potencijala od WAAM uzorka.
- Brzina korozije raste idući od ruba prema sredini nataložene legure. Osnovni materijal od legure 5083 pokazuje manje vrijednosti brzine korozije od WAAM uzorka.
- Potencijal rupičaste korozije poprima pozitivnije vrijednosti idući od ruba prema sredini nataložene legure. Osnovni materijal od legure 5083 pokazuje negativnije vrijednosti potencijala rupičaste korozije od WAAM uzorka.
- Uzorci dobiveni aditivnom proizvodnjom električnim lukom i žicom pokazuju veću otpornost na rupičastu koroziju od osnovnog materijala aluminijске legure 5083. Usporedba površina uzorka nakon cikličke polarizacije prikazana je slikom 50.



**Slika 50. Usporedba površine uzorka nakon cikličke polarizacije:** a) legura 5083, b) WAAM uzorak1, c) WAAM uzorak 2, d) WAAM uzorak 3

## 9. ZAKLJUČAK

Mogućnost postizanja odličnih mehaničkih svojstava i dobra korozionska postojanost čine aluminij i njegove legure jednim od najkorištenijih konstrukcijskih materijala. Stvaranje zaštitnog sloja, kao glavno obilježje zaštite od korozije, ujedno stvara poteškoće prilikom zavarivanja, odnosno aditivne proizvodnje. Postupak aditivne proizvodnje električnim lukom i žicom je relativno nov, ali obećavajući način proizvodnje. Omogućuje bržu, jeftiniju i proizvodnju s manjom potrošnjom materijala u odnosu na tradicionalne postupke proizvodnje. Cilj eksperimentalnog dijela je bio provjeriti korozionska svojstva slojeva provedbom komparativnih elektrokemijskih ispitivanja na uzorku osnovnog materijala aluminijске legure 5083 i na uzorcima izrađenim WAAM postupkom. Nakon ispitivanja kemijskog sastava utvrđeno je da uzorak osnovnog materijala legure 5083 ima gotovo dvostruko veći udio magnezija od uzorka izrađenih WAAM postupkom. Elektrokemijskim ispitivanjima su određeni potencijal otvorenog strujnog kruga, brzine korozije i potencijal jamičaste korozije uzorka. Koroziski potencijal postaje elektronegativniji idući prema središtu uzorka izrađenog WAAM postupkom, dok osnovni materijal od legure 5083 ima manje elektronegativan potencijal od WAAM uzorka. Nakon Tafelove ekstrapolacije je utvrđeno da brzina korozije raste prema središtu WAAM uzorka, dok osnovni materijal od legure 5083 ima manju brzinu korozije od WAAM uzorka. Nakon provođenja cikličke polarizacije utvrđene su vrijednosti potencijala jamičaste korozije, koji je elektronegativniji kod osnovnog materijala od legure 5083 nego kod uzorka izrađenih WAAM postupkom. Kod WAAM uzorka potencijal jamičaste korozije poprima pozitivnije vrijednosti idući prema sredini osnovno nataloženog uzorka. Ovi rezultati nam govore da će u 3,5 % - tnoj otopini NaCl do jamičaste korozije prvo doći kod osnovnog materijala od aluminijске legure 5083, a posljednja će korodirati površina WAAM uzorka broj 3 koja je najbliže sredini nataloženog uzorka. Provedena ispitivanja ukazuju da uzorci dobiveni WAAM tehnologijom pokazuju veću otpornost na rupičastu koroziju od osnovnog materijala što potvrđuje obećavajuću budućnost WAAM tehnologije.

## LITERATURA

- [1] Timothy J.Horn, Ola L.A.: Overview of Current Additive Manufacturing Technologies and Selected Applications, *Science Progress 2012, 95 (Pt 3)*: 255-82
- [2] Samuel H. Huang, Peng Liu, Abhiram Mokasdar. Liang Hou :Additive manufacturing and its societal impact: a literature review, *The International Journal of Advanced Manufacturing Technology*, 2012
- [3] H. Fayazfar, M. Salarian, A. Rogalsky, D. Sarker, P. Russo, V. Paserin, E. Toyserkani: A critical review of powder-based additive manufacturing of ferrous alloys: Process parameters, microstructure and mechanical properties, *Materials & Design*, 2018
- [4] Damir Godec: Aditivna proizvodnja - izrada alata, Katedra za prerađu polimera – Centar za aditivne tehnologije, Fakultet strojarstva i brodogradnje, Sveučilište u Zagrebu, 2021.
- [5] [https://3dprintingindustry.com/wp-content/uploads/2016/07/EBDM\\_Illustration-web.jpg](https://3dprintingindustry.com/wp-content/uploads/2016/07/EBDM_Illustration-web.jpg), pristupljeno prosinac 2021.
- [6] Dr. P. Colegrove: High deposition rate high quality metal additive manufacture using wire + arc technology, Cranfield University, 2013.
- [7] Moreira, A. F., Ribeiro, K. S. B., Mariani, F. E., & Coelho, R. T.: An Initial Investigation of Tungsten Inert Gas (TIG) Torch as Heat Source for Additive Manufacturing (AM) Process, *Procedia Manufacturing* 2020.
- [8] [https://www.researchgate.net/figure/Deposition-process-using-3D-TIG-method\\_fig7\\_301275591](https://www.researchgate.net/figure/Deposition-process-using-3D-TIG-method_fig7_301275591), pristupljeno prosinac 2021.
- [9] <https://designrobotics.net/2020/07/20/btw-what-is-waam/>, pristupljeno prosinac 2021.
- [10] T. Tucman: CMT proces - nova revolucija u digitalnom zavarivanju, 5. SEMINAR Aluminij i aluminijske legure – rukovanje, priprema, zavarivanje, Pula, 2008
- [11] Huang, W., Chen, S., Xiao, J., Jiang, X., & Jia, Y. (2021): Laser wire-feed metal additive manufacturing of the Al alloy, *Optics and Laser Technology*, Volume 134, 2021.
- [12] Wang, K., Liu, Y., Sun, Z., Lin, J., Lv, Y., & Xu, B.: Microstructural evolution and mechanical properties of Inconel 718 superalloy thin wall fabricated by pulsed plasma arc additive manufacturing, *Journal of Alloys and Compounds*, 2019.

- [13] Knezović, N., & Topić, A. (2018): Wire and Arc Additive Manufacturing (WAAM) – A New Advance in Manufacturing. New Technologies, Development and Application
- [14] <https://alloysilverstein.com/manufacturing-trends-additive-vs-traditional/>
- [15] I. Juraga, V. Alar, V. Šimunović, I. Stojanović : Korozija i metode zaštite od korozije
- [16] E. McCafferty: Introduction to Corrosion Science,2010.
- [17] <https://www.zerust.com/blog/2019/10/02/the-cost-of-corrosion/>, pristupljeno siječanj 2022.
- [18] <https://www.reuters.com/article/environment-france-tanker-trial-dc-idUSPAB00375220080116>, pristupljeno siječanj 2022.
- [19] Vesna Alar: Kemijska postojanost metala, Fakultet strojarstva i brodogradnje, Sveučilište u Zagrebu, 2015.
- [20] <https://slidetodoc.com/engineering-chemistry-revised-edition-isbn-978-81-265-2/>, pristupljeno siječanj 2022
- [21] [https://www.researchgate.net/figure/Scheme-of-electrochemical-corrosion\\_fig1\\_324229067](https://www.researchgate.net/figure/Scheme-of-electrochemical-corrosion_fig1_324229067) , pristupljeno siječanj 2022.
- [22] <https://www.app.org/resources/impact/corrosion-basics/group-1/uniform-corrosion>, pristupljeno siječanj 2022.
- [23] <https://fractory.com/aluminium-corrosion/> , pristupljeno siječanj 2022.
- [24] <https://vietnamcastiron.com/aluminum-alloys-corrosion-resistance/>,pristupljeno siječanj 2022.
- [25] <https://www.totalmateria.com/page.aspx?ID=CheckArticle&site=ktn&NM=187>, pristupljeno siječanj 2022.
- [26] Joseph R. Davis: Alloying: Understanding the Basics, 2001.
- [27] <http://www.alcotec.com/us/en/education/knowledge/techknowledge/understanding-the-alloys-of-aluminum.cfm>
- [28] [https://www.substech.com/dokuwiki/doku.php?id=effects\\_of\\_alloying\\_elements\\_on\\_properties\\_of\\_aluminum\\_alloys](https://www.substech.com/dokuwiki/doku.php?id=effects_of_alloying_elements_on_properties_of_aluminum_alloys)
- [29] Amin S. Azar, Angeliki Lekatou, Martin F. Sunding, Joachim S. Graff, Nicky Tzima and Spyros Diplas: Corrosion performance and degradation mechanism of a bi metallic aluminum structure processed by wire-arc additive manufacturing
- [30] Mario Liber: Optimizacija parametara za aditivnu proizvodnju legure Al-Mg električnim lukom i žicom, Završni rad, Fakultet strojarstva i brodogradnje, 2018.
- [31] <https://www.thermofisher.com/blog/ask-a-scientist/what-is-xrf-x-ray-fluorescence-and-how-does-it-work/> , pristupljeno veljača 2022.

[32] <https://www.corrosionpedia.com/definition/1067/tafel-plot>, pristupljeno veljača 2022.

[33] <https://www.corrosionpedia.com/definition/1377/cyclic-polarization>, pristupljeno veljača 2022.

## **PRILOZI**

I. CD-R disc