

Koroziska svojstva vanjske površine i poprečnog presjeka aluminijske legure dobivene postupkom aditivne proizvodnje električnim lukom i žicom oznake MA-6063

Oljača, Nina

Master's thesis / Diplomski rad

2025

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:235:935335>

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

*Download date / Datum preuzimanja: **2025-02-21***

Repository / Repozitorij:

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



SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET STROJARSTVA I BRODOGRADNJE

DIPLOMSKI RAD

Nina Oljača

Zagreb, 2025.

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET STROJARSTVA I BRODOGRADNJE

DIPLOMSKI RAD

Mentor:

Doc. dr. sc. Marin Kurtela, dipl. ing.

Student:

Nina Oljača

Zagreb, 2025.

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

Zahvaljujem se mentoru doc. dr. sc. Marinu Kurteli na pruženoj pomoći i savjetovanju pri pisanju rada.

Također se zahvaljujem asistentima mag.ing. Mislavu Štefoku i mag.ing.nav.arch. Ivanu Fatoviću na ukazanoj pomoći, te tehničkoj suradnici Dubravki Ulaga.

Veliko hvala mojoj obitelji i prijateljima na pruženoj podršci tokom studiranja.

Nina Oljača



SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET STROJARSTVA I BRODOGRADNJE

Središnje povjerenstvo za završne i diplomske ispite



Povjerenstvo za diplomske ispite studija strojarstva za smjerove:

Proizvodno inženjerstvo, inženjerstvo materijala, industrijsko inženjerstvo i menadžment,
mehatronika i robotika, autonomni sustavi i računalna inteligencija

DIPLOMSKI ZADATAK

Sveučilište u Zagrebu	
Fakultet strojarstva i brodogradnje	
Datum	Prilog
Klasa: 602 - 04 / 25 - 06 / 1	
Ur.broj: 15 - 25 -	

Student:

Nina Oljača

JMBAG: 0035221500

Naslov rada na hrvatskom jeziku:

Korozijska svojstva vanjske površine i poprečnog presjeka aluminijске legure dobivene postupkom aditivne proizvodnje električnim lukom i žicom označe MA-6063

Naslov rada na engleskom jeziku:

Corrosion properties of the outer surface and cross-section of the aluminum alloy obtained by wire marked MA-6063 and arc additive manufacturing

Opis zadatka:

Da bi se postigao najbolji učinak zavarivanja aluminija, preporuča se korištenje dodatnog metala žice čiji bi kemijski sastav bio jednak ili sličan osnovnom metalu matrice. Prekomjerno izgaranje legirnih elemenata, posebno u procesima kapljičnog prijenosa lukom, može imati značajan utjecaj na korozijsku postojanost dobivenog proizvoda pa je od iznimnog značaja poznavati numeričke vrijednosti masenih udjela kemijskih elemenata kao i njihovu raspodjelu u materijalu. Iako aluminijске legure iz skupine 6000 (AlMgSi) imaju izuzetno veliku primjenu u automobilskoj industriji (odbojnici, karoserije, konstrukcije tračničkih vozila) do sada nije postojao dodatni metal koji bi bio sličan metalu iz ove grupe. Razlog tome nalazi se u činjenici da predmetne legure, bez dodatka aditiva, imaju veliku sklonost ka nastanku vrućih pukotina. Prema znanstvenim istraživanjima, izbjegavanje vrućih pukotina kod aluminijskih legura može se pouzdano spriječiti dodatkom čestica Ti5B1. Ove nanočestice služe kao heterogene jezgre skrućivanja tijekom hlađenja taline i dovode do vrlo značajnog smanjenja veličine zrna. U ovom radu potrebno je koristiti prvi komercijalno dostupan dodatni metal, iz grupe 6000, sa sadržajem Ti5B1 od cca. 0,30%. U radu je potrebno napraviti sljedeće:

- Obraditi podjelu i svojstva aluminijskih legura, s detaljnim osvrtom na njihovu korozijsku postojanost i pojavnje korozijske oblike.
- Posebno se osvrnuti na aluminijiske legure iz serije 6XXX i njihove specifičnosti koje se odnose na korozijsku postojanost i utjecaj postupka aditivne proizvodnje električnim lukom i žicom (WAAM).
- Obraditi tehnologiju izrade proizvoda taloženjem materijala sloj na sloj, istaknuti prednosti i nedostatke u odnosu na klasične postupke izrade.
- U eksperimentalnom dijelu rada potrebno je provesti elektrokemijska korozijska ispitivanja, istosmjernom strujom, kako na referentnom uzorku od napravljenom od aluminijiske legure iz serije 6XXX tako i na uzorcima izrađenim WAAM postupkom pri različitim parametrima.
- Dobivene rezultate u obliku numeričkih i grafičkih podataka potrebno je analizirati i usporediti te izvesti zaključke.

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

Zadatak zadan:

28. studeni 2024.

Datum predaje rada:

30. siječnja 2025.

Predviđeni datum obrane:

6., 7. i 10. veljače 2025.

Zadatak zadao:

Doc.dr.sc. Marin Kurtela

Predsjednik Povjerenstva:

Prof. dr. sc. Ivica Garašić

SADRŽAJ

POPIS SLIKA.....	III
POPIS TABLICA	VI
POPIS OZNAKA.....	VII
POPIS KRATICA.....	VIII
SAŽETAK.....	IX
SUMMARY.....	X
1. Uvod.....	- 1 -
2. Aluminij i njegove legure.....	- 2 -
2.1. Aluminijske legure.....	- 3 -
3. Zavarivanje aluminija.....	- 7 -
3.1. Zavarljivost aluminija	- 7 -
3.2. TIG proces	- 8 -
3.3. MIG postupak	- 12 -
3.4. MIG-P postupak	- 13 -
3.5. CMT - postupak	- 14 -
3.6. AC MIG postupak.....	- 16 -
3.7. Nepravilnosti pri zavarivanju aluminija.....	- 17 -
3.7.1. Pojava pukotina	- 17 -
3.7.2. Poroznost.....	- 18 -
3.7.3. Zaostala naprezanja	- 19 -
4. WAAM tehnologija	- 23 -
4.1. WAAM postupak na aluminiju i legurama.....	- 27 -
5. Korozija aluminija	- 30 -
5.1. Korozijska postojanost 6xxx legure	- 31 -
5.2. Interkristalna korozija	- 32 -
5.3. Korozija u procjepu.....	- 33 -
5.4. Rupičasta korozija.....	- 34 -

6.	Eksperimentalni dio.....	- 37 -
6.1.	Opis eksperimenta.....	- 37 -
6.2.	Uzorci.....	- 37 -
6.2.1.	Kemijski sastav uzoraka.....	- 39 -
6.2.2.	Mikrostuktura uzoraka	- 41 -
6.2.3.	Priprema uzoraka za korozijska ispitivanja.....	- 45 -
6.3.	Ispitivanja u slanoj komori.....	- 49 -
6.3.1.	Analiza rezultata ispitivanja u slanoj komori	- 66 -
6.4.	Elektrokemijska ispitivanja.....	- 67 -
6.4.1.	Određivanje potencijala otvorenog strujnog kruga	- 68 -
6.4.2.	Elektrokemijska impedancijska spektroskopija (EIS).....	- 72 -
6.4.3.	Ciklička polarizacija.....	- 79 -
6.4.4.	Rezultati	- 85 -
7.	Zaključak.....	- 91 -
LITERATURA.....		- 92 -

POPIS SLIKA

Slika 1. Vlačna čvrstoća legura 6061-T6 (lijevo); 2017-T4, 6082-T6, 3004-H112 i 1100-H14 (desno) [2]	- 2 -
Slika 2. Shema TIG zavarivanja [8]	- 9 -
Slika 3. Shema MIG postupka zavarivanja [12]	- 12 -
Slika 4. Shema CMT procesa [15]	- 14 -
Slika 5. Dijagram vala struje CMT-procesa [16]	- 15 -
Slika 6. Pukotina na leguri 6061-14 [16]	- 18 -
Slika 7. Prikaz poroznosti na aluminiju [18].....	- 19 -
Slika 8. Mehanizam nastanka pora tokom zavarivanja [18]	- 19 -
Slika 9. WAAM zavareni zid i priprema uzorka za eksperiment [21]	- 21 -
Slika 10. Analiza zaostalih naprezanja [21]	- 21 -
Slika 11. Pregled definiranja slojeva za WAAM [23]	- 24 -
Slika 12. Efekt "stopenica" pri WAAM procesu [23].....	- 24 -
Slika 13. Opcije za programiranje putanje [23]	- 25 -
Slika 14. Stanica za WAAM proces [23]	- 26 -
Slika 15. Valjanje međuslojeva kod CMT WAAM procesa [27]	- 28 -
Slika 16. Intenzitet poroznosti na WAAM aluminiju u ovisnosti o protoku zaštitnog plina [28]	- 29 -
Slika 17. Polarizacijska krivulja aluminija u usporedbi s nehrđajućim čelikom [5]	- 31 -
Slika 18. Utjecaj starenja materijala na interkristalnu koroziju [26]	- 33 -
Slika 19. Korozija u procjepu u loše izvedenom korijenu zavara (a i b) i dobar zavar bez korozije na aluminijskim legurama koje su izložene HNO ₃ [2].....	- 34 -
Slika 20. Utjecaj klorida na potencijal za rupičastu koroziju [5]	- 35 -
Slika 21. Uzorci dobiveni WAAM postupkom zavarivanja	- 38 -
Slika 22. Referentni uzorak.....	- 39 -
Slika 23. Ručni prijenosni XRF uređaj	- 39 -
Slika 24. Mikrostruktura uzorka 11	- 41 -
Slika 25. Mikrostruktura uzorka 12	- 42 -
Slika 26. Mikrostruktura uzorka 13	- 43 -
Slika 27. Mikrostruktura uzorka 14	- 43 -
Slika 28. Mikrostruktura uzorka 22	- 44 -
Slika 29. Mikrostruktura uzorka 23	- 45 -
Slika 30. Pila korištena za rezanje uzoraka.....	- 46 -
Slika 31. Uzorci za elektrokemijska ispitivanja.....	- 47 -
Slika 32. Uzorci za ispitivanje u slanoj komori	- 48 -
Slika 33. Uzorci postavljeni u slanu komoru	- 49 -

Slika 34. Ispitivanje u slanoj komori na referentnom uzorku	- 50 -
Slika 35. Ispitivanje u slanoj komori na uzorku 11	- 51 -
Slika 36. Ispitivanje u slanoj komori na uzorku 12.....	- 54 -
Slika 37. Ispitivanje u slanoj komori na uzorku 13.....	- 56 -
Slika 38. Ispitivanje u slanoj komori na uzorku 14.....	- 59 -
Slika 39. Ispitivanje u slanoj komori na uzorku 22.....	- 61 -
Slika 40. Ispitivanje u slanoj komori na uzorku 23.....	- 64 -
Slika 41. Ispitna elektrokemijska ćelija	- 67 -
Slika 42. Ispitna površina uzoraka na neobrađenoj strani.....	- 68 -
Slika 43. Rezultati ispitivanja potencijala otvorenog strujnog kruga uzorka 11.....	- 69 -
Slika 44. Rezultati ispitivanja potencijala otvorenog strujnog kruga uzorka 12.....	- 69 -
Slika 45. Rezultati ispitivanja potencijala otvorenog strujnog kruga uzorka 13.....	- 70 -
Slika 46. Rezultati ispitivanja potencijala otvorenog strujnog kruga uzorka 14.....	- 70 -
Slika 47. Rezultati ispitivanja potencijala otvorenog strujnog kruga uzorka 22.....	- 71 -
Slika 48. Rezultati ispitivanja potencijala otvorenog strujnog kruga uzorka 23.....	- 71 -
Slika 49. Usporedba ispitivanja potencijala otvorenog strujnog kruga uzoraka	- 72 -
Slika 50. Shema ekvivalentnog strujnog kruga.....	- 73 -
Slika 51. Prikaz Nyquistovog dijagrama za uzorak 11	- 73 -
Slika 52. Prikaz Nyquistovog dijagrama za uzorak 12	- 74 -
Slika 53. Prikaz Nyquistovog dijagrama za uzorak 13	- 74 -
Slika 54. Prikaz Nyquistovog dijagrama za uzorak 14	- 75 -
Slika 55. Prikaz Nyquistovog dijagrama za uzorak 22	- 75 -
Slika 56. Prikaz Nyquistovog dijagrama za uzorak 23	- 76 -
Slika 57. Usporedba Nyquistovih dijagrama kod svih ispitnih uzoraka	- 76 -
Slika 58. Usporedba Rct i Cdl vrijednosti uzoraka	- 78 -
Slika 59. Ciklička polarizacija referentnog uzorka	- 80 -
Slika 60. Ciklička polarizacija uzorka 11	- 80 -
Slika 61. Ciklička polarizacija uzorka 12	- 81 -
Slika 62. Ciklička polarizacija uzorka 13	- 81 -
Slika 63. Ciklička polarizacija uzorka 14	- 82 -
Slika 64. Ciklička polarizacija uzorka 22	- 82 -
Slika 65. Ciklička polarizacija uzorka 23	- 83 -
Slika 66. Usporedba cikličke polarizacije svih uzoraka.....	- 83 -
Slika 67. Usporedba vrijednosti otpora nukleaciji jamica svih uzoraka	- 84 -
Slika 68. Mikroskopske slike uzoraka referentnog i 11 nakon elektrokemijskih ispitivanja	- 85 -
Slika 69. Mikroskopske slike uzoraka 12 i 13 nakon elektrokemijskih ispitivanja	- 86 -
Slika 70. Mikroskopske slike uzoraka 14 i 22 nakon elektrokemijskih ispitivanja	- 87 -

Slika 71. Mikroskopske slike uzorka 23 nakon elektrokemijskih ispitivanja- 88 -

POPIS TABLICA

Tablica 1. Svojstva čistog aluminija [2]	- 3 -
Tablica 2. Oznake i opis lijevanih aluminijskih legura [4,5]	- 4 -
Tablica 3. Oznake gnječenih legura uz kratki opis [4, 5]	- 5 -
Tablica 4. Parametri WAAM tehnologije zavarivanja uzoraka	- 37 -
Tablica 5. Kemijski sastav uzoraka	- 40 -
Tablica 6. Parametri ispitivanja u slanoj komori	- 49 -
Tablica 7. Intenzitet promjene površine uslijed korozije	- 66 -
Tablica 8. Ispitna površina uzorka	- 68 -
Tablica 9. Rezultati dobiveni EIS analizom uzorka.....	- 77 -
Tablica 10. Rezultati cikličke polarizacije uzorka	- 84 -

POPIS OZNAKA

Oznaka	Mjerna jedinica	Značenje/opis
c	J mol ⁻¹ K ⁻¹	specifični toplinski kapacitet
C _{dl}	F cm ²	kapacitet električnog dvosloja
C _{oks}	F cm ²	kapacitet oksidnog sloja
E	N/mm ²	modul elastičnosti
E _{ok}	mV	potencijal otvorenog strujnog kruga
E _{pit}	mV	potencijal rupičaste korozije
E _{zpit}	mV	potencijal repasivacije
H	MPa	tvrdoća
I	A	jačina struje
k	-	koeficijent toplinske iskoristivosti
Q	kJ/mm	unos topline
q	l/min	protok zaštitnog plina
R	μΩcm	električni otpor
R _{ct}	Ω cm ²	otpor prijenosu naboja
R _e	Ω cm ²	otpor elektrolita
R _{oks}	Ω cm ²	otpor oksidnog sloja
s	mm	slobodni kraj žice
t	°C	talište
t	s	vrijeme
U	V	napon
v	mm/s	brzina zavarivanja
ΔE	mV	otpor nukleaciji jamica
λ	W/mK	toplinska vodljivost
ρ	kg/m ³	gustoća

POPIS KRATICA

Kratica	Značenje/opis
AC	eng. <i>Alternating Current</i>
CAD	eng. Computer Aided Design
CMT	eng. <i>Cold Metal Transfer</i>
CMT PADV	eng. <i>Cold metal transfer – pulse advanced</i>
CMT-ADV	eng. <i>Cold metal transfer – advanced</i>
CMT-P	eng. <i>Cold metal transfer – pulse</i>
CP	ciklička polarizacija
DCEN	eng. <i>Direct current electrode negative</i>
DCEP	eng. <i>Direct current electrode positive</i>
EIS	elektrokemijska impedancijska spektroskopija
eng.	engleski
FCC	eng. <i>Face-centered cubic structure</i>
GMAW	eng. <i>Gas Metal Arc Welding</i>
GTAW	eng. <i>Gas Tungsten Arc Welding</i>
MIG	eng. <i>Metal Inert Gas</i>
OK	otvoreni krug
STL	file format
TIG	eng. <i>Tungsten Inert Gas</i>
WAAM	eng. <i>Wire Arc Additive Manufacutring</i>
ZUT	zona utjecaja topline

SAŽETAK

Pri zavarivanju aluminija preporuča se korištenje dodatnog materijala jednakog ili sličnog kemijskog sastava kako bi konačna svojstva bila optimalna. Uzorci ispitivani u ovom radu izrađeni su aditivnom proizvodnjom električnim lukom i žicom (WAAM). Žica je komercijalno dostupan dodatni materijal oznake MA-6063. Dodatkom čestica Ti5B1 pouzdano se može spriječiti nastanak vrućih pukotina, koje su česta pojava kod WAAM postupka zavarivanja zbog visokog unosa topline. Korištena žica ima cca. 0,30% sadržaj tih čestica.

Eksperimentom u ovom radu ispituje se korozionska postojanost dobivenih uzoraka, s posebnim naglaskom na otpornost na rupičastu koroziju. Rupičasta korozija opasan je tip korozije koji nastaje neprimjetno i brzo. Elektrokemijskim ispitivanjima (elektrokemijska impedancijska spektroskopija i ciklička polarizacija) i ispitivanjima u slanoj komori doneseni su zaključci o korozionskom ponašanju ove aluminijске legure. Također je uzet u obzir različit unos topline u slojevitoj proizvodnji WAAM procesom, koji znatno utječe na različitost mikrostrukture i mehaničkih svojstava, te uspoređena mjerena na različitim područjima uzorka.

Ključne riječi: Aditivna proizvodnja električnim lukom i žicom, aluminij, rupičasta korozija, elektrokemijska impedancijska spektroskopija, ciklička polarizacija, slana komora.

SUMMARY

When welding aluminum, it is recommended to use filler material with identical or similar chemical composition to ensure optimal final properties. The samples examined in this study were produced by Wire Arc Additive Manufacturing (WAAM) using an electric arc and wire. The wire used is a commercially available filler material labeled MA-6063. By adding Ti5B1 particles, the occurrence of hot cracking, also known as solidification cracking, which are a common issue in the WAAM welding process due to high heat input, can be reliably prevented. The wire contains approximately 0.30% of these particles.

This study investigates the corrosion resistance of the obtained samples, with a particular focus on resistance to pitting corrosion. Pitting corrosion is a dangerous type of corrosion that occurs unnoticed and progresses rapidly. Conclusions about the corrosion behavior of this aluminum alloy were drawn through electrochemical tests (electrochemical impedance spectroscopy and cyclic polarization) and salt spray chamber testing. The study also considered the varying heat input in the layered production process of WAAM, which significantly affects the microstructure and mechanical properties, and compared measurements across different areas of the samples.

Key words: Wire Arc Additive Manufacturing (WAAM), aluminum, pitting corrosion, electrochemical impedance spectroscopy, cyclic polarization, salt spray chamber.

1. Uvod

Aditivna proizvodnja električnim lukom i žicom (WAAM) je moderna tehnologija koja se razvila zbog potrebe za brzim, efikasnim, ekonomičnim i automatiziranim načinom proizvodnje raznih modela, jednostavne i vrlo složene geometrije prilikom čega dolazi do značajne uštede materijala, smanjenja vremena i broja neophodnih tehnologija korištenih za proizvodnju željenog izratka. Za razliku od konvencionalnih proizvodnih metoda i postupaka kod kojih se finalni izgled modela uglavnom dobiva uklanjanjem nepotrebnog materijala, pri čemu se generira otpad i neučinkovito koristi sirovina, kod aditivne proizvodnje konačni oblik obratka osigurava smanjenje proizvodnog otpada kao i proizvodnju konačnog dijela u vrlo uskom tolerancijskom polju. S obzirom na činjenicu da se tvrtke svakodnevno suočavaju s izazovima kao što su kratki rokovi isporuke, poboljšana produktivnost, inovativnost te izrada proizvoda od različitih materijala za određene vremenske i lokacijske zahtjeve, primjenom predmetne tehnologije moguće je odgovoriti suvremenim izazovima te na taj način osigurati konkurentnost i kvalitetu.

Aluminij kao vrlo značajan konstrukcijski materijal zbog svojih izuzetnih svojstava ima važnu ulogu u tehničkoj primjeni. Kako bi se sve njegove prednosti uspješno implementirale u WAAM tehnologiju i na taj način dodatno modernizirao i skratio proces proizvodnje, te povećala kvaliteta i geometrijska točnost, na konačnim izradcima od aluminija i aluminijskih legura potrebno je provesti čitav niz znanstvenih ispitivanja.

Aluminij i aluminijске legure su lagan i čvrst materijal koji je ponekad izazovno zavarivati. Unos topline, naprezanja, deformacije i poroznost samo su neki od problema koji najviše dolaze do izražaja kod zavarivanja tankih komada.

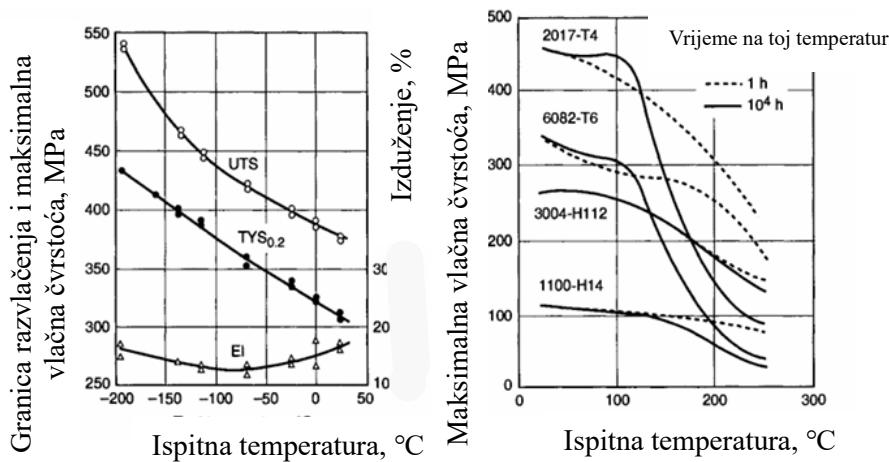
Ovim radom se žele istražiti prednosti i nedostatci WAAM tehnologije dobivanja aluminija i dati pregled tehnologije, materijala i njegovih svojstava.

2. Aluminij i njegove legure

Zbog odličnog omjera mase i čvrstoće, među mnogobrojnim drugim materijalima aluminij se izdvaja kao poželjan konstrukcijski materijal. Lagan i ujedno izdržljiv te oporan metal najveću je promjenu uzrokovao kod transportnih vozila. Razna prijevozna sredstva poput brodova, zrakoplova i automobila (više od 40% automobila je od aluminija) zbog aluminija imaju sličnu čvrstoću i izdržljivost, ali puno manju masu. U moderno doba, s ekološkom osviještenosti, taj faktor je u velikoj mjeri dobio na važnosti jer manja masa znači manji utrošak goriva, te time manju emisiju CO₂.

U građevinarstvu se također koristi zbog manje mase, korozijske postojanosti, mehaničkih svojstava te estetskih razloga (instalacije, nosive konstrukcije, krovni pokrovi, vrata, prozori, rolete, fasadne obloge, građevinski elementi), a u proizvodnji sportske opreme i vozila je često korištena legura zbog lakoće i izdržljivosti (bicikli, teniski reketi). Osim u navedenim područjima, koristi se i u informatičkoj (mobiteli laptopi, tableti) te industriji pakiranja (aluminijске folije i limenke) gdje ima veliku ulogu u zaštiti komponenti i disipaciji topline kod raznih kućišta [1].

Aluminij je općenito metal koji se ističe svojim estetskim izgledom, formabilnosti, malom masom i otpornosti na koroziju. Čvrstoća materijala obično mu je manja od čelika, ali dodatkom određenih legirnih elemenata aluminij (npr. legura AA7075) može imati i veću čvrstoću od čelika. Posebnost materijala karakterizira iznimna vlačna čvrstoća i na niskim temperaturama, kao što je prikazano na primjeru legura 6061-T6 (lijevo); 2017-T4, 6082-T6, 3004-H112 i 1100-H14 (desno) na slici 1 [2].



Slika 1. Vlačna čvrstoća legura 6061-T6 (lijevo); 2017-T4, 6082-T6, 3004-H112 i 1100-H14 (desno) [2]

Gustoća aluminija je $2,7 \text{ g/cm}^3$, što je otprilike trećina gustoće čelika ($7,83 \text{ g/cm}^3$). Temperatura tališta aluminija (660°C) slična je temperaturi tališta magnezija (650°C). Gustoća aluminija manja je od one kod magnezija ($1,74 \text{ g/cm}^3$), ali magnezij nije toliko korišten materijal zbog lošije formabilnosti. Aluminij ima dobru formabilnost zahvaljujući FCC kristalnoj rešetki, s mnoštvom kliznih ravnina, za razliku od HCP rešetke magnezija koja nije simetrična i gušće je stisnuta. [3]

Tablica 1. Svojstva čistog aluminija [2]

Svojstva čistog aluminija	
Gustoća	2700 kg/m^3
Tvrdota	167 (HV), 245 MPa (HB)
Specifični toplinski kapacitet na 25°C	$24,200 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$
Talište	$660,32^\circ\text{C}$
Modul elastičnosti	$6,7 \times 10^4 \text{ N/mm}^2$
Električna otpornost	$2,65 \mu\Omega\text{cm}$
Toplinska vodljivost	235 W/mK

Aluminij je materijal koji ima odličnu otpornost na koroziju zbog spontanog formiranja pasivnog filma aluminijevog oksida na površini materijala. Oksidni sloj (Al_2O_3) jako je postojan, dugotrajan i samoobnavljajuć. Aluminijev oksid tali se na temperaturi od 2060°C što je čak 1400°C više od tališta aluminija. Koroziska otpornost se može povećati procesom anodizacije prilikom čega dolazi do formiranja oksidnog sloja kontrolirane debljine umjetnim putem.

2.1. Aluminijske legure

Prema načinu proizvodnje aluminij se dijeli na lijevane i gnječene aluminije. Lijevane legure napravljene su za lako ulijevanje taline u kalupe, gdje se hlađe i očvršćuju. Korisne su u slučajevima gdje je potreban složen oblik ili je potrebna visoka produktivnost procesa. Također se upotrebljavaju za dijelove motora, mjenjače, kotače, alatne dijelove i komponente za pumpe. Gnječene legure koriste se za laku obradu postupcima poput valjanja, savijanja i kovanja. Također se koriste za radne uvjete koji zahtijevaju visoku čvrstoću i otpornost na zamor materijala. Učestala primjena gnječenih legura prisutna je kod izrade zrakoplovnih struktura, krila, vagone, spremnike pod tlakom itd.

Lijevane legure označavaju se pomoću 3 broja, nakon kojih dolazi decimalna točka (.0). Oznake .1 i .2 odnose se na sastav ingota, koji bi nakon odgovarajućih toplinskih obrada trebali odgovarati traženim specifikacijama odljevka. U tablici 2 dane su oznake i kratak opis za svaki tip lijevane legure [4].

Tablica 2. Oznake i opis lijevanih aluminijskih legura [4,5]

Oznaka lijevane legure	Opis
1xx.x	Nelegirani sastav.
2xx.x	Legure sa glavnim legirnim elementom bakrom.
3xx.x	Legure sa glavnim legirnim elementom silicijem. Ostali legirni elementi često su bakar i magnezij. Najčešće se koristi.
4xx.x	Legure sa glavnim legirnim elementom silicijem.
5xx.x	Legure sa glavnim legirnim elementom magnezijem.
6xx.x	Ne koriste se.
7xx.x	Legure s glavnim legirnim elementom cinkom. Ostali legirni elementi često su bakar i magnezij.
8xx.x	Legure s glavnim legirnim elementom kositrom.
9xx.x	Ne koriste se.

Gnječene legure označavaju se s 4 broja. U tablici 3 prikazana je klasifikacija gnječenih legura s kratkim opisom svake legure.

Tablica 3. Oznake gnježdenih legura uz kratki opis [4, 5]

Oznaka lijevane legure	Opis
1xxx	Nelegirani sastav, koristi se za pakiranja, kao folija, konstrukcijska obloga, krovni materijal...
2xxx (Al-Cu)	Legure sa glavnim legirnim elementom bakrom. Magnezij je često sekundarni legirni element. Koristi se u zrakoplovstvu zbog visoke vlačne čvrstoće (do 455 MPa).
3xxx (Al-Mn)	Legure sa glavnim legirnim elementom manganom. Koristi se za pakiranja, foliju, kemijske spremnike.
4xxx (Al-Si)	Legure sa glavnim legirnim elementom silicijem. Koristi se u zavarivačkim šipkama i pločama za lemljenje.
5xxx (Al-Mg)	Legure sa glavnim legirnim elementom magnezijem. Koristi se za trupove brodova i općenito u maritimnom okolišu.
6xxx (Al-Si-Mg)	Legure sa glavnim legirnim elementima magnezijem i silicijem.
7xxx (Al-Mg-Zn)	Legure s glavnim legirnim elementom cinkom. Ostali legirni elementi često su bakar, magnezij, krom i cirkonij. Koristi se za konstrukciju zrakoplova (najveća vlačna čvrstoća od svih legura ≥ 500 MPa moguće postići).
8xxx	Legure s ostalim legirnim elementima, koji mogu biti željezo, kositar i litij.
9xxx	Ne koriste se.

Svaki od spomenutih legirnih elemenata ima svoju funkciju, a neki od njih su:

- Magnezij (Mg) – povećava čvrstoću
- Mangan (Mn) – povećava čvrstoću
- Bakar (Cu) – povećava čvrstoću, omogućuje formiranje precipitata, smanjuje otpornost na koroziju, žilavost i zavarljivost. Ima dobru topivost i obično se dodaje između 1 i 10%
- Silikon (Si) – povećava čvrstoći i žilavost, u kombinaciji s magnezijem formira precipitate. Snižava talište i povećava duktilnost taline.
- Cink (Zn) – povećava čvrstoću, omogućuje formiranje precipitata, može uzrokovati napetosnu koroziju
- Željezo (Fe) – povećava čvrstoću
- Krom (Cr) – povećava otpor na napetosnu koroziju
- Nikal (Ni) – povećava otpornost na visoke temperature
- Titanij (Ti) – koristi se za rafiniranje zrna

- Cirkonij (Zr) – koristi se za rafiniranje zrna
- Litij (Li) – postepeno povećava čvrstoću i modul elastičnosti, smanjuje gustoći i omogućuje očvršćivanje precipitata
- Kositar (Pb) – poboljšava otpor na abraziju

U leguri serije 6xxx najveću ulogu imaju magnezij i silicij. Magnezij u leguri AlMgSi doprinosi povećanju čvrstoće tako što formira precipitate poput Mg_2Si i $MgAl_2O_4$. Magnezij također doprinosi povećanju korozijske otpornosti, a zaštitni film koji nastaje posebno je otporan na morski okoliš. Silicij doprinosi povećanju čvrstoće formiranjem precipitata. Osim toga silicij u leguri poboljšava viskoznost aluminijeve taline pa je lakše formirati tanke i geometrijski zahtjevne limove. Osim toga leguri doprinosi povećanjem otpornosti na abraziju, što je posebno bitno u automobilskoj industriji gdje dolazi često do kontakta između različitih dijelova [1].

3. Zavarivanje aluminija

Aluminij i legure aluminija mogu se zavariti raznim postupcima: plinskim zavarivanjem, elektrolučnim postupcima, zavarivanje trenjem, laserskim zavarivanjem, ultrazvučnim zavarivanjem, od kojih su najpopularniji postupci TIG i MIG i njihove varijacije.

3.1. Zavarljivost aluminija

Aluminij svoju FCC rešetkastu mikrostukturu zadržava sve do točke tališta, zbog čega ne dolazi do alotropskih modifikacija tokom procesa. Čvrstoća aluminija takođe je slična u cijeloj zoni utjecaja topline (ZUT). Iako je čvrstoća u ZUT-u poprilično kontinuirana, u tom području dolazi do znatnog pada u čvrstoći u odnosu na ostatak materijala. Osim pada čvrstoće, zavarivanje može uzrokovati poroznost, tople pukotine, slabu difuziju u spoju, smanjenu koroziju i otpornost i oksidaciju.

Faktori koji imaju utjecaj na zavarljivost aluminija su: oksidni sloj, toplinska vodljivost, toplinska rastezljivost i karakteristike taline.

Oksidni sloj na aluminiju zbog njegovog velikog afiniteta prema kisiku stvara se trenutno u kontaktu sa zrakom, pri čemu debljina filma iznosi oko $0,01 \mu\text{m}$. Točka tališta je na 2060°C . Kako bi se dobio zavar bez nepravilnosti Al_2O_3 se može ukloniti mehanički metodama poput strojnom obradom, brušenjem, žičanom četkom ili kemijski. Sloj se također može ukloniti korištenjem katodne zaštite u obliku DCEP (eng. *Direct current electrode positive*) vrstom ili izmjeničnim izvorom struje, koji se koriste u postupcima poput GMAW i GTAW-a. Oksidi koji se ne uklone i ostanu zarobljeni u zavaru mogu prouzročiti smanjenje žilavosti, manju homogenost zavara i naposlijetku pucanje zavara. Kako ne bi došlo do ponovnog formiranja oksidnog sloja tokom zavarivanja, područje se štiti inertnim plinom poput argona i helija.

Toplinska vodljivost najviše utječe na zavarljivost materijala. Aluminij ima duplo manju toplinsku vodljivost od bakra, a $4\times$ veću od niskougličnog čelika, pa je potrebno 4 puta brže dovoditi toplinu kako bi se postigla ista temperatura. Veća toplinska vodljivost također ima svoju prednost, naime zavar se puno brže hlađi i očvršćuje, što je posebno praktično kod zavarivanja u različitim težim položajima, poput nadglavnih i vertikalnih položaja zavarivanja.

Toplinska rastezljivost je vrlo važan čimbenik kod zavarljivosti aluminija i duplo je veća nego kod čelika. Hlađenjem nakon provedenog postupka zavarivanja, uslijed skupljanja materijala može doći do nastanka pukotina. Potrebno je smanjiti unos topline i po potrebi zavariti

privremene zavare koji bi spriječili toplinske deformacije (npr., obostrani T-spoj limova AlMgSi legure debljine 25 mm trebao bi imati privremeni zavari na svakih 100 mm po dužini zavara). Poželjno je također imati veće brzine zavarivanja kako bi unos topline bio što manji.

Talište aluminija manje je od čelika, što za zavarivanje znači da je unos topline (Q) zavarivanja puno niži nego za ostale materijale. Unos topline u zavarivanju računa se prema HR EN 1011-2 normi i formula glasi [6]:

$$Q = k \times \frac{U \times I}{v} \times 10^{-3} \frac{\text{kJ}}{\text{mm}} \quad (1)$$

Gdje su:

k - koeficijent toplinske iskoristivosti [/]

U – napon [V]

I – jačina struje [A]

v - brzina zavarivanja [mm/s]

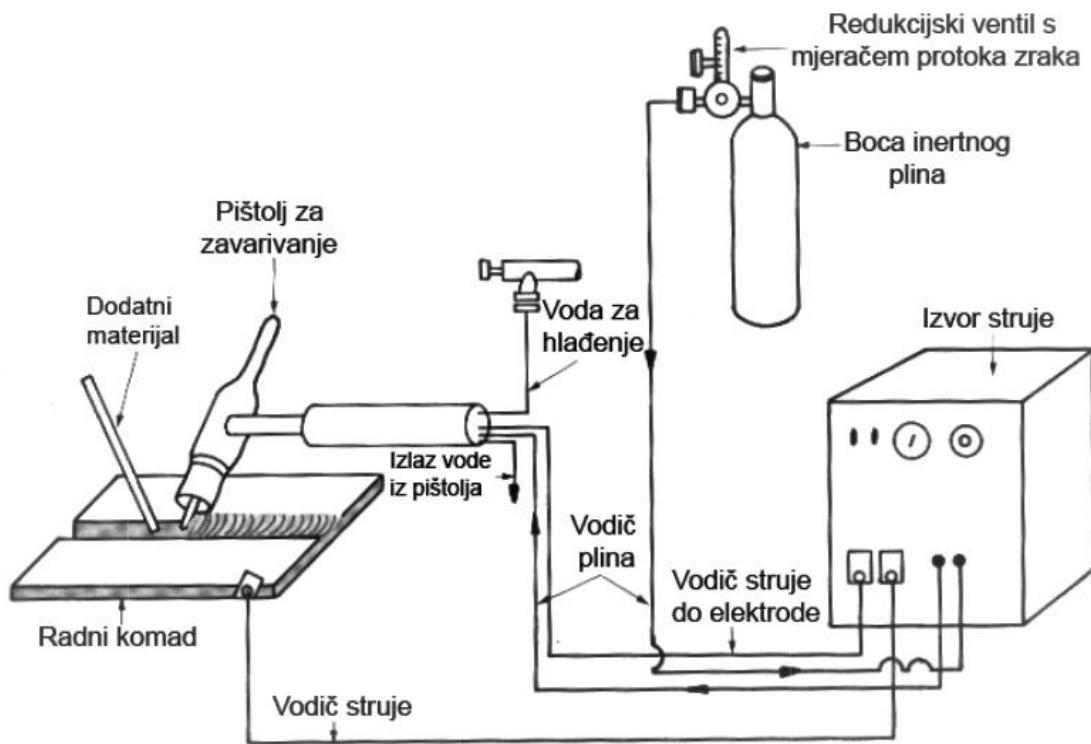
Električna vodljivost ima velik utjecaj na zavarivanje električnim otporom, dok na druge vrste zavarivanja nema. Električni otpor ima utjecaja na tok struje kroz metal, pa na mjestima prolaska struje dolazi do otapanja metala, a time i do spajanja. Aluminij ima veću električnu vodljivost od čelika pa je potrebna veća struja kako bi se zavario spoj istih dimenzija i debljine materijala.

Tijekom zavarivanja aluminij, za razliku od čelika, ne mijenja boju, stoga je zavarivaču teže procijeniti temperaturu radnog komada.

Magnetska puhanja ne predstavljaju problem pri zavarivanju aluminija jer nije magnetičan. [3]

3.2. TIG proces

TIG zavarivanje je elektrolučno zavarivanje metaljivom elektrodom u zaštitnoj atmosferi inertnog plina. TIG je primjenjiv za sve vrste materijala, nema rasprskavanja kapljica te je pogodan za primjenu u svim položajima. Predmetnim zavarivanjem postiže se visoka kvaliteta zavara, bez troske, dima i isparavanja. Brzina dodavanja žice ne ovisi o energiji električnog luka. Moguća je automatizacija procesa kod velikih serija. TIG postupak najčešći je postupak koji se koristi za zavarivanje aluminija i aluminijevih legura u praksi. [7] Na slici 2. prikazan je TIG postupak.



Slika 2. Shema TIG zavarivanja [8]

Nedostatci TIG postupka su otežan rad na otvorenom (vjetar), neekonomičnost pri većim debljinama materijala, potreba za većom čistoćom i kvalitetom površine te pripreme spoja. Također, velika je uloga zavarivača u TIG postupku. TIG postupkom može se zavarivati s i bez dodatnog materijala. Iako su brzine zavarivanja te depozit materijala sporiji nego kod MIG zavarivanja, TIG zavari su kvalitetniji što znači da imaju i višu cijenu. Temeljna oprema za TIG zavarivanje sastoji se od izvora struje, pištolja za zavarivanje, zaštitnog plina, dodatni materijal (žica) i ponekad sustav za vodeno hlađenje [9].

Za većinu materijala kod zavarivanja koristi se istosmjerni izvor struje s pozitivnim polaritetom elektrode (DCEP). Aluminij spontano formira na površini okside, koji su uglavnom postojani kod zaštite od korozije, ali nisu poželjni kod zavarivanja, jer mogu ostati zarobljeni u talini zavara. DCEN nije prikladna za ručno zavarivanje aluminija jer ne može očistiti okside. Kod izmjeničnog izvora struje (AC), u trenutku kada je elektroda na pozitivnom polu izvora dolazi do raspada sloja oksida, odnosno u trenutku kada je na negativnom dolazi do hlađenja elektrode. Uspostavljanje luka lakše je u dijelu ciklusa dok je elektroda na negativnom polu, dok se zbog loše provodnosti elektrona aluminija može dogoditi da struja uopće ne prolazi kroz pozitivni dio ciklusa i ne uzorkuje čišćenje aluminija, tj. raspadanja oksidnog sloja. U tim slučajevima

dolazi do nestabilnog luka, te može doći do nastanka istosmjerne struje u sekundarnom strujnom krugu te na kraju i do pregrijavanja transformatora. U starijim strojevima ova pojava se sprječava suprotnom strujom koja je skladištena u baterijama, dok se u modernijim uređajima instaliraju zaštitni kondenzatori u glavnom strujom krugu, koji zaustavljaju protok neželjene struje. Kako bi se olakšala ponovna uspostava električnog luka, koristi se izmjenična struja s visokom frekvencijom. U blizini luka ovakva struja može oštetiti električne spojeve, te treba biti oprezan u radu, a ponekad je čak potrebna i prikladna zaštita Faraday-im kavezom. Moderniji uređaji umjesto sinusnog vala koriste kvadratni val i time mogu postići upravljanje s duljinom ciklusa na pozitivnoj i negativnoj elektrodi. Noviji inverteri mogu produljiti trajanje ukupnog ciklusa na negativnoj elektrodi od 50% do 90%. Time se mogu postići precizniji luk, bolja penetracija i veće brzine zavarivanja, ali uz smanjeno djelovanje katodne reakcije uklanjanja oksidnog sloja. Povećanje trajanja ciklusa na pozitivnom polu, smanjuje penetraciju i povećava širinu zavara, što je korisno kod tankih materijala. Kvadratni valovi također smanjuju trošenje elektrode, te time smanjuju rizik od uključaka volframa u zavaru [9].

Ipak, TIG zavarivanje istosmjernom strujom s elektrodom spojenom na negativni pol, (DCEN) moguće je koristiti za aluminij, uz helij kao zaštitni plin. U praksi se jako rijetko koristi za ručno zavarivanje, već je korisna metoda kod automatiziranog TIG zavarivanja. Time se postiže veća temperatura luka te veća penetracija, što omogućava visoke brzine zavarivanja, te se također mogu zavariti veće debljine materijala. U ovoj metodi preferira se korištenje volframove elektrode s dodatkom torijevog oksida, koji doprinosi očuvanju elektrode i smanjuje uključke volframa u zavaru. Nedostatak procesa je nastanak čađe u zoni utjecaja topline koja ne utječe na kvalitetu zavara, ali ju je potrebno ukloniti kako ne bi kasnije utjecala na pojavu korozije. Budući da se aluminijevi oksidi nalaze na površini, a svojstvo njihovih uklanjanja kao kod TIG zavarivanja izmjeničnom strujom izostaje, potrebno je staviti veći naglasak na pripremu i čišćenje površine [9].

Zaštitni plinovi koji se najčešće koriste za TIG zavarivanje aluminija i aluminijevih legura su helij i argon. Koriste se kao čisti argon, čisti helij i razne mješavine istih, a najpopularniji izbor je čisti argon. Kod zavarivanja izmjeničnom strujom najviše se koristi čisti argon. Argonom se postiže dobra stabilnost luka te se osigurava lakše uspostavljanje luka. Mješavine argon/helij koriste se za postizanje većeg unosa topline. Mješavine od 25% helija i 75% argona se najčešće koriste za AC-TIG zavarivanje. Generalno se deblji dijelovi zavaruju s helijem. Helij je skuplji od argona, a također ima i manju gustoću te je potrebna veća brzina protoka plina. Ipak, helijem

se dobije veći unos topline, a time i povećanje brzine i produktivnosti, te se može u nekim slučajevima kompenzirati cijena s obzirom na argon [10].

Prednosti argona u usporedbi s helijem su:

- lakša uspostava luka,
- niži napon za određenu duljinu luka (posebno korisno kod tanjih dijelova),
- manji protok plina (argon je teži od zraka),
- dostupnost i cijena [9].

Prednosti helija u usporedbi s argonom su:

- manja zona utjecaja topline,
- veći napon za određenu duljinu luka (korisno kod debljih dijelova),
- veće brzine zavarivanja,
- veća penetracija zbog većeg unosa topline
- bolja pokrivenost područja taline u vertikalnim i nadglavnim položajima (helij je lakši od zraka) [9].

Zaštitni plin potrebno je primijeniti prije početka zavarivanja kako bi se cijevi i pištolj za zavarivanje ispunili zaštitnim plinom, te kako bi se stvorila zaštitna atmosfera oko elektrode. Nakon zavarivanja također treba omogućiti protok plina kako bi zaštitna atmosfera spriječila oksidaciju tokom skrućivanja taline. [11]

Volframove elektrode, koje se koriste za TIG zavarivanje aluminija, obično su s dodacima torijevih i cirkonijevih oksida. Njihovo dodavanje omogućuje lakšu uspostavu luka, stabilniji luk te dulji životni vijek elektrode. U skorije vrijeme, kao dodaci, koriste se cirkonij, cerij i lantan koji još više produljuju trajanje elektrode. Razvoj elektroda s ovim dodacima imaju ulogu zamjene onih s torijevim oksidom jer je torij radioaktivran.

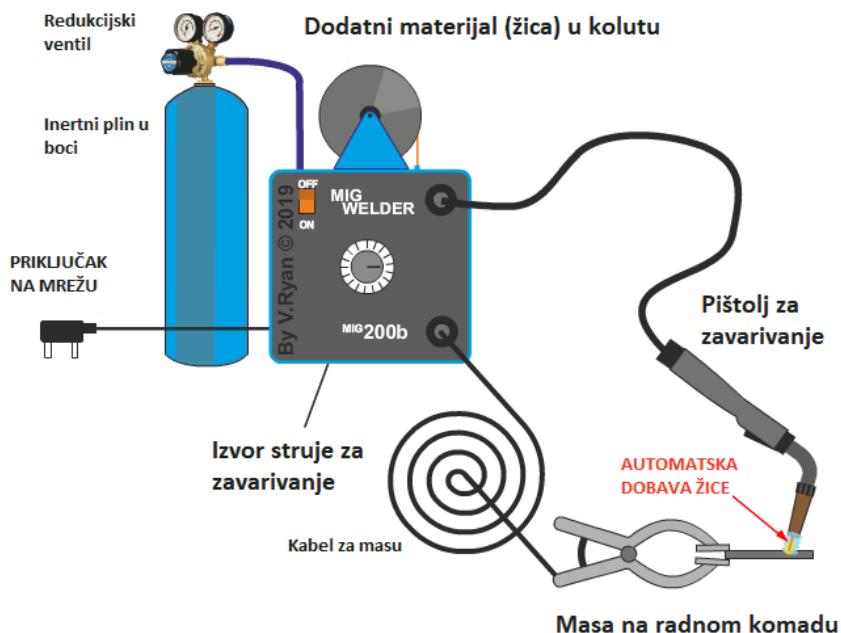
Elektrode s dodatkom cirkonija preferiraju se za AC-TIG zavarivanje jer imaju višu točku tališta te mogu podnijeti veće temperature zagrijavanja od čistih volframovih ili elektroda s dodatkom torija. Također imaju manju mogućnost ljuštenja, a time i zagađivanje taline.

Vrh elektrode poprima zaobljeni oblik prilikom zavarivanja, te je poželjno imati elektrodu s takvim vrhom ili istu modificirati. Prije zavarivanja preporuča se zagrijavanje elektrode na probnom dijelu kako bi se formirao zaobljeni vrh. Prekratka elektroda će dovesti do pregrijavanja, a predugačka do nestabilnog rada te je pri izboru elektrode potrebno imati na

umu preporučene veličine elektrode proizvođača. Vrh elektrode ne bi trebao biti više od 6 mm biti udaljen od vrha mlaznice pištolja, ali u nekim slučajevima može biti i do 10 mm udaljen [9, 10].

3.3. MIG postupak

MIG (eng. *Metal Inert Gas*) odvija se korištenjem taljive elektrode u zaštitnoj atmosferi inertnih plinova (argon, helij). Toplina električnog luka tali osnovni i dodatni materijal. Dodavanje žice je kontinuirano. Postupak može biti ručni, poluautomatski, automatski ili robotiziran.



Slika 3. Shema MIG postupka zavarivanja [12]

Prednosti MIG postupka su veća brzina zavarivanja i produktivnost, sa istaknutim svojstvom čišćenje oksidnog sloja tokom zavarivanja, što je posebno korisno kod aluminija. Upravo zbog tog svojstva, kod zavarivanja aluminija MIG postupkom, najčešće se koristi na vrsti struje DCEP. Nedostatak procesa je potreba za zaštitnim plinom, što utječe na primjenu na otvorenom prostoru. Također, zbog velikog unosa topline, lošiji su rezultati zavarivanja na tankim materijalima [12].

Postupak MIG zavarivanja kod aluminija koristi se kada je potrebno zavariti deblje komade (cca. > 6 mm). To je produktivna metoda različitih parametara poput: struju (A), napon (V), brzinu zavarivanja (cm/min), vrstu i protok zaštitnog plina (l/min), promjer dodatnog materijala, žice (mm), slobodni kraj žice (mm), vrsta struje (DC/AC) i mnoge druge [13].

Brzina zavarivanja značajno utječe na mehanička i fizikalna svojstva zavarenog spoja. Previše mala brzina zavarivanja može dovesti do prekomjernog unosa toplina, dok velika brzina zavarivanja može dovesti do pogrešaka, poput pojave poroznosti i naljepljivanja [13].

Zaštitni plinovi koji se koriste su argon i helij, te njihove mješavine u raznim omjerima. Argon se koristi za ručno i automatizirano zavarivanje. Jeftiniji je od helija, povećava stabilnost električnom luku i daje širi zavareni spoj. Niža toplinska vodljivost od helija može prouzročiti pojavu naljepljivanja. Helij pomaže povećanju napona električnog luka što rezultira većom temperaturom zavarivanja i većom penetracijom od argona. Veća toplina omogućuje i veće brzine zavarivanja, međutim helij je skuplji plin. Kada je talina toplija i omogućeno je sporije hlađenje ostavlja se prostor za difuziju vodika iz rastaljenog metala što smanjuje poroznosti [13].

Količina zaštitnog plina određuje se prema promjeru žice, vrsti spoja i položaju zavarivanja, a iskustvene vrijednosti su okvirno $12-15 \times$ promjer žice.

Žice je potrebno skladištiti u čistim i suhim uvjetima u zatvorenim pakiranjima, kako ne bi uzrokovale poroznost na zavaru. Veća brzina žice znači i veću jakost zavarivanja.

Dodatni materijali moraju biti kompatibilni s osnovnim materijalom. Dobar izbor za dodatan materijal su žice sličnog kemijskog sastava kao osnovni materijal, a preferira se izbor žica s najблиžom većom vlačnom čvrstoćom i granicom razvlačenja, kako bi se poboljšala svojstva oslabljenog područja zavarivanja [13].

Napon električnog luka utječe na izgled zavara, na način da se povećanjem napona smanjuje penetracija, a povećava širina zavara i obrnuto. Manji napon je pogodan za slučajeve gdje je potrebno što manje prskanje u području zavara.

Varijacije postupka MIG koji bi mogli biti još bolji izbor za zavarivanje aluminija opisani su u nastavku teksta [13].

3.4. MIG-P postupak

Impulsno MIG zavarivanje (eng. *Pulsed Metal Inert Gas*) napredna je verzija MIG zavarivanja. Glavna razlika je u korištenju impulsne struje. Impulsna struja omogućuje bolju kontrolu procesa i unosa topline. Prilikom ovog procesa, izmjenjuju se dvije vrijednosti istosmjerne struje: minimalna (osnovna) i maksimalna (vršna). Dodatni materijal se u talinu ne prenosi kratkim spojevima ili štrcajućim lukom, kao što je slučaj kod klasičnog MIG postupka, već se

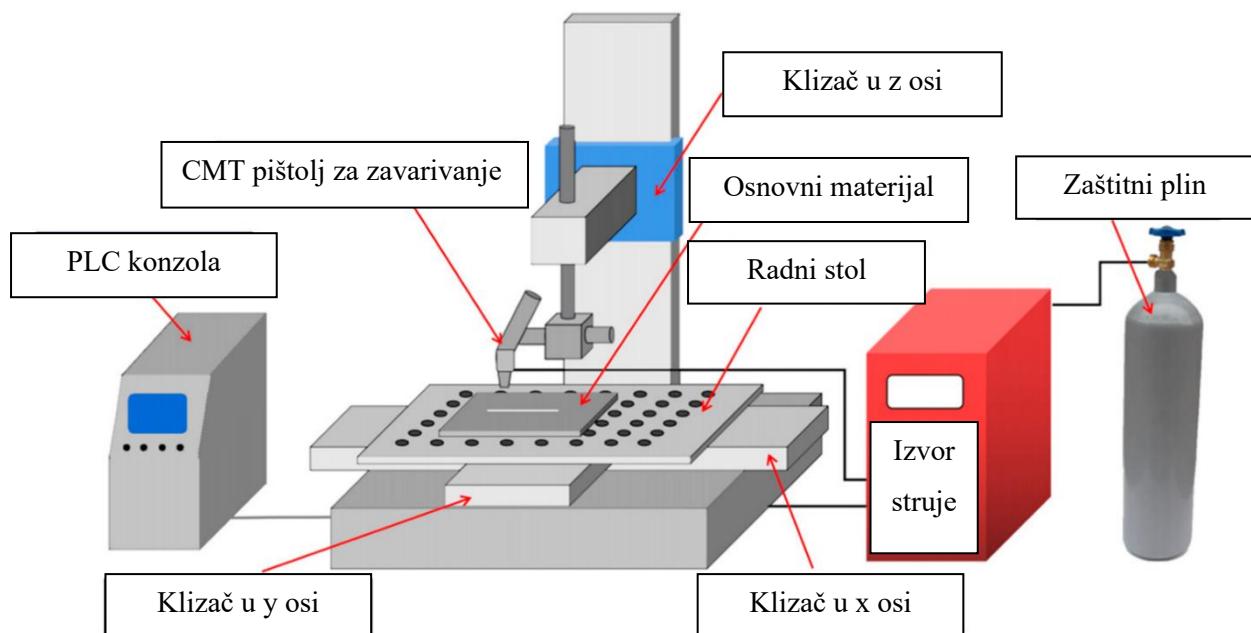
materijal s dodatnog materijala prenosi bez kontakta žice s talinom. Struja se mijenja između minimalne i maksimalne frekvencijom do nekoliko stotina puta u sekundi. Svaki puls odvoji rastaljenu kapljicu, dok osnovna struja održava luk kako ne bi došlo do kratkog spoja.

MIG-P postupak omogućava znatno veću kontrolu unosa topline, pružajući dovoljan unos topline za uspješno taljenje materijala, a istovremeno izbjegavajući deformacije ili prekomjerno taljenje metala, što je bitno zbog visoke toplinske provodljivost i toplinske istezljivosti aluminija. Neke od karakteristika MIG-P zavarivanja su:

- jakost struje od 80 A do 500 A,
- napon od 13 V do 30 V,
- konstantna visina električnog luka,
- niži unos topline, manje deformacija,
- smanjeno prskanje,
- kratki spoj u trenutku niske struje znači nizak unos topline,
- stabilan proces koji je lako kontrolirati i prilagoditi [7, 14].

3.5. CMT - postupak

CMT (eng. *Cold Metal Transfer*) napredna je verzija MIG-a koja omogućuje manji unos topline i veću pouzdanost od drugih konvencionalnih postupaka spajanja. Na slici 4 prikazana je shema postupka.

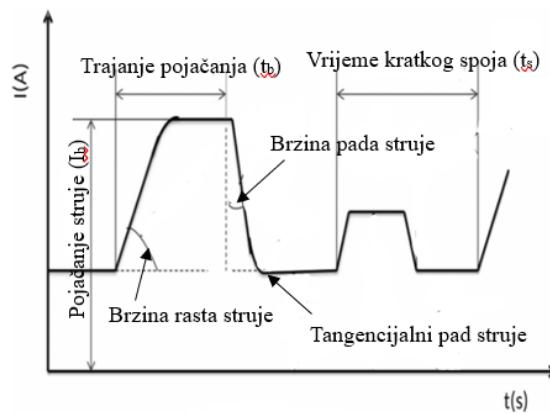


Slika 4. Shema CMT procesa [15]

Primjenjuje se kod zavarivanja tankih limova, pri čemu dolazi do zanemarive količine prskanja, poroznosti te je također je omogućena bolja stabilnost električnog luka i kontrolirani prijenos rastaljenog metala. Pojava i rast intermetalnih spojeva koji se mogu dobiti zavarivanjem, može se minimizirati korištenjem CMT-a. Zbog smanjenog unosa topline pojava intermetalnih spojeva je ograničena, a tako i pojava pukotina ili nekih od vrsta korozije.

Kod CMT postupka osnova kretanja žice je integrirana u ciklus zavarivanja, pase može digitalno njime upravljati. U trenutku kratkog spoja, kontrolirani proces zaustavlja izvor napajanja i mijenja smjer kretanja žice, tj. povlači je u natrag. Povlačenje žice unatrag pomaže prijenosu kapljice, a tokom samog prijenosa struja pada na nulu, pa se na taj način izbjegava prskanje zbog nekorištenja konvencionalnog načina prijenosa elektromagnetskom silom kao kod MIG-a [14].

Prikaz na slici 5 pokazuje ponašanje struje u jednom ciklusu prijenosa dodatnog materijala.



Slika 5. Dijagram vala struje CMT-procesa [16]

Tipičan električni signalni ciklus CMT zavarivanja može se definirati kao razdoblje potrebno za deponiranje kapljice rastaljene elektrode u kupci za zavarivanje. Analiza valnog oblika struje i napona ključna je za proučavanje raspodjele energije u različitim fazama procesa prijenosa kapljica. Ciklus je podijeljen u tri faze kako slijedi:

1. Faza vršne struje: Ovo je faza konstantnog napona luka koja odgovara visokom impulsu struje što omogućuje lako paljenje luka za zavarivanje i zagrijavanje vrha žice kako bi se formirala kapljica.

2. Faza osnovne struje: Ova faza odgovara nižoj struji. Struja se smanjuje kako bi se spriječio globularni prijenos kapljice formirane na vrhu žice. Ova faza traje sve dok ne dođe do kratkog spoja.

3. Faza kratkog spoja: U ovoj fazi napon luka pada na nulu. Istovremeno, povratni signal se šalje sustavu za dovod žice što dovodi do povratnog gibanja žice. Ova faza pomaže u prijelomu tekućine i prijenosu metala u rastaljeni metal zavara [13, 14].

3.6. AC MIG postupak

U posljednjih nekoliko godina, AC MIG (eng. *Alternating Current Metal Inert Gas*) postupak zavarivanja, kao napredna varijanta konvencionalnog MIG zavarivanja, postao je popularan kao relativno novi postupak zavarivanja zahvaljujući svojim posebnim karakteristikama. Koriste se posebni izvori struje koji imaju pravokutnu valnu karakteristiku. Isto kao kod AC-TIG postupka, negativni polaritet pomaže osi gurati što manji unos topline i veći depozit materijala, a pozitivni uklanja oksidni sloj. Omjer pozitivnog i negativnog polariteta može se lako postaviti u parametrima procesa, a jednako taljenje žice moguće je postići s 50% negativnog polariteta u odnosu s pozitivnim polaritetom. Povećanjem EN omjera također se povećava i veličina kapljice, tako i depozit materijala. Velika prednost procesa je naravno smanjeni i kontrolirani unos topline i smanjene deformacije, te smanjenje oksidnih slojeva i dima, što rezultira čišćim i estetski boljim zavarom [7].

AC-MIG-P postupak obuhvaća dva različita dijela pulsa. Istosmjerna struja obuhvaća DCEP (eng. *Direct Current Electrode Positive*) i DCEN (eng. *Direct Current Electrode Negative*), dok se u izmjeničnoj struji AC (eng. *Alternating current*) DCEP i DCEN izmjenjuju. AC MIG-P karakterizira manji nastanak deformacija, smanjeni unos topline te veća količina deponiranog materijala za isti unos topline u usporedbi s DC-MIG (Direct Current Metal Inert Gas) postupkom. Budući da je to postupak s niskim unosom topline, materijali osjetljivi na veći unos topline, poput aluminija, imat će bolje mehaničke karakteristike u zoni utjecaja topline [13].

Veliki izazov tijekom početne faze razvoja postupka bilo je prevladavanje problema prelaska s pozitivne DCEP na negativnu DCEN fazu. To je zato što tijekom prijelaza kroz nulu, plazma luka se gasi i treba je ponovno uspostaviti. Ako se DCEP polaritet koristi u MIG zavarivanju, penetracija u osnovni metal je veća, a luk je stabilniji. Stoga se DCEP polaritet koristi u MIG postupku za postizanje stabilnog luka. Ako se DCEN polaritet koristi u MIG-u, penetracija u osnovni metal se smanjuje uz visoku brzinu taljenja žice, a luk postaje manje stabilan. DCEN se odabire kako bi se osigurao stabilan luk i postigla potpuna penetracija. Kod izmjenične struje,

može se postići dobra penetracija i efekt čišćenja oksida. U ovom procesu, stabilnost luka u DCEP fazi je kombiniran s visokim stupnjem taljenja u DCEN fazi s ciljem izbjegavanja prekomjerne penetracije [7, 13].

AC MIG-P je postupak kojim se mogu istovremeno dobiti pozitivni učinci DCEP-a i DCEN a. EN omjer definira se kao omjer između površine struje EN polariteta i ukupne površine struje jednog ciklusa.

Jednadžba EN omjera EN prikazana je u jednadžbi (2):

$$ENomjer = \frac{I_{EN} \times T_{EN}}{(I_{EP} \times T_{EP}) + (I_{EN} \times T_{EN})} \quad (2)$$

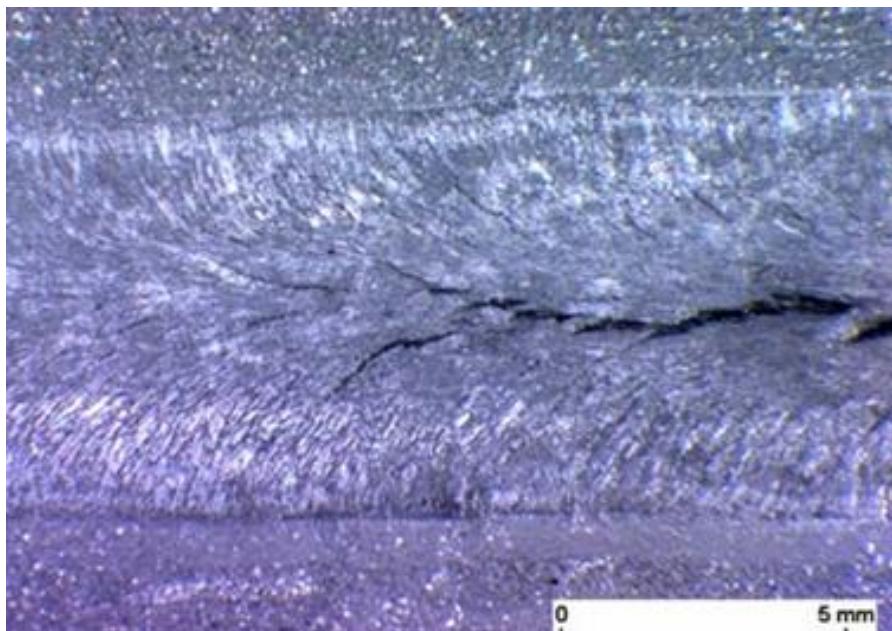
EN omjer definira se kao udio ukupnog vremena ciklusa u kojem je struja negativna, što značajno utječe na prijenos metala i intenzitet taljenja. Veći EN omjer ima tendenciju smanjenja prskanja i poboljšanja izgleda zavara, ali uz manji unos topline, što utječe na penetraciju. Stoga je optimizacija EN omjera ključna za prilagođavanje AC MIG-P postupka specifičnim tehnološkim zahtjevima, osiguravajući ravnotežu između penetracije, smanjenja prskanja i ukupne kvalitete zavara. Tijekom procesa zavarivanja, odabir parametara valnog oblika izravno utječe na izvedbu zavara. EN omjer obično se mijenja kako bi se kontrolirao unos topline u radni komad. Veći EN omjer rezultira duljim vremenskim ciklusom u kojem je struja negativna, što smanjuje ukupni unos topline. Ovo smanjenje unosa topline može dovesti do manje deformacije i manjih zaostalih naprezanja te bolje kontrole taline zavara, ali također može zahtijevati prilagodbe brzine zavarivanja i brzine dovođenja žice. Vrsta materijala koji se zavaruje može određivati EN omjer. Na primjer, aluminij, koji ima visoku toplinsku vodljivost, može imati koristi od većeg EN omjera kako bi se spriječio prekomjeran unos topline [7, 13].

3.7. Nepravilnosti pri zavarivanju aluminija

3.7.1. Pojava pukotina

Pukotine nastaju zbog toplinskih deformacija, promjene volumena, razlika u temperaturi, ali i raznih drugih faktora poput metalurških i mehaničkih svojstava legure. Najčešće vrste pukotina koje dolaze do izražaja kod aluminijskih materijala su solidifikacijske ili tople pukotine. One nastaju prilikom prelaska taline u kruto stanje. Legure iz serije 2xxx i 6xxx imaju sklonost stvarati krhke međufaze prilikom solidifikacije, što dodatno povećava rizik od nastanka pukotina.

Kod aluminijске legure 6060-14, prema istraživanju autora N. Coniglio i C.E. Cross utvrđeno je kako većio utjecaj na zavarljivost ima rast pukotine, nego sama inicijacija pukotine. Naime, pojавa pukotine ovisi više o udjelu vodika, nego o utjecaju deformacija. Prema različitim znanstvenim istraživanjima pojava pukotina može ovisiti o stvaranju pora, bilo od nastajanja novih (zbog vodika) ili širenja postojećih. Na slici 3 vidi se primjer pukotine na leguri 6061-14 [16].



Slika 6. Pukotina na leguri 6061-14 [16]

Predgrijavanje aluminija i legura prije zavarivanja može smanjiti rizik nastanka pukotina. Kod aluminijskih legura koje imaju veću debljinu, norma HRN EN 1011-4, preporuča predgrijavanje do temperature od 120°C. Prema normi, međuprolazna temperatura ista je temperaturi predgrijavanja koja se održava tokom višeslojnog zavarivanja [16, 17].

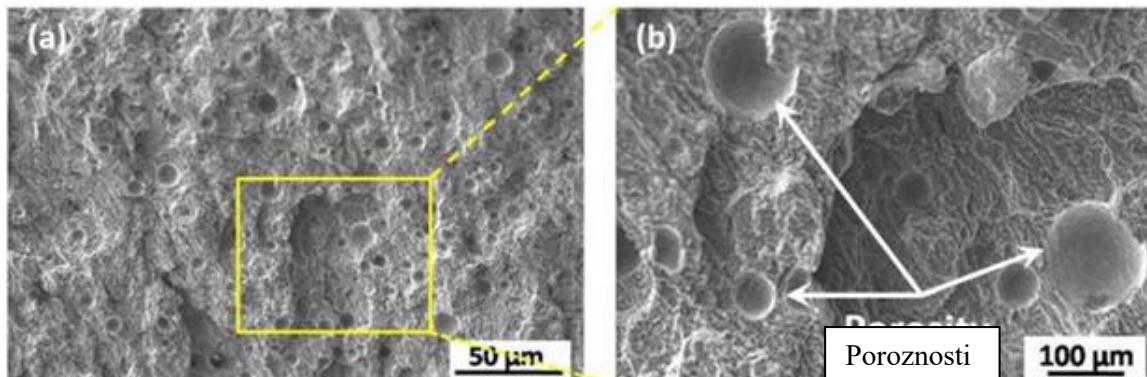
3.7.2. Poroznost

Poroznost je pojавa malih šupljina ili mjehurića zraka (bilo kakvog plina) unutar zavara, koji nastaju tokom procesa zavarivanja. Šupljine mogu biti različitih veličina, raspoređene pojedinačno ili unutar skupine. Poroznost u zavaru općenito je nepoželjna pojava jer negativno utječe na kvalitetu zavara, žilavost, uzorkuje promjene u mikrostrukturi metala, a samim time i u mehaničkim svojstvima.

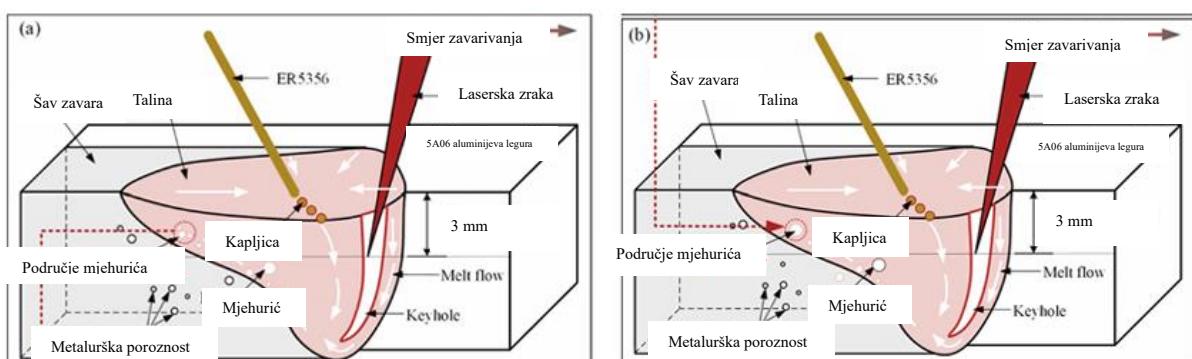
Čimbenici koji utječu na poroznost u zavarivanju aluminija su temperatura, vodik, vlaga i vjetar (ako je zavarivanje na terenu). Neodgovarajući zaštitni plin ili nepravilna primjena (protok,

dimenzijska mlaznica) mogu prouzročiti poroznost. Vlažna elektroda ili žica mogu također prouzročiti poroznost i trebaju se pravilno skladištiti ili sušiti prije primjene. Nečistoće na površini materijala također mogu uzrokovati poroznost pa ih je potrebno pravilno ukloniti. Topivost vodika se povećava s povećanjem temperature. Aluminijev oksid je glavni izvor vodika i apsorbira vlagu. Tokom procesa taljenja vodik može ostati zarobljen u metalu zavara [18].

Na slici 7 prikazane su pore na aluminiju, dok je na slici 8 prikazan mehanizam nastanka pora.



Slika 7. Prikaz poroznosti na aluminiju [18]



Slika 8. Mehanizam nastanka pora tokom zavarivanja [18]

Prilagodbom položaja, brzine zavarivanja i brzine hlađenja (usporiti hlađenje) može se znatno smanjiti poroznost zavara. Također je bitan izbor procesa zavarivanja, a smanjena poroznost može se postići postupcima zavarivanja opisani dalje u radu. [18]

3.7.3. Zaostala naprezanja

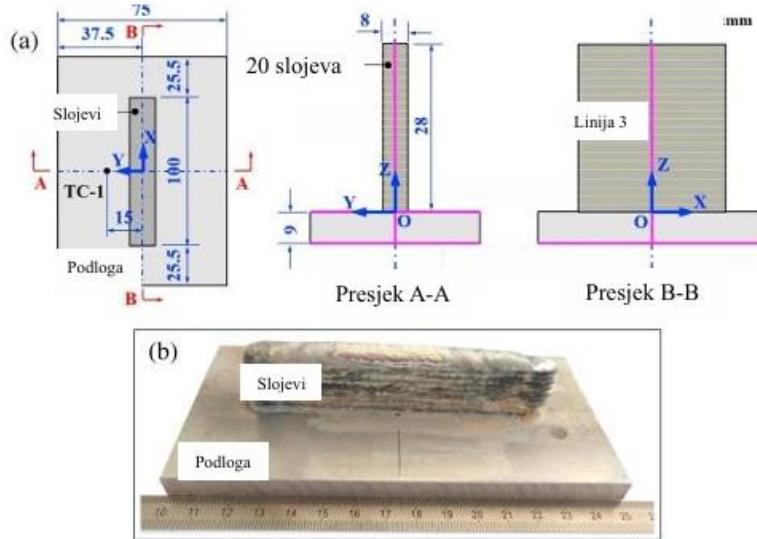
Kod zavarivanja aluminijskih legura, nastaju zaostala naprezanja, a problem predstavljaju zbog narušavanja mehaničkih svojstava i zahtjeva dimenzijskih točnosti u raznim primjenama. Javljuju se zbog unosa topline u materijal, taljenja metala i očvršćivanja metala.

Prilikom zavarivanja ZUT se grie i nastoji se proširiti, dok se ostatak metala produljuje zbog čvrste veze sa zonom utjecaja topline. Na taj način u zavaru dolazi do tlačnih naprezanja, dok u područjima dodira sa zavarom dolazi do vlačnih naprezanja. Ako je temperatura dovoljno visoka, tlačna naprezanja u zavaru dovode do plastičnih deformacija ako prelaze granicu tečenja materijala nakon hlađenja. Ako je temperatura dovoljno niska, neće doći do trajne deformacije. Kada bi se materijal ravnomjerno zagrijavao, nakon hlađenja materijal bi se vratio u inicijalno stanje. Kod zavarivanja, do zagrijavanja i hlađenja spoja dolazi neravnomjerno zbog dugih zavara, međuprolaza, redoslijeda zavarivanja, volumena rastaljenog materijala. Širenja i skupljanja materijala su ograničena okolnim hladnijim materijalom, fizikalnim i kemijskim svojstvima osnovnog i dodatnog materijala zbog čega su potrebni različiti unosi topline za svaki poseban slučaj (dimenzije komada) jer se tijek izotermi mijenja [19].

S obzirom na smjer djelovanja, naprezanja se mogu podijeliti na longitudinalna (paralelna smjeru zavarivanja) i transverzalna (okomita na smjer zavarivanja), a prema podrijetlu mogu se podijeliti na toplinska naprezanja, nastala neravnomjernom raspodjelom temperature, naprezanja nastala plastičnom deformacijom metala i naprezanja nastala faznom promjenom.

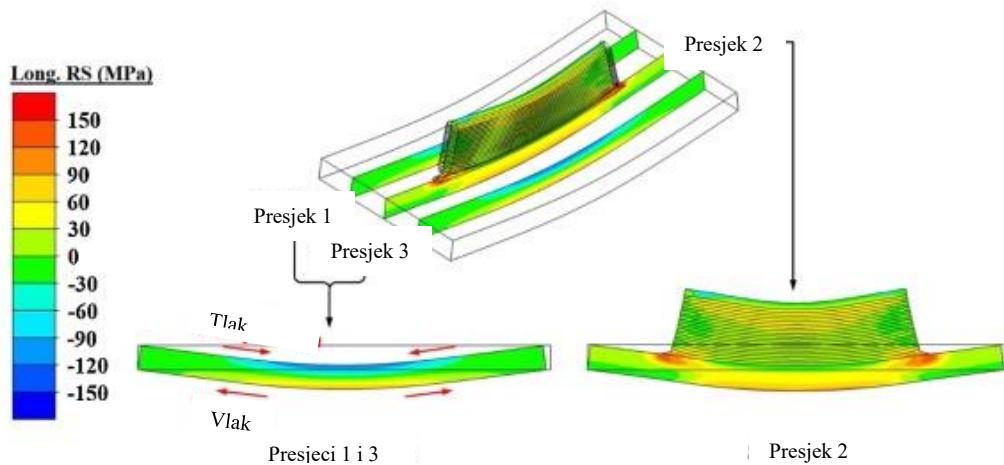
Na nastanak zaostalih naprezanja značajno utječe koeficijent toplinske rastezljivosti. Manji koeficijent toplinske rastezljivosti i niža temperatura tališta materijala dovode do manjih zaostalih naprezanja. Suprotno od toga, veća toplinska vodljivost rezultira bržim prijenosom topline kroz materijal, što povećava naprezanja. Toplinska vodljivost, dakle, određuje brzinu prijenosa topline. Slično, viši specifični toplinski kapacitet i gustoća materijala smanjuju sklonost nastanku zaostalih naprezanja. Kada su u pitanju mehanička svojstva, modul elastičnosti i granica tečenja su dva važna faktora. Niži modul elastičnosti čini materijal sklonijim deformacijama, ali manje podložnim zaostalim naprezanjima, kao što je slučaj s aluminijem. S druge strane, viši modul elastičnosti rezultira većim naprezanjima i manjim deformacijama. Isto vrijedi i za granicu tečenja, viša granica tečenja znači veća zaostala naprezanja i manje deformacije [19, 20].

U znanstvenom istraživanju autora J. Sun-a i ostalih su autora ispitane su legure aluminija te utjecaj WAAM tehnologije na zaostala naprezanja. U eksperimentu su koristili Al-6068 kao podlogu i AL-5356 kao dodatni materijal (žicu). Temperatura predgrijavanja podloge bila je otprilike 100°C. Nakon toga su se CMT postupkom nanosili slojevi koji su formirali zid. Na slici 9 je prikazana skica i zid nakon zavarivanja [21].



Slika 9. WAAM zavareni zid i priprema uzorka za eksperiment [21]

Rezultati analize zaostalih naprezanja su dobiveni rendgenskim snimanjima i prikazuju velik utjecaj zaostalih naprezanja nastalih WAAM tehnologijom.



Slika 10. Analiza zaostalih naprezanja [21]

Iako WAAM tehnologija podsjeća na zavarivanja s više međuprolaza, ipak ima razlike u tipu nastalih zaostalih naprezanja. Autori su zaključili kako se povećanjem visine zida longitudinalna naprezanja povećavaju jako brzo u početku, dok kasnije imaju manji porast. Zadnji sloj dobiven WAAM tehnologijom ima longitudinalna vlačna naprezanja dok zadnji sloj

dobiven zavarivanjem u više prolaza ima tlačna, kada zid prijeđe određenu visinu (u slučaju eksperimenta sa slike 10. radi se o 20 cm). Autori su zaključili kako visina zida nema velik utjecaj na količinu transverzalnih zaostalih naprezanja [21].

Kako bi se spriječila ovakva naprezanja koriste se sustavi stezaljki, koji imaju velik utjecaj na sprječavanje longitudinalnih zaostalih naprezanja, ali na transverzalne nemaju utjecaj. Osim sustava stezaljki, treba prilagoditi parametre kako bi se u potpunosti smanjio utjecaj zaostalih naprezanja koje kasnije mogu dovesti do pukotina i napetosne korozije, pogotovo u agresivnom korozivnom okolišu.

4. WAAM tehnologija

Posljednjih godina aditivna proizvodnja je u potpunosti promijenila proizvodne procese, a najveća prednost u odnosu na druge proizvodne metode pokazala se kao mogućnost izrade trodimenzionalnih komponenti složene geometrije, što bi bilo teško ili čak nemoguće konvencionalnim procesima. Aditivna proizvodnja također omogućuje smanjenje troškova proizvodnje dijelova, smanjenje korištenog materijala, otpada i također smanjenje vremena proizvodnje. Često se aditivna proizvodnja koristi ne samo u proizvodnji, već i u popravnim radovima.

WAAM (eng. *Wire Arc Additive Manufacturing*) je generalno 3D printanje metala, koje ima široku primjenu u mnogim velikim industrijskim područjima (zrakoplovstvo, automobiliška industrija, brodogradnja). WAAM koristi postupak elektrolučnog zavarivanja kojim se osnovni materijal žica nanosi sloj po sloj i time stvara novu metalnu komponentu. WAAM se koristi uglavnom tradicionalnim metodama zavarivanja, kao što su TIG, MAG/MIG i plazma zavarivanje. WAAM se može primijeniti na širok raspon materijala, kao što su čelik, titanij, nikl, aluminij i ostale legure [22].

Primjena WAAM tehnologije može se opisati sljedećim koracima:

1. Izrada CAD (Computer - Aided Design) modela

Prilikom projektiranja različitih modela, WAAM tehnologija ostavlja veliku slobodu projektantu ili konstruktoru na način da ne ograničava izradu zamišljenog dijela bez obzira na složenost njegove geometrije. Složeni i skupi dijelovi mogu se puno jeftinije napraviti, pogotovo ako se radi o maloj seriji ili jednom komad, pri čemu je poželjno ako je moguće, imati što više simetrije kako bi se pri WAAM proizvodnji naprezanja i toplinske dilatacije simetrično raspodijelile.

2. Pretvorba u STL datoteku

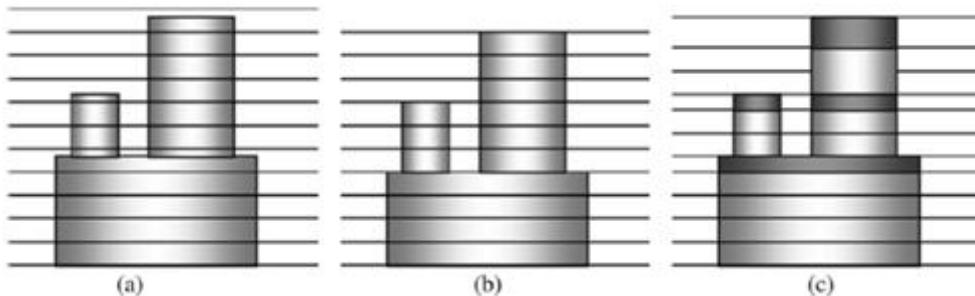
STL datoteke su jedan od najčešće korištenih formata za 3D modele. One sadrže informacije o površini modela i opisuju ga u obliku mreže trokuta, koja aproksimira njegovu geometriju. Datoteka ne sadrži informacije o boji, teksturi ili drugim sličnim karakteristikama. Također ne sadrži jedinične mjere, već veličina modela ovisi o aplikaciji koja otvara datoteku. Format je vrlo jednostavan, zbog čega je kompatibilan sa različitim programima. To je od velike koristi,

pogotovo ako se datoteka treba učitati u jednostavnije sučelje nekog robota ili ako se modeli iz druge firme koriste u različitom programu.

3. Podjela slojeva

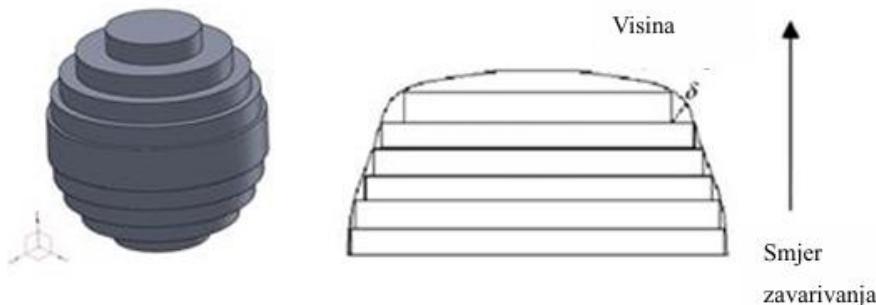
Pri određivanju visine slojeva treba imati na umu vrstu materijala koji se koristi, kao i neke praktične smjernice samog primjenjenog procesa zavarivanja. Treba ostati u granicama struje, napona, brzine nanošenja depozita, brzine hlađenja sloja, mogućnostima žice, te mogućnostima materijala koji se koristi.

Iskustveno se pokazalo kako su moguća dva problema pri određivanju slojeva. Prvi problem se stvara kada broj slojeva ne odgovara visini modela (na slici pod a), što se rješava smanjivanjem debljine slojeva, ako želimo slojeve jednake debljine (slika 6 b) ili programiranjem slojeva nejednake debljine (slika 6 (c)) [23].



Slika 11. Pregled definiranja slojeva za WAAM [23]

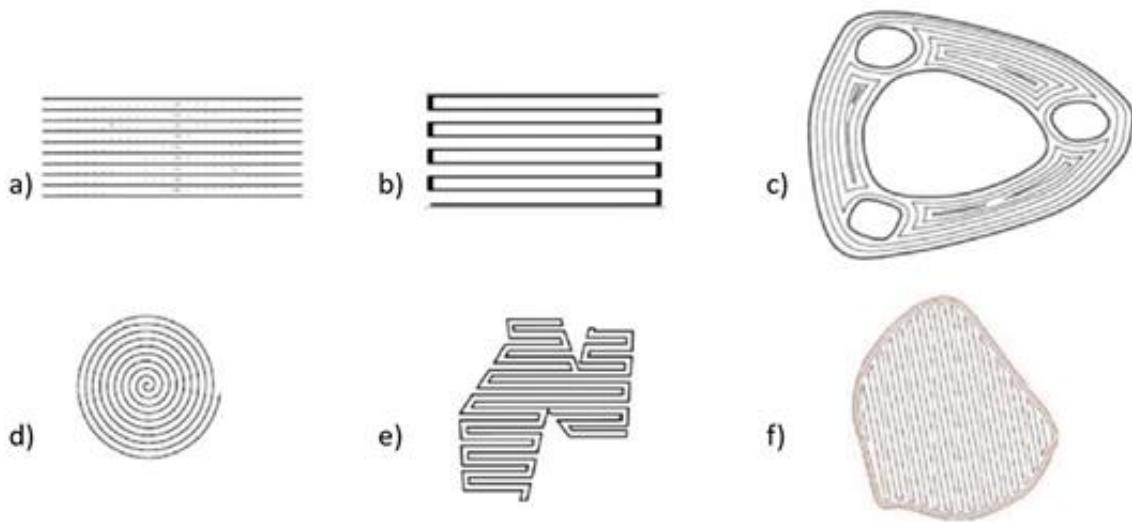
Drugi problem naziva se efekt „stopenica“ do kojega dolazi kada je velika promjena radijusa u smjeru dodavanja materijala, pa ostaje prazan dio nalik na stepenicu, umjesto glatkog radijusa i prijelaza (slika 7). Taj problem se rješava smanjenjem visine sloja, čime se dobiju precizniji i kvalitetniji spojevi, naspram debljih slojeva.



Slika 12. Efekt "stopenica" pri WAAM procesu [23]

4. Planiranje putanja

Krajevi i početci putanja obično su mjesta sklona pogreškama, koje mogu biti greške u geometriji i dimenzijama ili u nepoželjnim mehaničkim svojstvima. Zato se pravilnim planiranjem putanje pokušava odrediti jedna kontinuirana putanja, čime se smanjuje mogućnost nastanka pogrešaka. Kako bi kontinuitet putanje ostvario treba paziti na veličinu radijusa i kutova skretanja. Neki od primjera putanji nalaze se na slici 13.

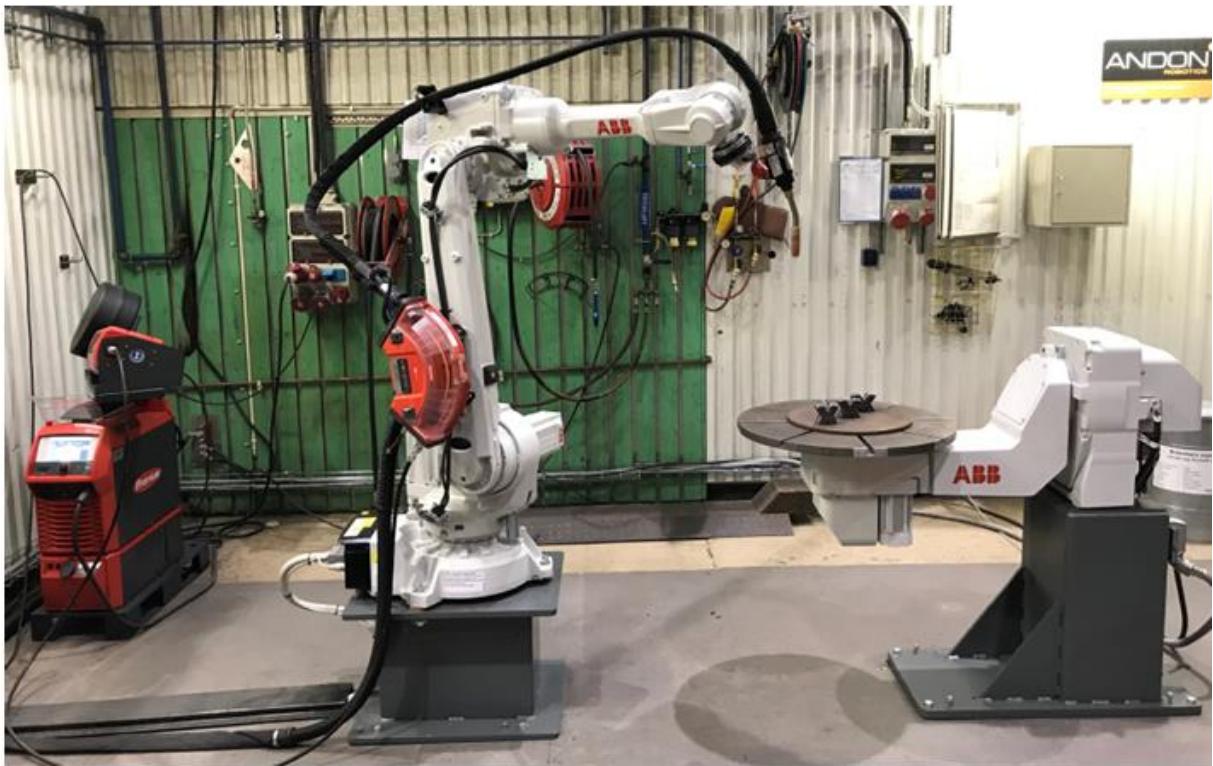


Slika 13. Opcije za programiranje putanje [23]

Kontinuirana putanja ipak nije uvijek opcija, treba također paziti i na vrijeme hlađenja, kako ne bi došlo do dodavanja materijala u talinu, što može biti pogreška u dimenzioniranju tog sloja, ali i svakog idućeg. Taj problem se rješava planiranjem putanji tako da tvore manje segmente koji se kasnije spajaju.

5. Izbor opreme za WAAM

Kako bi se ostvarile željene radnje u proizvodnji izratka, aparatura za aditivnu proizvodnju ne mora imati neke izražene posebnosti. Za korektno izvođenje samog procesa dovoljna je robotska zavarivačka stanica i oprema za odabrani postupak zavarivanja. Postupci zavarivanja najviše ovise o materijalu koji se zavaruje, pa tako u slučaju korištenja aluminija u za aditivnu proizvodnju koristi se TIG, MIG ili plazma oprema za zavarivanje. Na slici 14 može se vidjeti jedan primjer stanice za WAAM.



Slika 14. Stanica za WAAM proces [23]

WAAM stanica treba imati: izvor struje, automatski dodavač žice, stezaljke po potrebi, pištolj za zavarivanje, podlogu i robota za zavarivanje, odnosno bilo kakav automatizirani manipulator. Koriste se i razni senzori koju kontroliraju proces i automatski šalju signale glavnom sučelju koji prekida rad u slučaju nepravilnosti.

Stezaljke koje pridržavaju izradak trebaju se u nekim slučajevima moći podvrgnuti toplinskoj obradi, kako u izratku s naglim uklanjanjem stezaljki ne bi došlo do nepovratnih deformacija [23].

6. Unošenje parametara zavarivanja u sučelje

Kako bi provjerili točnost i osigurali traženu kvalitetu modela koji se izrađuje, prilikom unošenja svih parametara moguće je izraditi simulaciju procesa.

7. Naknadna obrada

Ukoliko nije zadovoljen zahtjev hrapavosti površine ili ako je došlo do nastanka viška materijala zbog grešaka ili nemogućnosti u programiranju procesa, potrebno je provesti naknadnu obradu. Naknadna obrada može se provesti klasičnim metodama poput brušenja ili glodanja CNC strojem [23].

Najčešće greške koje se javljaju kod WAAM postupka su:

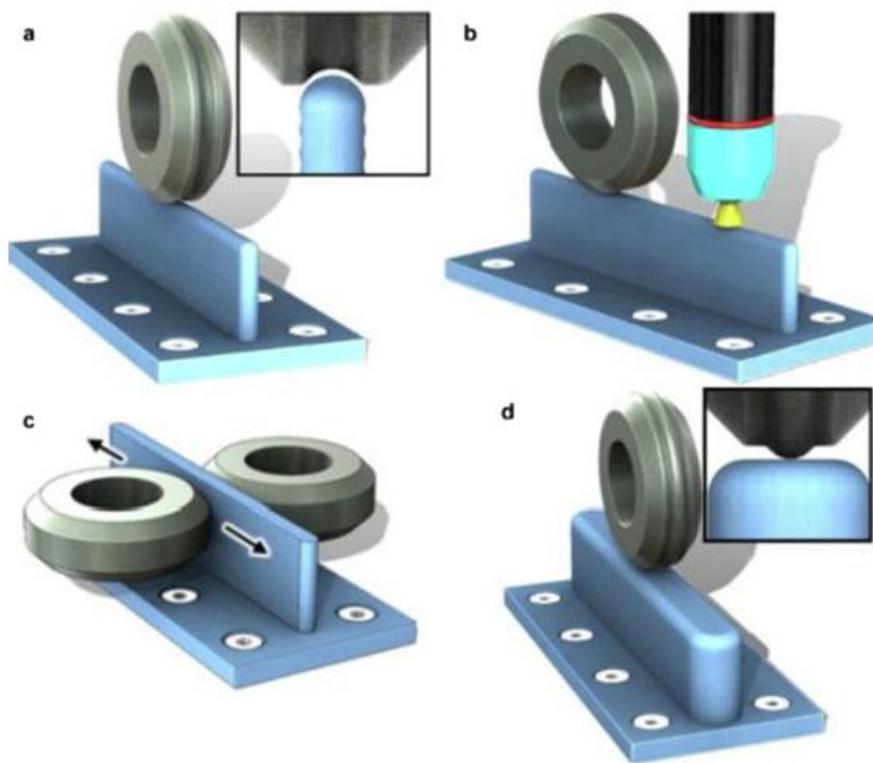
- Naprezanja – javljaju se zbog prevelikog unosa topline
- Poroznosti – javljaju se zbog lošije zaštite taline, pogrešaka u parametrima, nečistoća, prevelike brzine zavarivanja
- Pukotine – mogu nastati zbog zaostalih naprezanja
- Deformacije – nastaju zbog trajnih plastičnih deformacija uzrokovanih prevelikim temperaturama [22, 23, 24].

4.1. WAAM postupak na aluminiju i legurama

WAAM proces aluminija, u usporedbi s ostalim materijalima, najviše uzrokuje stvaranje poroznosti, stoga se varijacija MIG postupka CMT postupkom istakla kao najbolji izbor za sprječavanje nastanka pora. Osim toga, CMT postupak, zbog prirode procesa dolazi do izražaja kada je u pitanju unos topline i upravljanje izvorom struje. Toplinske deformacije, pukotine i problemi poput zaostalih naprezanja također se minimiziraju manjim unosom topline. Uz CMT postupak, napredniji i bolji postupci kojima se može dodatno poboljšati kvaliteta su: CMT-P (eng. *Cold metal transfer – pulse*), CMT-ADV (eng. *Cold metal transfer – advanced*) i CMT-PADV postupak (eng. *Cold metal transfer – pulse advanced*). Impulsna struja dodatno osigurava raspad zaštitnog oksidog sloja na aluminiju i sprječava razne uključke i nepravilnosti. Prema znanstvenom istraživanju J. Sun i suradnika, CMT postupkom i njegovim varijacijama, kod legura 6xxx, je moguće postići više vrijednosti granice razvlačenja u usporedbi s drugim postupcima [21].

Prema istraživanju S. W. Williams i ostalih suautora, veliko smanjenje poroznosti moguće je postići provođenjem postupka valjanja prije nanošenja sljedeće sloja. U primjeru navedenog izvora, u skupini toplinski očvrstljivih aluminijskih legura (serija 6xxx), zabilježeno je smanjenje broja pora od 68,7 % i 99,1 %, dok se veličina lokaliteta s porama smanjila za 83,5 % i 97,2 %. Na slici 15 prikazana je shema WAAM procesa s međuslojnim valjanjem [22].

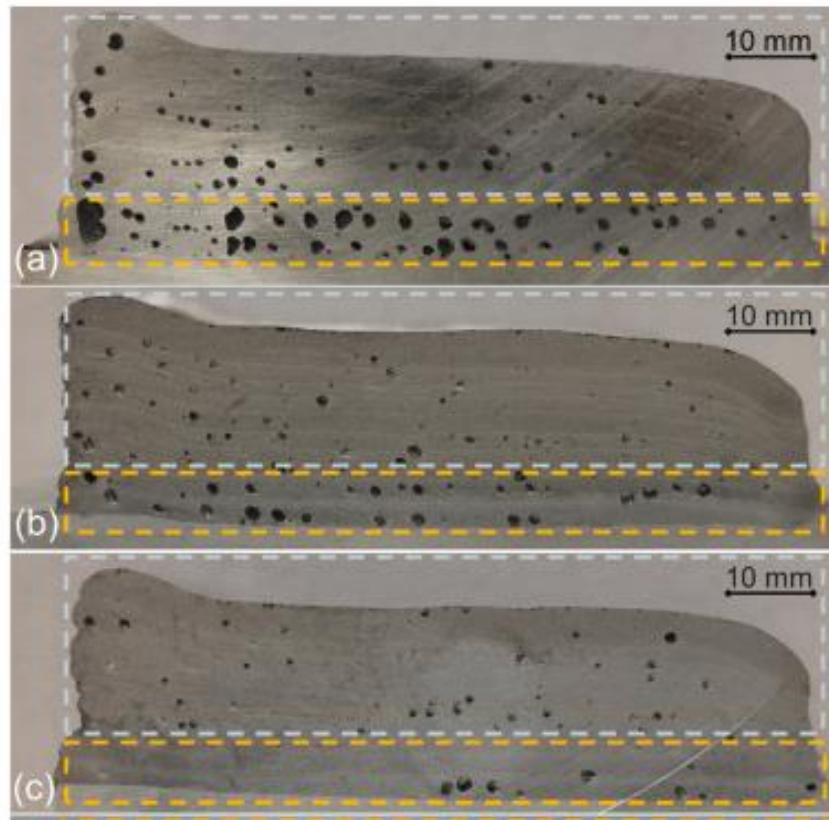
Na slici se mogu primijetiti razni načini i tehnike valjanja između slojeva.



Slika 15. Valjanje međuslojeva kod CMT WAAM procesa [27]

Prema znanstvenom istraživanju K.E.K. Vimal i ostalih suautora , na poroznost WAAM dobivenog aluminija utječu i parametri procesa. U eksperimentu su autori istraživali utjecaj parametra protoka zaštitnog plina na poroznost AlSi5 legure. Pore mogu nastati prilikom WAAM-a ako zaštitni plin ili ostali plinovi ne uspiju izaći iz taline zavara prilikom stvrdnjavanja aluminija. Zaštitni plin koji se je koristio u eksperimentu bio je argon 4.5, a kao zavarivački proces korišten je CMT postupak. Korištene su tri različite brzine protoka zaštitnog plina: a) uzorak 10 l/min, b) uzorak 8 l/min i c) uzorak 6 l/min, a presjeci uzoraka prikazani su na slici 16 [27].

Ostali parametri korišteni u eksperimentu bili su konstantni: širina žice 1.2 mm, brzina dodavanja žice 3-5 m/min, brzina zavarivanja 0.35 m/min, slobodni kraj žice 14 mm, neutralni položaj sapnice (0°), jačina struje 113 A i napon 17,4 V.



Slika 16. Intenzitet poroznosti na WAAM aluminiju u ovisnosti o protoku zaštitnog plina [28]

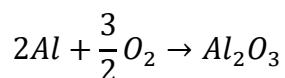
Na slici 16 vidljiva je puno manja poroznost u uzorku c), dok je najvišu poroznost moguće uočiti kod uzorka a), kojega karakterizira najveći protok zaštitnog plina. Daljnjom analizom pora, autori su pretpostavili kako je došlo do miješanja zaštitnog plina s okolnim zrakom jer je pronađen viši udio aluminijevog oksida u područjima nastanka pora. Viši protok zaštitnog plina uzrokovao je veću poroznost zbog povećanog turbulentnog miješanja. Također, pri višem protoku talina zavara se brže hlađi i kao rezultat bržeg hlađenja plinovi ostaju zarobljeni u zavaru. Osim okolnog zraka, kisik je mogao doći putem žice, koja također može biti kontaminirana. Autori su zaključili da su uzorci s većim brojem malih nepravilnosti i šupljina na površini, imali veću poroznost u unutrašnjosti zavara i obrnuto. Time su ustanovili kako bi se broj pora mogao regulirati praćenjem broja šupljina na površini, te tako regulirati poroznost, koja nastaje u ovisnosti o mijenjanju parametara procesa poput brzina protoka zaštitnog plina.

Ovaj primjer pokazuje kako promjena samo jednog parametra procesa može znatno utjecati na kvalitetu proizvoda, te da postoji još puno prostora za istraživanje raznih kombinacija kako bi se pronašla ona odgovarajuća. Poroznost utječe ne samo na mehanička svojstva, već predstavlja potencijalna mjesta za nastanak raznih oblika korozije [28].

5. Korozija aluminija

Korozionska postojanost u različitim medijima jedan je od ključnih razloga izuzetno široke primjene aluminija i njegovih legura u različitim granama tehnike. Obzirom na izrazito visok elektronegativan potencijal, aluminij bi trebao poprilično lako oksidirati, međutim u praksi je aluminij, zahvaljujući pasivnom zaštitnom sloju, izrazito stabilan materijal u oksidnim medijima. Aluminij je trovalentan, a vrijednost standardnog ravnotežnog potencijala mu je -1,66 V, pa je u aktivnom stanju vrlo neplemenit. Korozionski potencijal aluminija u aeriranim vodenim otopinama, koje nisu ni jako lužnate, a ni jako kisele zbog pasivacije, obično iznosi -0,6 V u osnosu na standardnu vodikovu elektrodu [4].

Pasivni zaštitni sloj nastaje spontano pri kontaktu s kisikom prema kemijskoj reakciji:



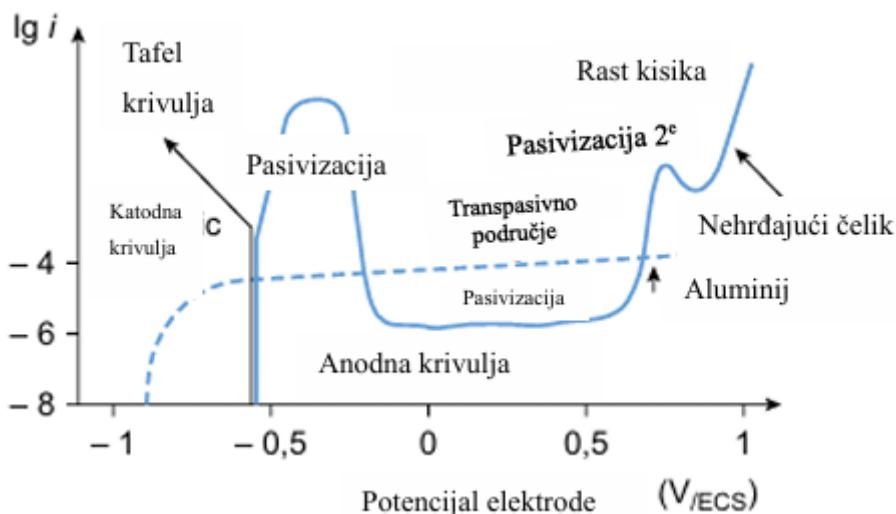
Energija koja se oslobađa ovom reakcijom oksidacije je 1,675 kJ, što objašnjava veliku reaktivnost aluminija prema kisiku i visoku stabilnost aluminijevog oksidnog filma, čija je temperatura tališta viša od 2200°C. Zaštitni pasivni film je najstabilniji u tekućinama s pH vrijednosti između 5 i 8, dok je korozionska nepostojanost istog veća u lužnatim otopinama nego u kiselim, iako su obje štetne za stabilnost filma zbog amfoternosti materijala. Neke kiseline, iako iste pH vrijednosti, imaju veći utjecaj na degradaciju zaštitnog filma, poput klorovodične kiseline, dok dušična nema negativan utjecaj na aluminij već povećava stabilnost zaštitnog sloja, te se u koncentracijama iznad 50 % koristi za uklanjanje površinskih korozionskih produkata. Isto tako, neke lužine s amonijakom imaju jako mali utjecaj na zaštitni sloj, dok lužine poput natrijevog hidroksida štete pasivnom zaštitnom sloju.

Legirni elementi također utječu na formiranje zaštitnog pasivnog sloja, time i na korozionsku postojanost, a utjecaj nekih od njih je:

- Magnezij – MgO, koji se lakše formira od Al₂O₃ može imati negativan utjecaj na formiranje pasivnog sloja
- Bakar – također usporava formiranje Al₂O₃, što se očitava u smanjenoj korozionskoj postojanosti nekih od 2xxx, 4xxx i 7xxx serija
- Cink – djeluje poput bakra, usporava formiranje Al₂O₃

Polarizacijske krivulje aluminija razlikuju se od polarizacijskih krivulja nehrđajućeg čelika u vodenim otopinama. Razlog tome je stabilnost zaštitnog pasivnog oksida, koji se formira u vrlo

kratkom vremenskom intervalu pri izlaganju metalne površine supstrata mediju poput zraka. Polarizacijske krivulje aluminija slične su krivuljama nehrđajućeg čelika u kloridnim otopinama. Na slici 17 nalazi se primjer polarizacijskih krivulja aluminija i nehrđajućeg čelika u H_2SO_4 otopini [4, 5].



Slika 17. Polarizacijska krivulja aluminija u usporedbi s nehrđajućim čelikom [5]

Neki od tipova korozije koji mogu utjecati na aluminij i njegove legure su:

- Galvanska korozija – u kontaktu s drugim metalom i elektrolitom
- Korozija u procjepu – kada se elektrolit nalazi u procjepu između istog metala ili metala i nemetala
- Rupičasta korozija – najčešće zbog prisutnosti klora u elektrolitu ili drugih halogenih elemenata, kemijskog ili mehaničkog oštećenja podloge te strukturnih promjena
- Interkristalna korozija – javlja se na granicama zrna zbog stvaranja različitih faza
- Napetosna korozija – uslijed mehaničkih naprezanja, dok je materijal izložen agresivnom okolišu

5.1. Korozijska postojanost 6xxx legure

Umjereno visoka čvrstoća i vrlo dobra otpornost na koroziju čine termički obradive legure serije 6xxx (AlMgSi) izuzetno pogodnima za različite strukturalne, građevinske, pomorske i strojarske primjene. Prisustvo različitih faza i spojeva, poput Mg_2Si , ima jedinstvenu ulogu na korozijsku postojanost predmetne legure jer predstavlja anodnu komponentu u odnosu na

aluminijsku matricu. Takva faza vrlo je reaktivna u kiselim otopinama kao i u ostalim elektrolitima, pri čemu generira različite pojavne korozijske oblike. Ipak, Mg_2Si ima neznatan utjecaj na potencijal legure [2, 4].

Ove legure se koriste u toplinski obrađenom stanju, stoga ne dolazi do štetnih učinaka nastalih djelovanjem glavnih legirajućih elemenata, niti od sekundarnih, poput kroma, mangana ili cirkonija. Takvi elementi dodani su kako bi se kontrolirala struktura zrna. Dodatak bakra ograničen je na vrlo male količine sa ciljem smanjenja njegovoga utjecaja na koroziju otpornost. Kod legura s razinom bakra višom od 0,5 %, potencijalno se može pojaviti interkristalna korozija.. Interkristalna korozija ne utječe na pojavu SCC niti eksfolijacijske korozije (ljuštenje) [4].

Kada su uravnotežene vrijednosti magnezija i silicija u leguri, utjecaj interkristalne korozije je manji. Ako legura sadrži više silicija nego što je potrebno za stvaranje Mg_2Si , povećava se osjetljivost na interkristalnu koroziju.

Serija 6xxx ima odličnu otpornost na atmosfersku koroziju, što ih čini pogodnima za primjene u mnogobrojnim građevinskim elementima, poput fasada ili stolarije. Otpornost na koroziju u morskom okolišu im je također dobra, ali zbog izuzetne agresivnosti kloridnih iona obično se iz sigurnosnih razloga dodatno štite zaštitnim prevlačenjem [2, 4, 5].

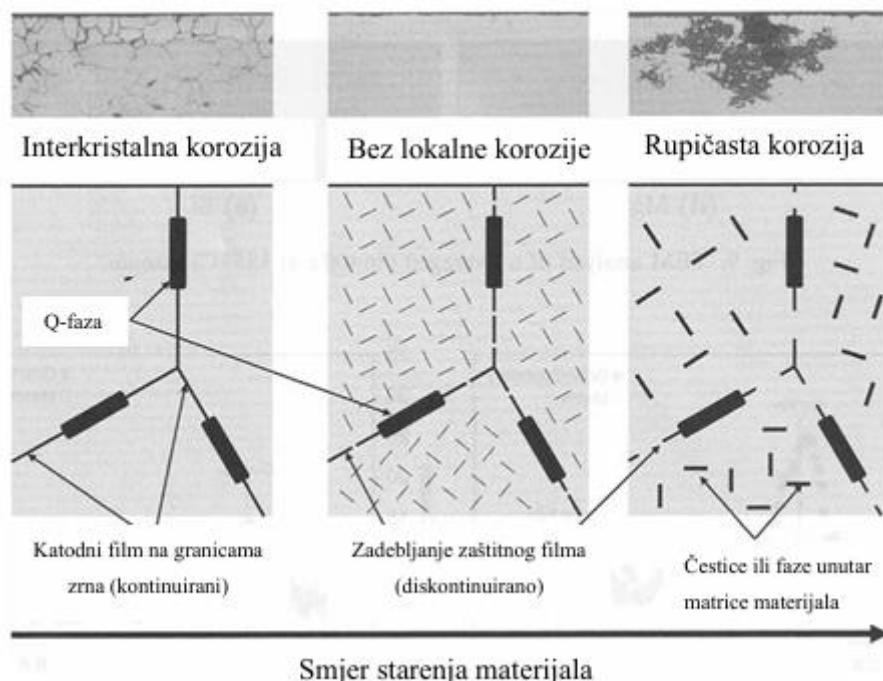
5.2. Interkristalna korozija

Interkristalna korozija je općenito posebno opasan tip korozije jer napreduje nevidljivo duž granica kristalnih zrna i izaziva dezintegraciju njihove metalne veze izm što u konačnici uzrokuje propadanje čitavog metala. Iako naglo snižava žilavost i čvrstoću metala, dugo može ostati nezamijećena.

Dodatak bakra leguri 6xxx povećava mehanička svojstva i omogućuje primjenu u automobilskoj i zrakoplovnoj industriji, ali povećava mogućnost nastanka interkristalne korozije. Kada je prisutan odgovarajući maseni udio bakra u leguri nastaju intermetalni spojevi $Al_5Cu_2Mg_8Si_6$ (Q faza), koji zajedno sa Mg_2Si (β faza) povećava čvrstoću, ali ako se $Al_5Cu_2Mg_8Si_6$ nađe na granicama zrna, područje je osjetljivo na interkristalnu koroziju. Q faza i područje osiromašeno bakrom čine mikro galvanski par i povećavaju osjetljivost na interkristalnu koroziju. Legura AA6111 s 0,15 % Cu ima 50 μm gustoću i dubinu penetracije interkristalne korozije, dok s 0,80 % Cu ima 270 μm i porast je skoro linearan porastu Cu u leguri. Propagacija interkristalne korozije je nejednolika.

Tijekom zavarivanja, elementi Mg i Si mogu se potencijalnolokalizirati na granicama zrna te stvoriti područja različitih elektropotencijala koja su podložna interkristalnoj koroziji.

Sušenjem na zraku može se povećati osjetljivost na interkristalnu koroziju jer se tada Q faza i β faza izlučuju na granicama zrna, a to se može izbjegći umjetnim starenjem legure. Na slici 18 vidi se utjecaj starenja na interkristalnu koroziju [4, 5].

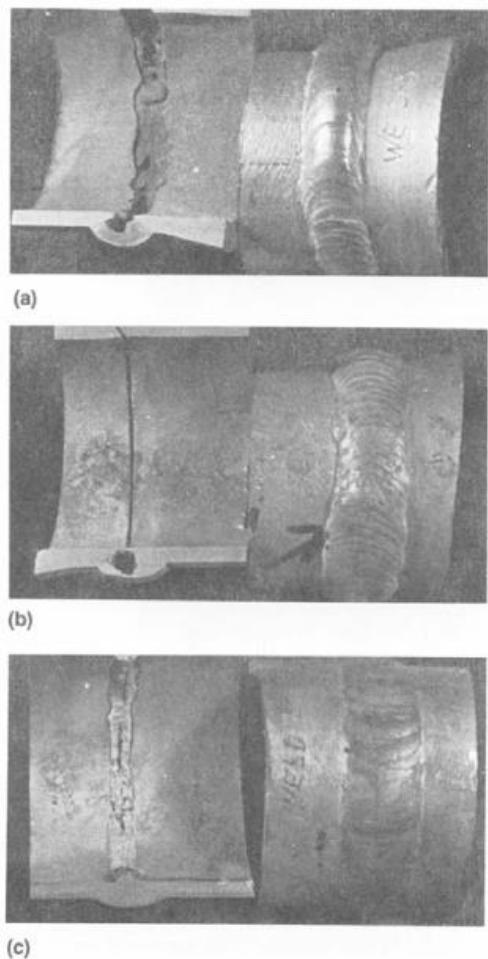


Slika 18. Utjecaj starenja materijala na interkristalnu koroziju [26]

Interkristalna korozija koja se očituje kao tanko područje, javlja se na većini aluminijskih legura izloženima HNO_3 iznad 50°C. Utjecaj ovog tipa korozije raste s povišenjem temperature. Međutim, kada je uz HNO_3 zavar ili legura izložena najmanje 0,1% HF onda ovog tipa korozije za bilo koju aluminijsku leguru nema, čak i na temperaturi od 70°C [2, 4].

5.3. Korozija u procjepu

Izlaganje zavarenih spojeva bilo kojih aluminijskih legura jakoj (99%) HNO_3 kiselini može uzrokovati koroziju u procjepu. HNO_3 poprilično je agresivna prema zavarima koji nisu napravljeni s potpunim provarom i dobrom penetracijom u korijenu zavara. Na slici 19 zvari a i b izvana izgledaju dobro, ali je u korijenu zavara s druge strane došlo do pojave korozije.



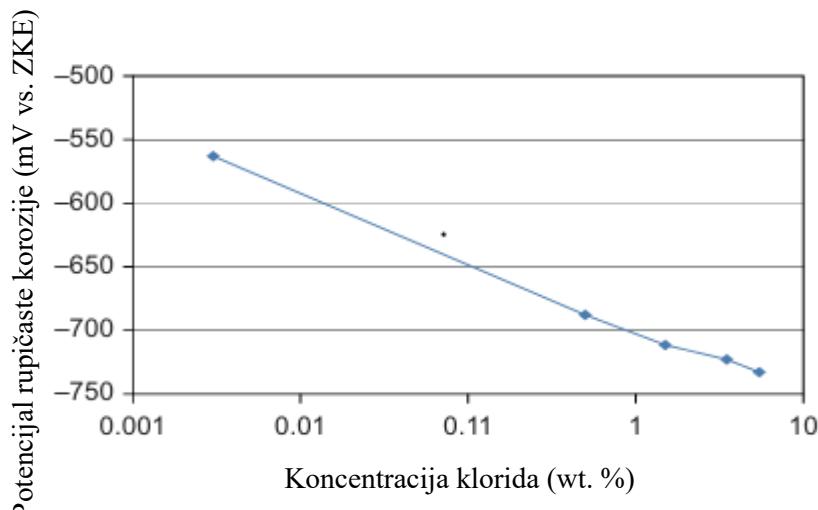
Slika 19. Korozija u procjepu u loše izvedenom korijenu zavara (a i b) i dobar zavar bez korozije na aluminijskim legurama koje su izložene HNO_3 [2]

5.4. Rupičasta korozija

Aluminij je poput ostalih pasivnih metala osjetljiv na rupičastu koroziju pri čemu osjetljivost dominantno ne ovisi o pH vrijednosti otopine, već ovisi o količini aniona u otopini kojoj je površina izložena, najviše o kloridima.

Prema mnogim autorima kloridi su glavni uzrok rupičaste korozije kod aluminija, a uspijevaju ući u površinu materijala kroz nesavršenosti i nehomogenost površine. Nesavršenosti površine mogu biti prisutnost uključaka, intermetalnih čestica, na kojima je zaštitni sloj tanji, ili mehanička oštećenja. Prema Suter-u u području od 5 mm postoji par stotina deformacija, koja je teško uočiti, a još teže točno predvidjeti potencijalna mjesta iniciranja pukotine [4, 5].

Dodatni razlog prodora kloridnih iona kroz pasivni sloj uzrokuje pozitivni naboј zaštitnog sloja u vodenoj otopini. Kloridni anioni Cl^- su negativno nabijeni ioni koje privlači pasivni sloj. Dimenzije iona klorida su malo veći od debljine oksidnog filma, 18,1 nm naspram 12 nm, stoga je moguć prođor kroz oksidni sloj u prazninama, tj. mjestima bez kisika. Prema istraživanju Zaid-a, postoji poveznica između koncentracije klorida i potencijala za rupičastu koroziju (pitting potential), a dijagram se nalazi na slici ispod [4, 5].



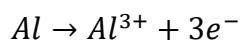
Slika 20. Utjecaj klorida na potencijal za rupičastu koroziju [5]

Prema dijagramu povećanje masenog udjela klorida znatno utječe na smanjenje otpornosti aluminija i aluminijevih legura prema rupičastoj koroziji.

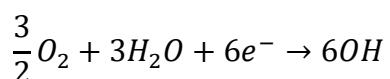
Osim klorida, koji su najopasniji, i ostali anioni poput florida, bromida i jodida mogu prouzročiti rupičastu koroziju, ali se njihov način prodiranja u oksidni sloj razlikuje zbog parametara poput njihove veličine i topivosti.

Puno je veći broj jamica koje su se inicirale u odnosu na one koje su se uspjele razviti i više propagirati u materijal. Razlog tome je brza pasivizacija aluminija. Kod nekih rupica napredovanje stane u fazi iniciranja jer se stigao formirati pasivni sloj. Na onim rupicama koje su uspjele propagirati u materijal događaju se dvije kemijske reakcije:

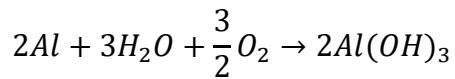
- Anodna oksidacija na podnožju rupice:



- Katodna redukcija na katodi koja okružuje rupicu:



Općenita formula rupičaste korozije aluminija je:



Potencijal za rupičastu koroziju aluminija je -0.48 V ZHE u 1 M NaCl otopini, dok je titanija, koji ima odličnu otpornost na rupičastu koroziju otprilike +9 V. Između pH vrijednosti 4 i 8 potencijal ne varira. Povećanjem klorida, potencijal znatno pada, pogotovo na temperaturama višim od 30°C.

Prevelika količina magnezija u leguri može dovesti do rupičaste korozije.

Dodavanje silicija u leguru 6xxx jedan je od načina za poboljšanje mehaničkih svojstava legure. Previše silicija koji se izlučuje na granicama zrna može dovesti do rupičaste i interkristalne korozije [2, 4, 5].

6. Eksperimentalni dio

6.1. Opis eksperimenta

U eksperimentalnom dijelu rada, na uzorcima dobivenim postupkom aditivne proizvodnje električnim lukom i aluminijskom žicom (MA-6063), provedena su korozijska i elektrokemijska ispitivanja. Osnovi cilj provedbe predmetnih ispitivanja bilo je utvrđivanje korozijskih svojstava metalnih površina izradaka, dobivenih primjenom različitih parametara proizvodnje i komparacije istih s referentnim uzorkom od gnječene aluminijске legure iz serije 6xxx. Ispitni uzorci dobiveni WAAM tehnologijom izrađeni su u Laboratoriju za zavarivanje, izrezani u Laboratoriju za alatne strojeve, dok su korozijska ispitivanja provedena u Laboratoriju za zaštitu materijala, Fakulteta strojarstva i brodogradnje. Naknadno, uzorci su pripremljeni za ispitivanja u slanoj komori, čime je utvrđen utjecaj varijabilnosti parametara WAAM procesa na otpornost uzorka u umjetnoj atmosferi aerosola (vodene otopine NaCl-a), kao i na rupičastu koroziju koja je česta kod aluminijevih legura obrađivanih s visokim unosom topline, što je kod WAAM tehnologije slučaj.

6.2. Uzorci

U eksperimentu je ispitano sedam uzoraka, od kojih je jedan uzorak korišten kao usporedni ili referentan uzorak, a izrađen je od gnječene aluminijeve legure iz serije 6xxxx. Parametri i oznake uzoraka dobivenih WAAM tehnologijom dani su u tablici 4. Uzorci 11, 12, 13, 22, 23 dobiveni su primjenom postupka sa izmjeničnom strujom, dok je uzorak 14 dobiven primjenom istosmjerne struje.

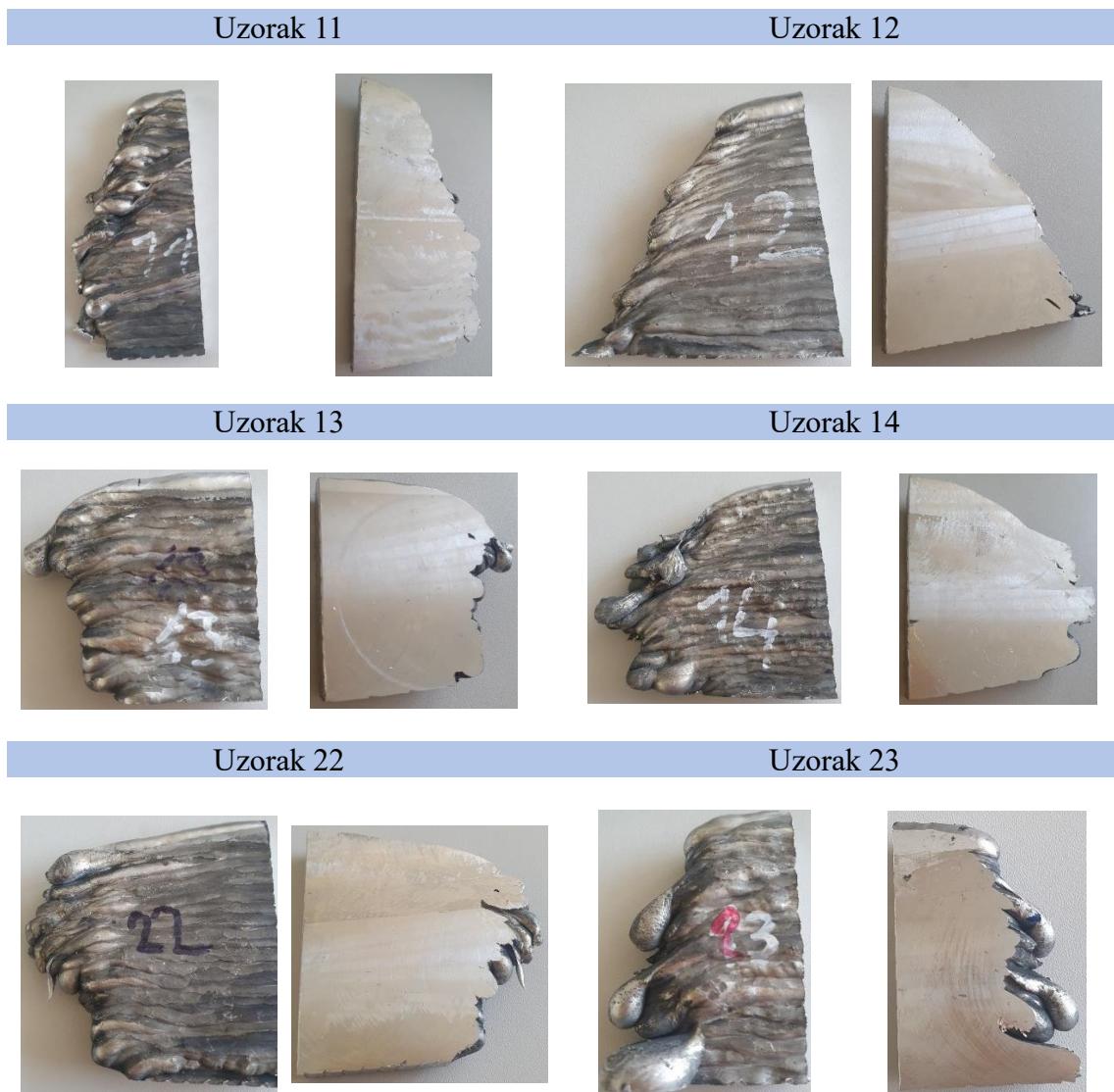
Tablica 4. Parametri WAAM tehnologije zavarivanja uzoraka

UZORAK	Jakost struje, A	Napon, V	Plin	Protok, l/min	Balans, %	Brzina dovođenja žice, m/min
11	170	19,5	Ar	19,5	50	18
12		22,6		19,5	0	17,2
13		22,9		19,5	-50	15,2
22		24,6	Ar + 15% He	23	0	17,2
23		24,9		23	-50	15,2
14	170	21,8	Ar	19,5	DC STRUJA	15,4

Ostali parametri procesa zavarivanja su:

- konstantna brzina zavarivanja, $v = 76 \text{ cm/min}$,
- slobodni kraj žice 10 mm,
- međuprolazna temperatura 130°C .

U tablici 5 nalaze se slike uzoraka koji su prerezani neposredno nakon zavarivanja, i kod kojih je jedna strana strojno obrađena dok je kod druge strane ostavljen izvorni neobrađeni izgled površine s jasno vidljivim slojevima, dobivenim WAAM tehnologijom. Korozijska ispitivanja su provedena na svakom uzorku, kako na obrađenoj tako i neobrađenoj strani uzorka.



Slika 21. Uzorci dobiveni WAAM postupkom zavarivanja

Referentni uzorak prikazan je na slici 22.



Slika 22. Referentni uzorak

6.2.1. Kemijski sastav uzorka

Osnovni materijal od kojeg su izrađeni ispitni uzorci je žica oznake MA-6063. Predmetna žica je komercijalno dostupna kao dodatni materijal sličan legurama aluminija iz serije 6xxx, a karakterizira je dodatak Ti5B1 od cca. 0,30%. Dodatak Ti5B1, u vrlo malim masenim udjelima, dovodi do značajnog smanjenja veličine zrna što izravno utječe na smanjenje mogućnosti nastanka toplih pukotina.

Maseni udio prisutnih kemijskih elemenata u ispitnim uzorcima, odnosno kvantitativna i kvalitativna analiza sastava materijala, određena je nedestruktivnom analitičkom tehnikom pomoću prijenosnog uređaja za rendgensku fluorescentnu analizu(XRF), Olympus DELTA Professional DPO-2000 XRF Analyzer na slici 23.



Slika 23. Ručni prijenosni XRF uređaj

Zbog promjene sastava legure kod različitih unosa topline, svaki je uzorak ispitana na 4 mesta. S obzirom na to da svojstva površinskih slojeva WAAM izratka određuju njegovu koroziju postojanost, mjerjenje je provedeno na: neobrađenoj strani u sredini uzorka (mjerjenje 1), na neobrađenoj strani na rubu uzorka (mjerjenje 2), na obrađenoj strani u sredini uzorka (mjerjenje 3) i na obrađenoj strani na rubu uzorka (mjerjenje 4). Rezultati mjerjenja i kemijski sastav uzorka nalazi se u tablici 5.

Tablica 5. Kemijski sastav uzorka

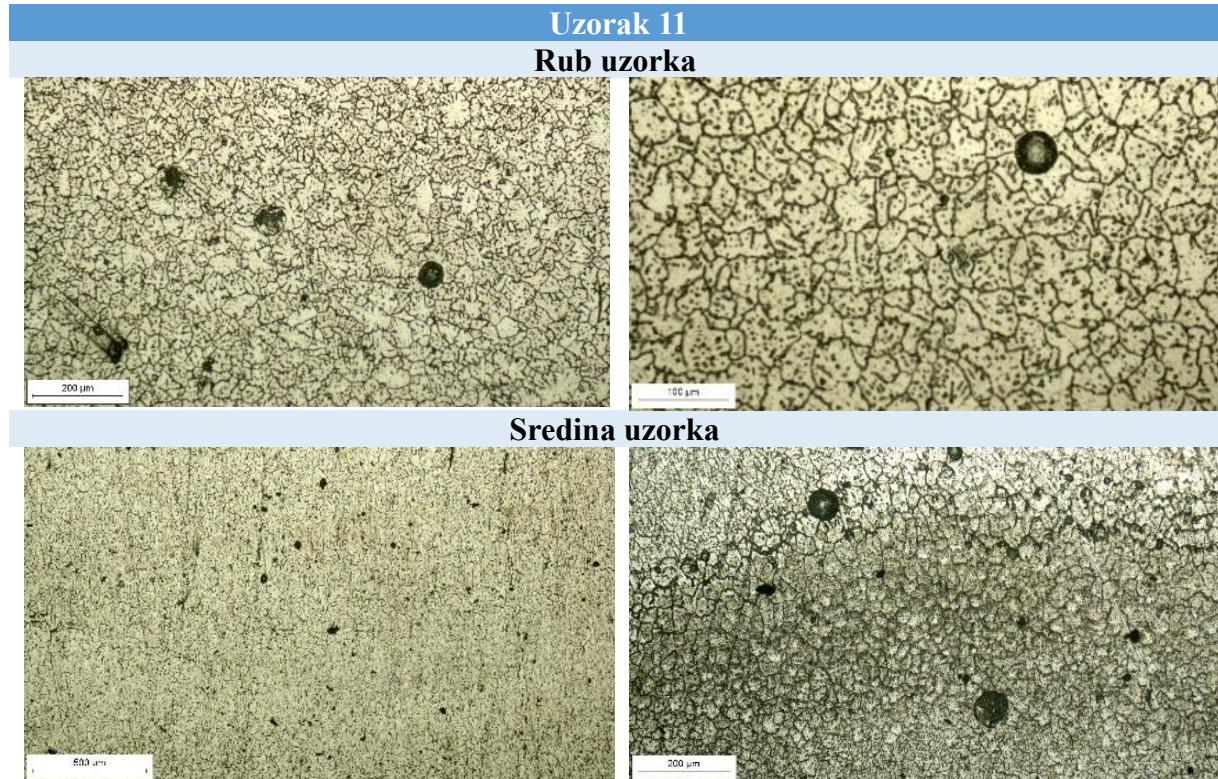
Element (%)	Mg	Si	Ti	Fe	Cu	Zn	Mn	Al
Uzorak 11								
Mjerjenje 1	3,56	1,63	0,43	0,34	0,04	0,012	/	ostatak
Mjerjenje 2	5,1	1,49	0,08	0,3	0,039	/	0,015	ostatak
Mjerjenje 3	/	0,74	0,14	0,29	0,043	/	/	ostatak
Mjerjenje 4	2,07	0,78	0,12	0,27	0,04	/	0,022	ostatak
Uzorak 12								
Mjerjenje 1	2,46	1,47	0,87	0,36	0,047	0,01	/	ostatak
Mjerjenje 2	2,5	1,18	0,44	0,33	0,047	0,012	0,023	ostatak
Mjerjenje 3	1,13	0,7	0,28	0,3	0,042	/	0,019	ostatak
Mjerjenje 4	0,81	0,68	0,28	0,28	0,043	0,011	0,022	ostatak
Uzorak 13								
Mjerjenje 1	3,33	1,53	0,26	0,34	0,04	0,009	0,017	ostatak
Mjerjenje 2	1,64	1,23	0,25	0,41	0,06	0,014	0,048	ostatak
Mjerjenje 3	5,86	0,98	0,08	0,27	0,032	/	/	ostatak
Mjerjenje 4	1,22	0,64	0,24	0,32	0,044	0,012	0,041	ostatak
Uzorak 14								
Mjerjenje 1	6,05	1,64	0,42	0,35	0,039	/	/	ostatak
Mjerjenje 2	3,33	1,21	0,51	0,43	0,048	0,015	0,028	ostatak
Mjerjenje 3	3,61	0,89	0,09	0,26	0,039	0,011	/	ostatak
Mjerjenje 4	1,42	0,68	0,25	0,28	0,047	0,012	0,04	ostatak
Uzorak 22								
Mjerjenje 1	12,31	2,15	/	0,39	0,023	/	/	ostatak
Mjerjenje 2	2,77	1,51	0,28	0,35	0,05	0,013	0,023	ostatak
Mjerjenje 3	/	0,75	0,22	0,3	/	0,013	/	ostatak
Mjerjenje 4	1,74	0,69	0,25	0,28	0,048	0,01	0,042	ostatak
Uzorak 23								
Mjerjenje 1	13,17	1,94	0,11	0,42	0,027	/	/	ostatak
Mjerjenje 2	9,43	1,79	0,55	0,29	0,025	/	/	ostatak
Mjerjenje 3	17,65	1,63	/	0,57	0,018	/	/	ostatak
Mjerjenje 4	0,74	0,72	0,29	0,33	0,05	/	0,041	ostatak

Rezultati pokazuju da na strojno obrađenoj površini, uzorak 11 ima najveći maseni udio aluminija, dok je najmanji maseni udio aluminija utvrđen kod uzorka 23, kojem su numeričke vrijednosti u 75 % slučajeva manje od 90 %. Uzorak 12 ima najmanja odstupanja udjela

aluminija s obzirom na mjesto mjerjenja: sredina ili rub uzorka. Udio aluminija povećava se prema rubovima uzorka, osim kod uzorka 11, kod kojega se smanjuje prema rubovima, i 22 kod kojega se smanjuje prema rubovima uzorka samo na strojno obrađenoj površini uzorka. Udio magnezija se također smanjuje prema rubovima većine uzorka, dok su iznimke opet uzorci 11 i 22, a najveći udio magnezija prisutan je u uzorcima 22 i 23, u kojima je prisutno najmanje aluminija. Udio silicija prilično je konstantan u svim uzorcima i također mu se udio smanjuje prema rubovima uzorka. Cink se nalazi u najmanjem udjelu u svim uzorcima, dok u uzorku 23 u potpunosti izostaje. Mangan i olovo najčešće izostaju u sredini uzorka, dok se na rubovima nalaze u manjim količinama. Udio titanija raste prema rubovima uzorka, osim kod uzorka 11 i 12 gdje pada. Udio željeza najveći je u uzorku 23, dok je kod ostalih vrijednost blizu 0,3 %.

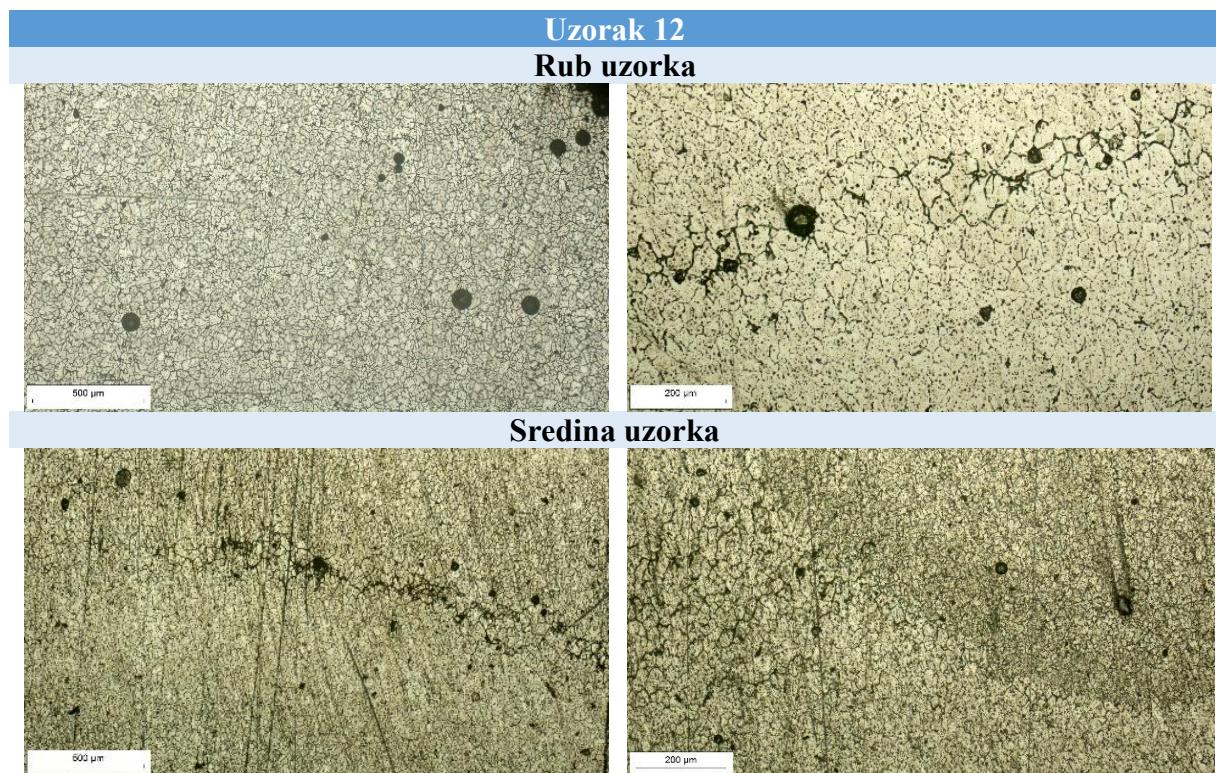
6.2.2. Mikrostuktura uzorka

Zavarivanje na mikrostrukturu uzorka utječe unosom topline, posebice na veličinu zrna i formiranje intermetalnih spojeva. Kako bi odredili koliki je utjecaj WAAM-a na izradu uzorka, provedeno je ispitivanje mikrostrukture uzorka, pri tome su utvrđeni nedostaci mikrostrukture koji izravno utječu na podložnost lokaliteta koroziskim procesima.



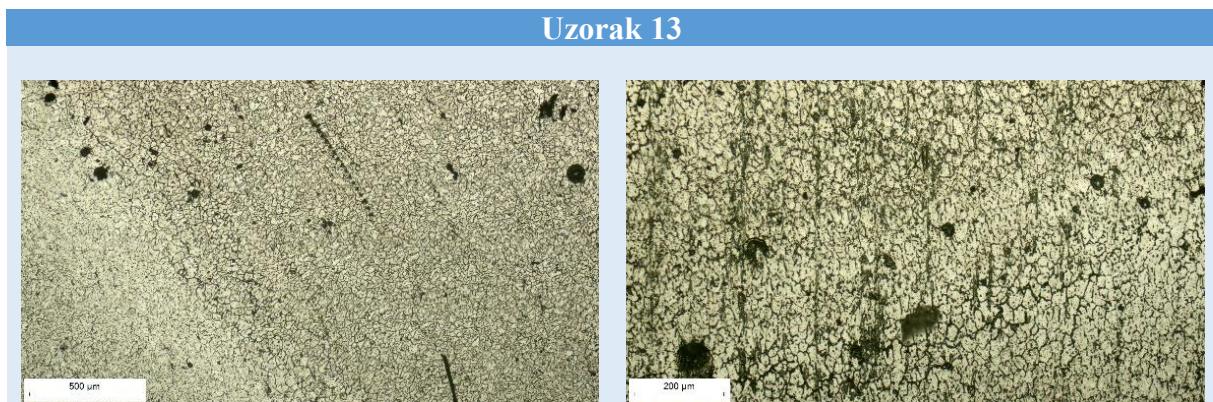
Slika 24. Mikrostruktura uzorka 11

Na slikama mikrostrukture uzorka 11 (slika 24) vidljive su pojave poroznosti, zrna aluminija i precipitati. Pore koje se javljaju na sredini uzorka veće su promjerom, za razliku od onih koji se nalaze na rubovima, kojih je brojčano više. Poroznosti su nastale zbog zaštitnog plina, koji je zbog brzine hlađenja ostao zarobljen u strukturi. Na granicama zrna aluminija (osnovne faze) došlo je do izlučivanja intermetalnih spojeva (crne čestice). Beta faza intermetalnih spojeva najviše sadrži mangan, silicij i titanij. Struktura je homogena, a zrna su pravilna. Zrno uzorka 11 pravilnog je oblika i zbog sporijeg skrućivanja kod WAAM postupka u odnosu na konvencionalno zavarivanja ima oštriju i grublju dendritnu strukturu.



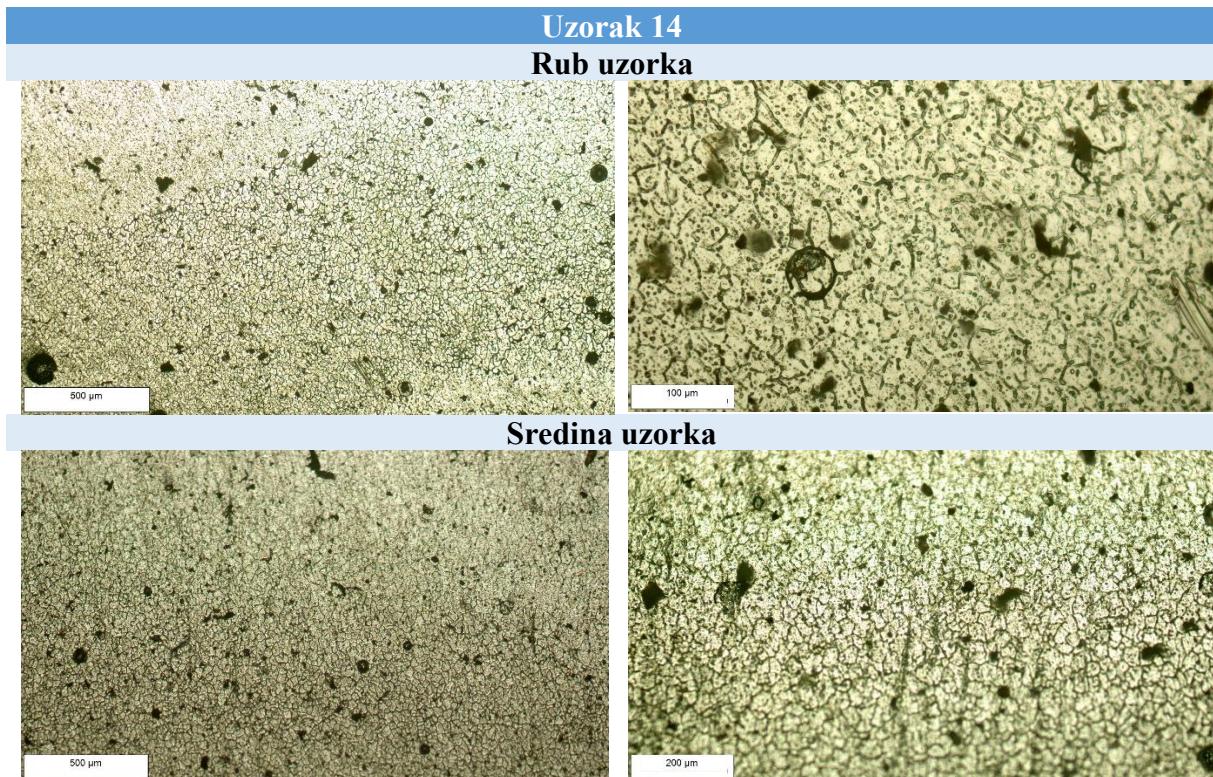
Slika 25. Mikrostruktura uzorka 12

Uzorak 12 (slika 25) ima veći broj pora od uzorka 11. Poroznosti se više javljaju na granicama slojeva, te je na tom području zbog većeg unosa topline grublja mikrostruktura. Granicu slojeva, osim grublje mikrostrukture, na slici naznačuju tamnije granice zrna. Zrna na rubovima uzorka sitnija su nego ona zrna na sredini uzorka, dok su crni precipitati bolje su vidljivi na granicama slojeva. Sitnija zrna pokazatelj su boljih mehaničkih svojstava.



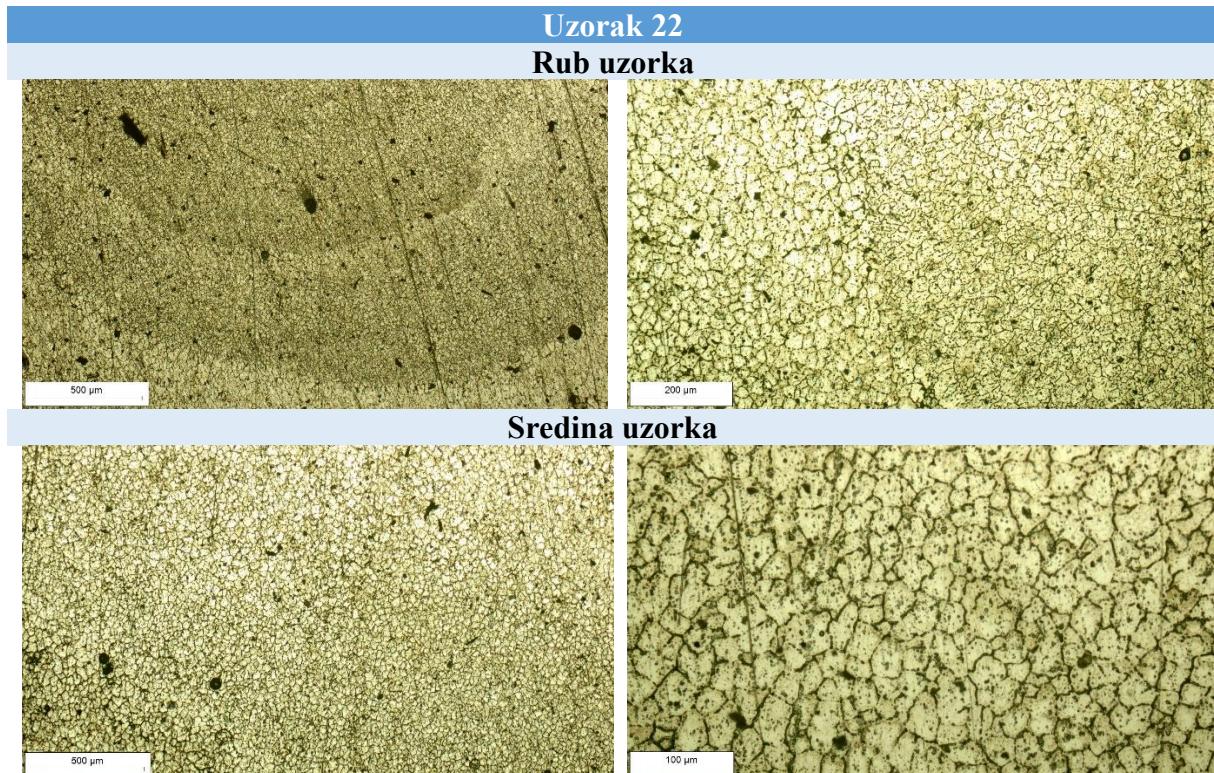
Slika 26. Mikrostruktura uzorka 13

Uzorak 13 (slika 26) karakterizira veći unos topline, što je rezultiralo većim brojem pora u odnosu na uzorke 11 i 12. Na granici slojeva (na slici 26 - jedno je područje svijetlijе, a drugo tamnije), došlo je pojava veće poroznosti i grublje mikrostrukture. Donji sloj ima povoljniju mikrostrukturu i sitnija zrna jer je toplina gornjeg sloja omogućila postizanje homogenizacijski ožarene strukture. U donjem sloju se stoga precipitati nalaze unutar zrna na poželjnom mjestu, dok se u gornjem sloju nalaze na granicama zrna.



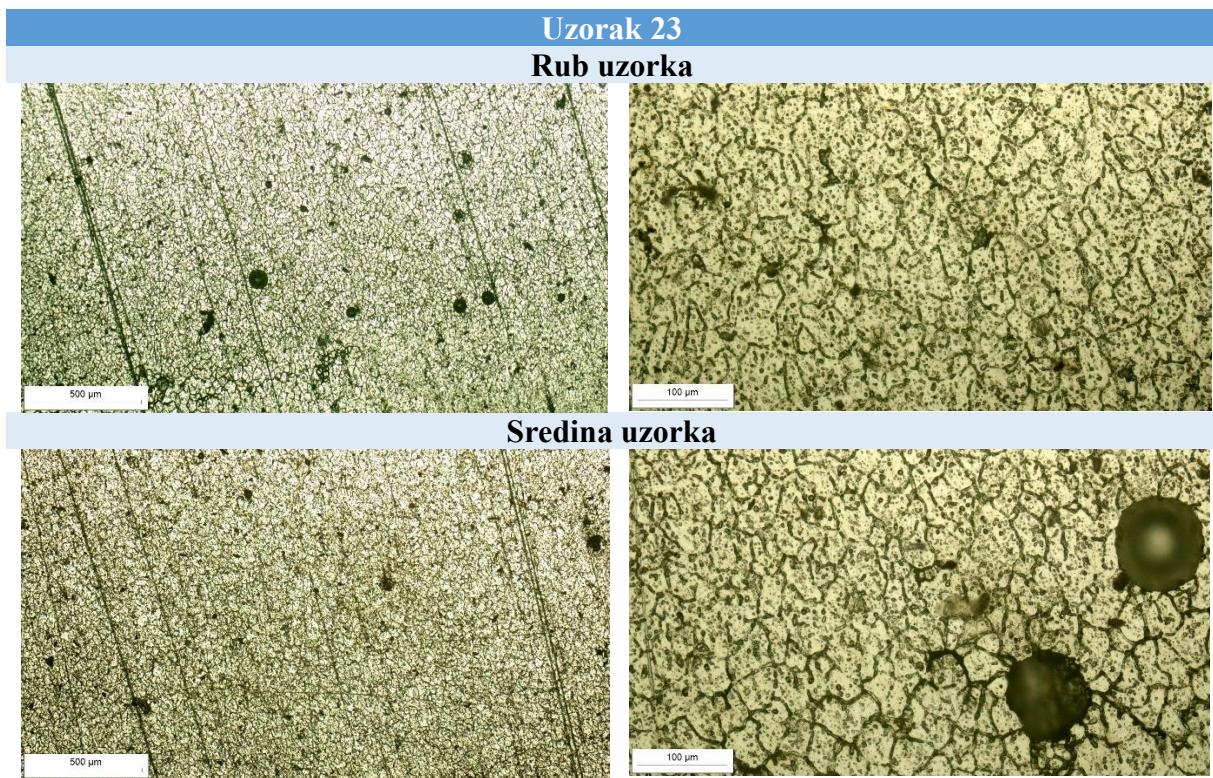
Slika 27. Mikrostruktura uzorka 14

Na uzorku 14 (slika 27) više je poroznosti, ali su pore puno manje, te je struktura sitnija nego u ostalim uzorcima. Na granicama zrna također je moguće uočiti sitniju strukturu u donjem sloju, zbog utjecaja topline gornjeg sloja. Precipitati kod uzorka 14 također se izlučuju na granicama zrna, ali su količinski više prisutni unutar samog zrna. Struktura na uzorku 14 jednolika je, osim na granicama slojeva, što pridonosi boljim mehaničkim svojstvima u uzorku.



Slika 28. Mikrostruktura uzorka 22

Uzorak 22 (slika 28) ima manje poroznosti od ostalih uzoraka i karakterizira ga manji promjer. Struktura zrna je grublja dok su precipitati većinom izlučeni na granicama zrna, što znači da nije došlo do dovoljnog miješanja. Na slikama se jasno vide slojevi poput kružnica, koji su nastali zbog utjecaja unosa topline na granicama slojeva. Kao i kod prethodnih uzoraka donji sloj ima sitnije zrno, dok je u gornjem sloju grublje zrno, a time i lošija mehanička svojstva.



Slika 29. Mikrostruktura uzorka 23

Na uzorku 23 (slika 29), kao i kod ostalih vidljive su promjene mikrostrukture na granicama slojeva. Poroznost je veća na rubu uzorka, ali su pore manje. S obzirom na izrazito povećanu poroznost, dolazi do međusobnog povezivanja pora koje zajedno tvore veće pore nepravilnog oblika. Precipitati su raspoređeni u zrnu i na njegovim granicama, pri čemu su na granicama spojeva više raspoređeni na granicama zrna, što je nepovoljnije. Utvrđena je veća pojava pora na granicama slojeva gdje je grublja mikrostruktura uzorka.

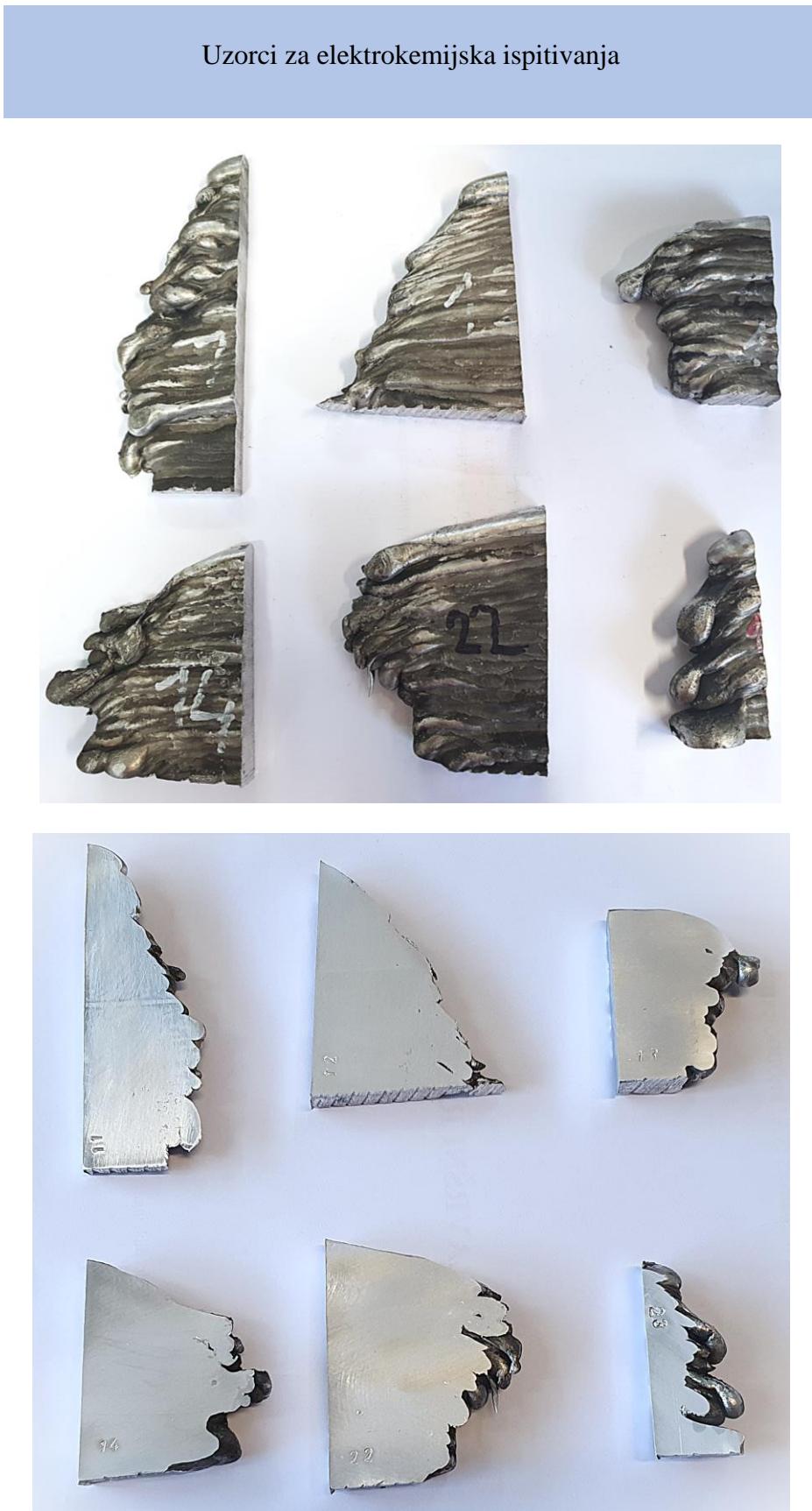
6.2.3. Priprema uzorka za korozijska ispitivanja

Kako bi se ispitni uzorci pripremili za provedbu ubrzanih laboratorijskih ispitivanja, neposredno nakon završetka dobivanja zida aditivnom metodom taloženja materijala, provedene su dodatne radnje čišćenja, rezanja i strojne obrade. Prije samih ispitivanja, uzorci su pripremljeni na način da su metalne površine prvotno odmašćene pomoću metilnog alkohola, te naknadno, u svrhu dobivanja ujednačene i ravne površine zadovoljavajuće čistoće i hrapavosti, izbrušene korištenjem brusnog papira granulacije P400. Zbog abrazivnog tretiranja ispitnih ploha prilikom pripreme uzorka, isti su ostavljeni na zraku kako bi se osigurala ponovna repasivacija, odnosno ravnomjerno uspostavljanje pasivnog zaštitnog filma oksida na površini.

Isto tako, kako bi se dobila dva jednaka dijela svakog ispitnog uzorka, u završnoj pripremnoj radnji provedeno je rezanje uzorka na konačne dimenzije. Rezanje je provedeno korištenjem tračne pile Exapro BS 350 GH, slika 30. Jedna polovica svakog dijela korištena je za ispitivanje u slanoj komori, dok je druga polovica iskorištena za elektrokemijska ispitivanja. Na slikama 23 i 24 prikazani su izrezani uzorci korišteni za elektrokemijska ispitivanja, dok su slikom 32 prikazani uzorci korišteni za ispitivanja u slanoj komori

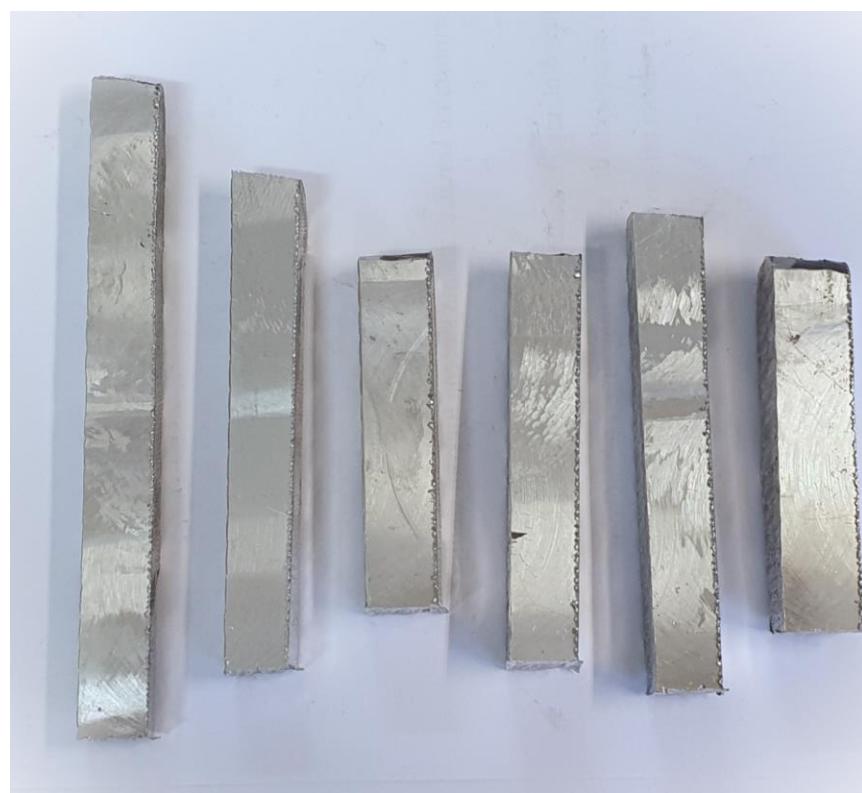


Slika 30. Pila korištena za rezanje uzorka



Slika 31. Uzorci za elektrokemijska ispitivanja

Uzorci za ispitivanje u slanoj komori



Slika 32. Uzorci za ispitivanje u slanoj komori

6.3. Ispitivanja u slanoj komori

Ispitivanje u slanoj komori svrstava se u ubrzana korozija laboratorijska ispitivanja, kod kojih se uzorci izlažu slanoj atmosferi, odnosno 5 % vodenoj otopini NaCl-a. Parametri ispitivanja u slanoj komori nalaze se u tablici 6.

Tablica 6. Parametri ispitivanja u slanoj komori

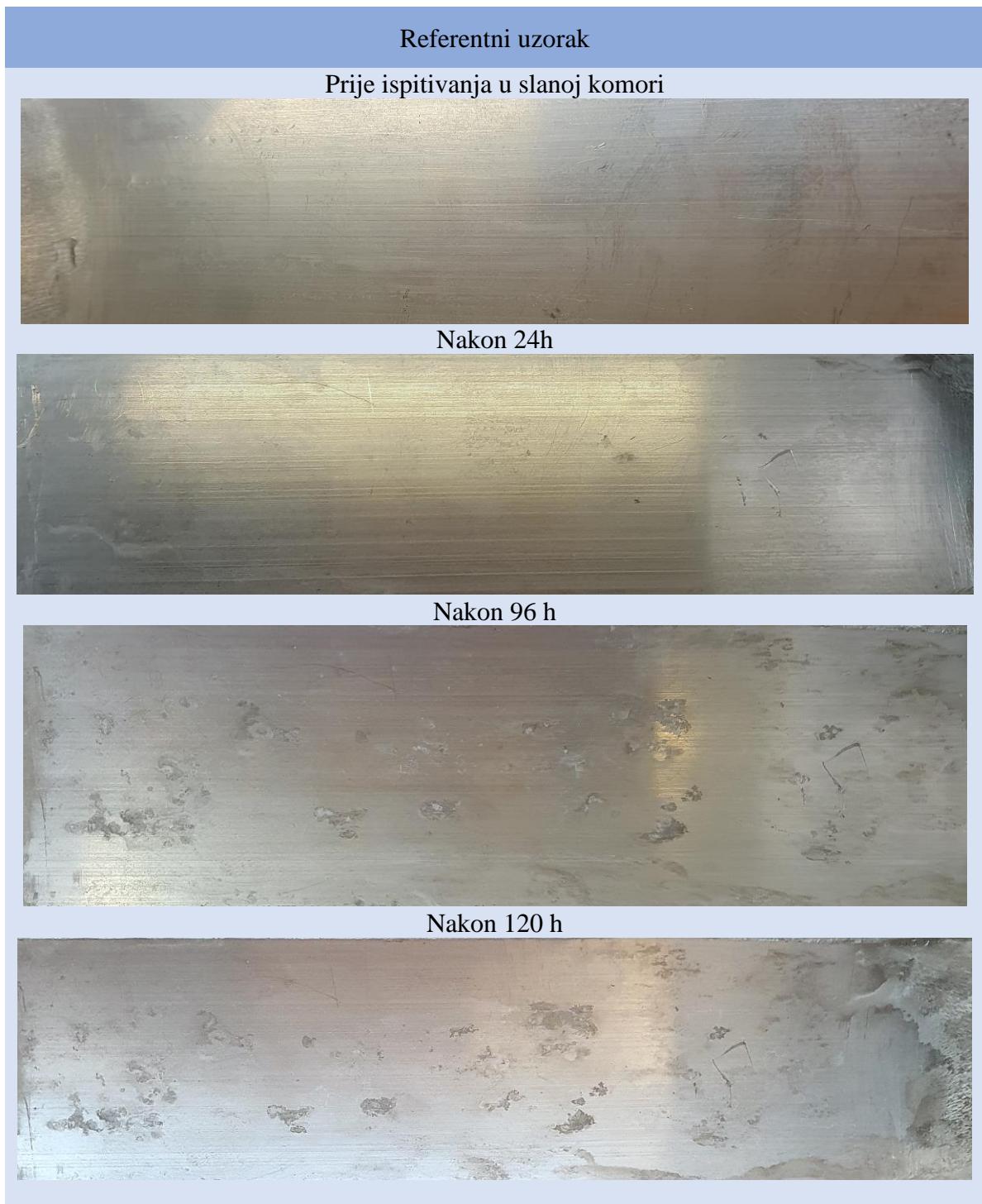
Parametri ispitivanja	Norma HRN ISO 9227	Uvjeti ispitivanja
Trajanje ispitivanja, h	prema dogovoru	720
Temperatura ispitnog prostora, °C	35±2	35±0,1
Volumen ispitnog prostora, l	min 400	450
Temperatura ovlaživača komp. zraka, °C	45 - 50	47
Tlok komprimiranog zraka, bar	0,7 - 1,4	0,98
Korištena otopina	NaCl	NaCl
Koncentracija korištenе otopine, %	5	5
Količina sakupljenog kondenzata, ml/80cm ² /h	1,5±0,5	2,0
pH vrijednost kondenzata pri 25±2°C	6,5 - 7,2	7,1
El. provodljivost destilirane vode, µS/cm pri 25±2°C	max. 20	< 10

Ispitivanje uzorka u slanoj komori provedeno je sukladno normi HRN EN ISO 9227. Za ispitivanje je korištena slana komora oznake DHL-90, proizvođača DongGuan HongTuo Instrument Co., Ltd). Neposredno nakon ispitivanja izvršeno je ocjenjivanje stanja površine sukladno normi HRN EN ISO 4628. Ispitivanje je provedeno u Laboratoriju za zaštitu materijala, Fakulteta strojarstva i brodogradnje, a izgled komore sa uzorcima prikazan je na slici 33.



Slika 33. Uzorci postavljeni u slanu komoru

Ispitivanje uzorka u slanoj komori provedeno je u vremenskom periodu od 8 dana, tijekom kojih je provedena kontrola nastajanja i širenja korozijskih produkata nakon 24h, 48h, 72h, 96h, 168h, 192h i 216h. Fotografije uzorka zajedno s referentnim uzorkom, koji je služio kao usporedba korozijske postojanosti komercijalno dostupne legure iz serije 6xxx i WAAM tehnologijom izrađenih uzorka, prikazani su dalje u radu.



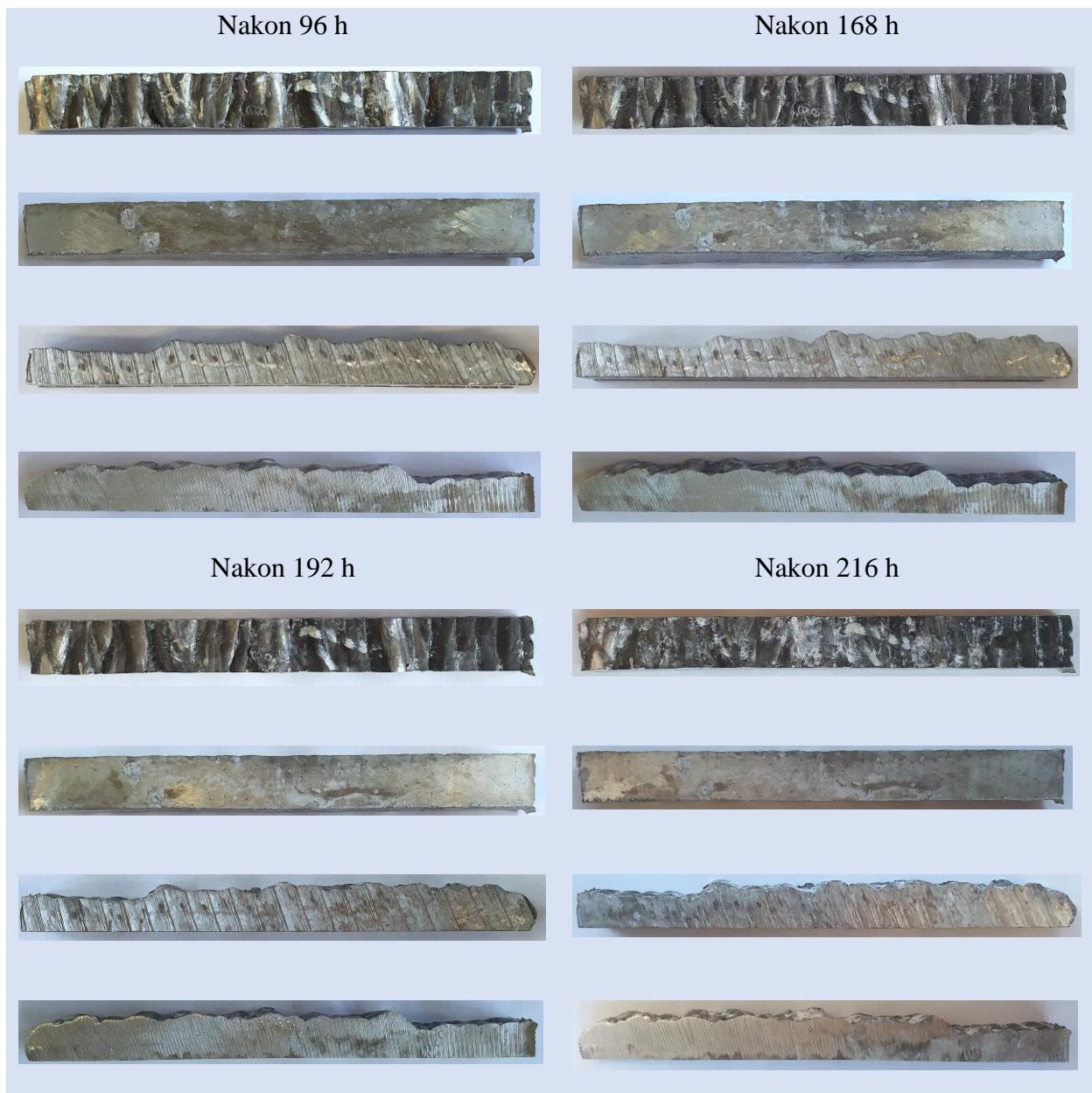
Slika 34. Ispitivanje u slanoj komori na referentnom uzorku

Nakon provedenog ispitivanja referentnog uzorka u slanoj komori, u trajanju od 24 h, na površini nisu vidljivi korozijski produkti. Nakon ispitivanja u trajanju od 96 sati javljaju se bijeli korozijski produkti i matiranost površine. Nakon ispitivanja u trajanju od 120 h, korozijski produkti zbog nasumičnog pojavljivanja nastavljaju se nejednoliko širiti po površini referentnog uzorka.

Korozijski produkti također nastaju uz mehanička oštećenja na površini referentnog uzorka, što znači da je na tim mjestima oslabljen pasivni zaštitni sloj aluminijevog oksida.



Slika 35. Ispitivanje u slanoj komori na uzorku 11



Slika 35-1. Ispitivanje u slanoj komori na uzorku 11

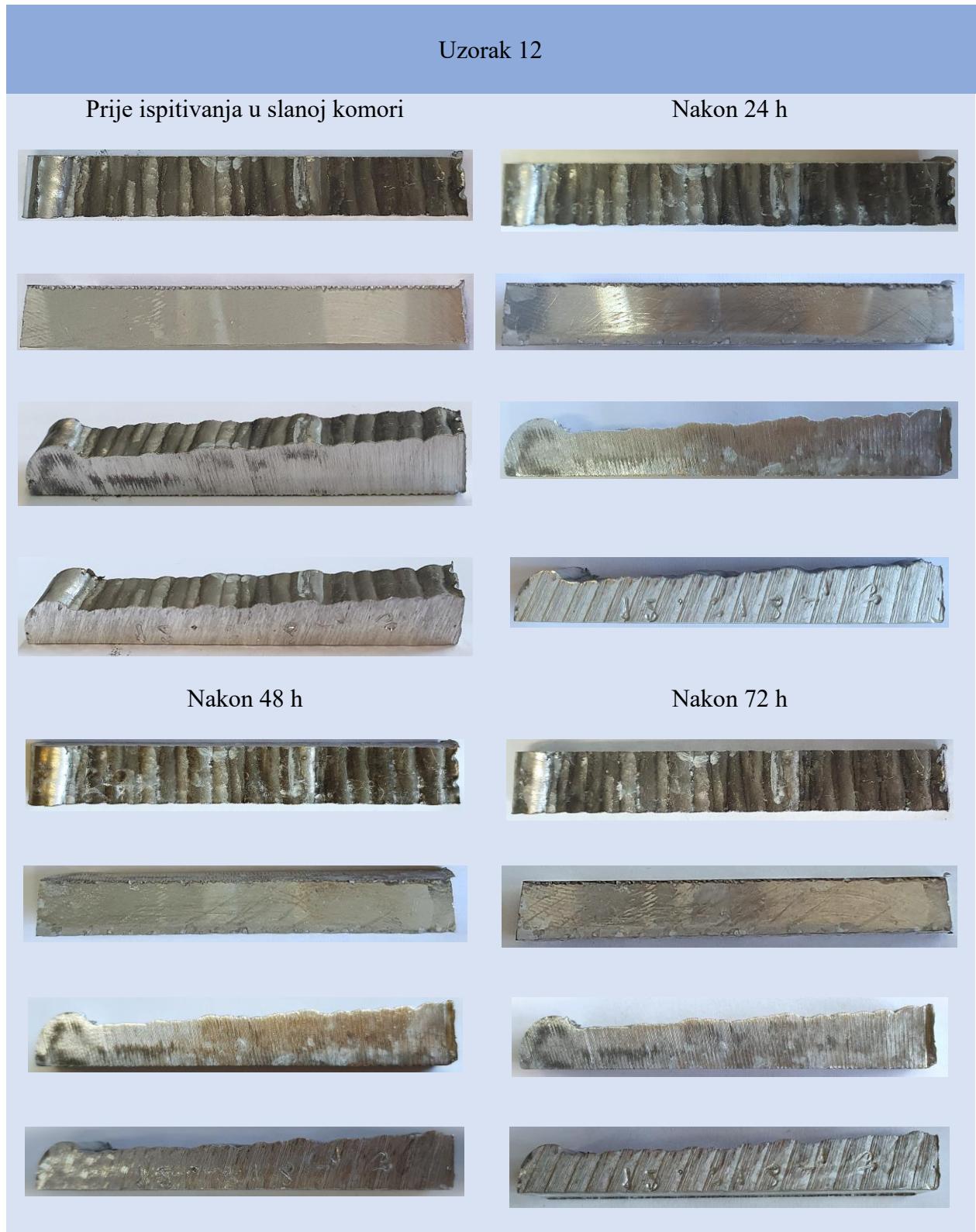
Nakon 24h ispitivanja u slanoj komori, na uzorku 11 odmah je vidljiva prisutnost korozijskih produkata. Korozija nije zahvatila cijelu površinu; na strojno obrađenoj površini korozija je lokalizirana uz rub uzorka (po dužini), te se to područje s vremenom proširuje. Korozija se manifestira kao bijele nakupine aluminijevih hidroksida, dok po cijeloj površini dolazi do opće degradacije matiranja površine.

Korozija je također zastupljena oko dva mehanička oštećenja površine (urezi), gdje se s vremenom povećavaju bijeli tragovi korozijskih produkata.

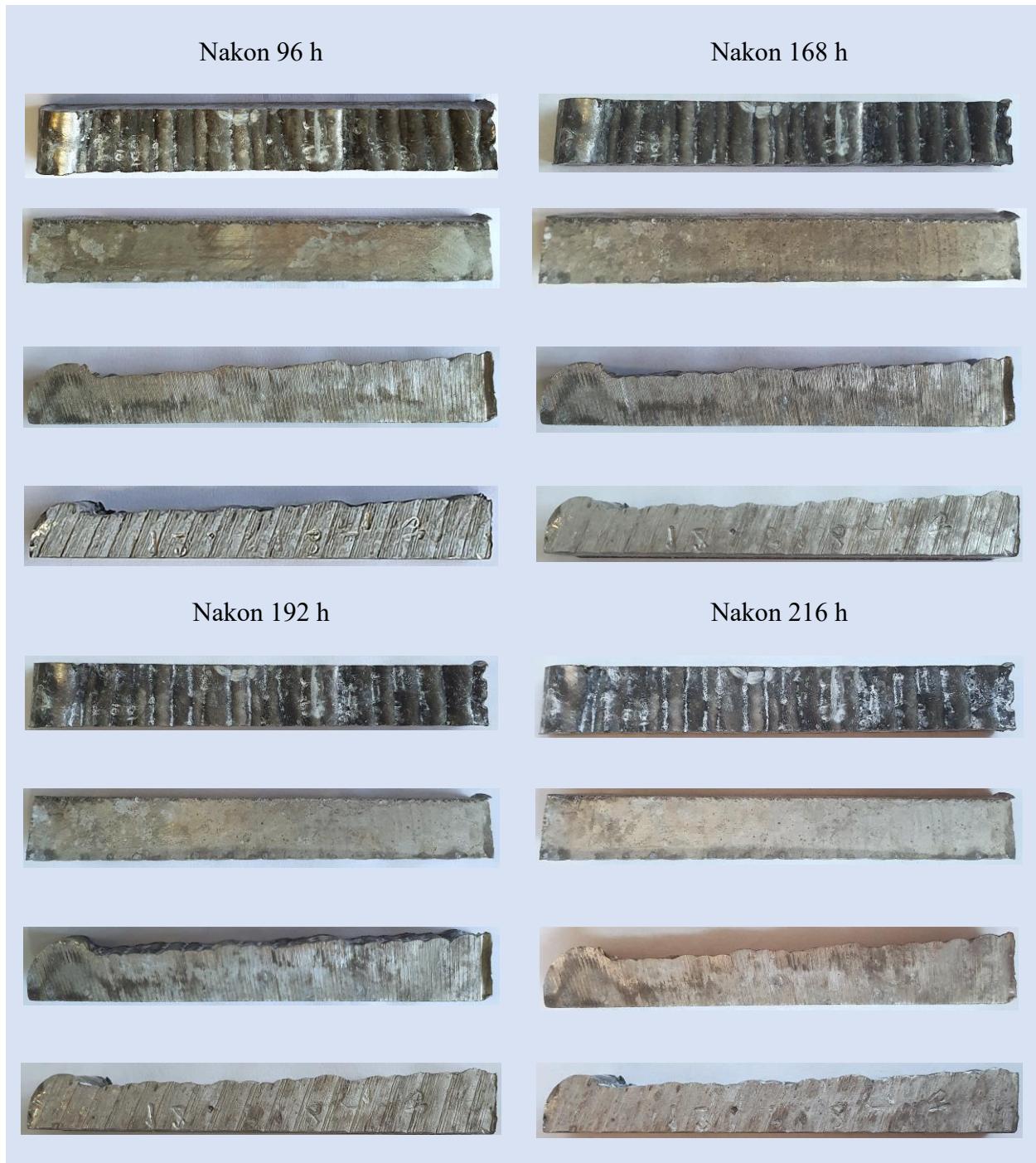
Moguće je pretpostaviti kako je na spomenutim lokalnim mjestima prisutan nehomogen zaštitni pasivni sloj uzrokovani promjenom i rasporedom pojedinih kemijskih elemenata.

Prema rezultatima analize kemijskog sastava uzorka 11, veći udio željeza prisutan je prema sredini uzorka, gdje se najviše i koncentriraju bijeli koroziji produkati i matiranost površine. Prisustvo željeza može uzorkovati neželjene intermetalne čestice koje ubrzavaju lokalnu koroziju na tim područjima. U kemijskoj strukturi aluminijeve legure iz serije 6xxx poželjan je što manji omjer magnezija i silicija jer to označava ravnomjernu raspodijeljenost magnezija i silicija u mikrostrukturi. Time se smanjuje stvaranje nepoželjnih intermetalnih faza koje potiču koroziju. Veći omjer Mg/Si može dovesti do pojave viška magnezija koji povećava sklonost lokalnim tipovima korozije, a posebno prema rupičastoj koroziji. Analizom kemijskog sastava utvrđen je veći omjer Mg/Si na rubovima uzorka (s obzirom na sredinu uzorka), a upravo na rubovima uzoraka nakon 96 h dolazi do pojave crnih točkica, koje s vremenom mogu postati dublje, stvarajući jamice ili udubine, tj. rupičastu koroziju. Bakar ima viši potencijal od aluminija te u prisutnosti kloridnih iona može uzrokovati lokalizirano trošenje matrice aluminija. Male količine bakra (ispod 0,1 %) pozitivno utječu na mehanička svojstva legure, s minimalnim utjecajem na koroziju postojanost legure. Prema kemijskoj analizi, utjecaj bakra na rupičastu koroziju ne bi trebao biti velik. Intermetalni spojevi koji nastaju u legurama ove serije su $\text{Al}_5\text{Cu}_2\text{Mg}_8\text{Si}_6$ i Mg_2Si , a prisutni su na granicama zrna i povećavaju osjetljivost na interkristalnu koroziju [29].

Crne točkice, tj. rupičasta korozija može biti uzrokovana kloridnim ionima ili nepravilnostima u kemijskoj strukturi aluminijeve legure. Točkice uzrokovane kloridima obično imaju udubljena ili nastaju oko bijelih produkata, dok točkice uzorkovane uslijed nehomogenosti površine nastaju na granicama zrna i na mjestima koje nisu izloženi kloridima. Na slici 26 su prisutna oba slučaja, dok je točkica uzrokovanih nehomogenostima puno više. Točnije rezultati i analizu moguće je postići kemijskim ispitivanjem ili površinskom analizom (SEM/EDS) [29].



Slika 36. Ispitivanje u slanoj komori na uzorku 12

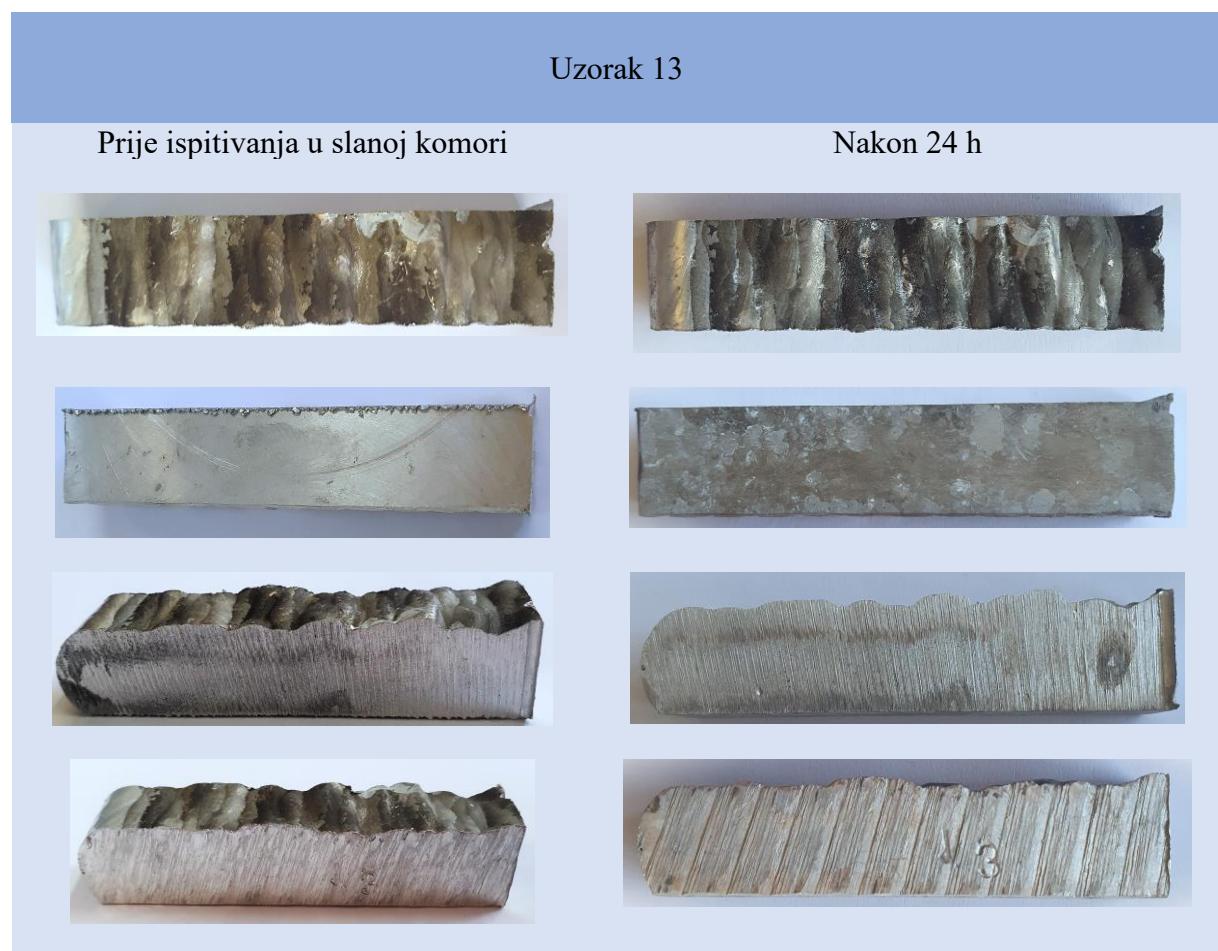


Slika 36-1. Ispitivanje u slanoj komori na uzorku 12

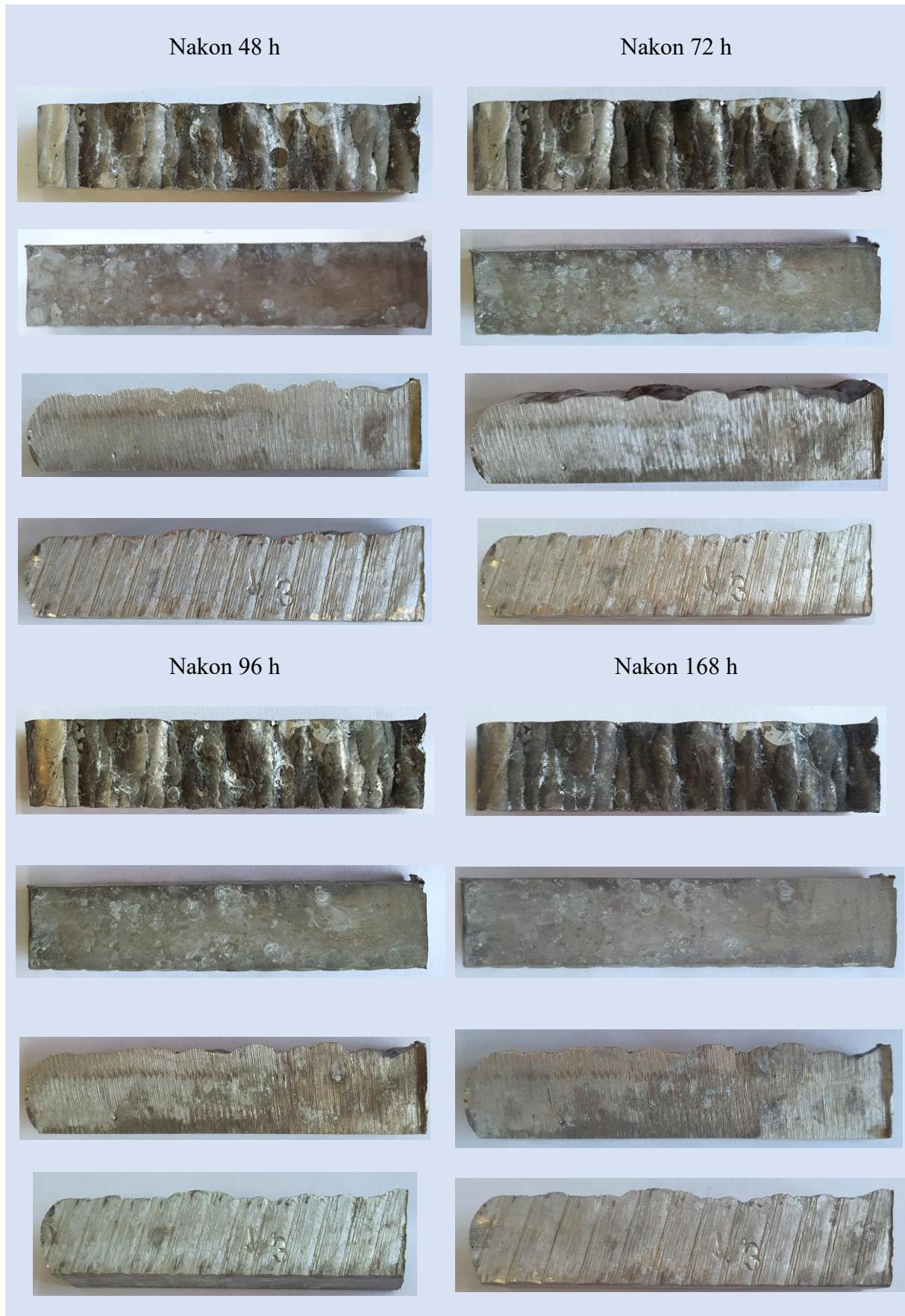
Uzorak 12 karakterizira veći je udio aluminija na strojno obrađenoj površini. Također, veći je udio aluminija i na rubovima uzorka. Puno je manji omjer magnezija i silicija, što smanjuje mogućnost nastanka intermetalnih spojeva koji sadrže te elemente i potiču koroziju. Željeza se na obrađenoj i neobrađenoj strani uzorka nalazi manje nego na rubovima, zbog različitog unosa topline, ali razlika nije toliko naglašena kao kod drugih uzoraka. Može se zaključiti kako su

bijeli produkti korozije i matiranost površine jednoliko javljaju na sredini i na rubovima uzorka. U usporedbi s uzorkom 11, opća korozija se javlja sporije dok se značajna promjena na strojno obrađenoj površini javlja tek nakon 96 h, za razliku od uzorka 11 gdje se pojavljuje već nakon 24 h. Na trećoj slici, tj. rezanoj strani uzorka, jasni znakovi korozije javljaju se nakon 24 h, koji su više naglašeni u smjeru od donjeg ruba prema gore. Zbog načina postavljanja uzorka, tijekom ispitivanja došlo je do gravitacijskog djelovanja kondenzata koji je kontaminirao uzorak. Nakon 96 h ispitivanja u slanoj komori moguće je golinom okom primjetiti jamičasta oštećenja, koja su nastala ravnomjerno preko cijele površine. Dalnjim izlaganjem u slanoj komori, crnim točkicama se je povećava broj i promjer. One su mesta na kojima može doći do nastanka agresivne rupičaste korozije.

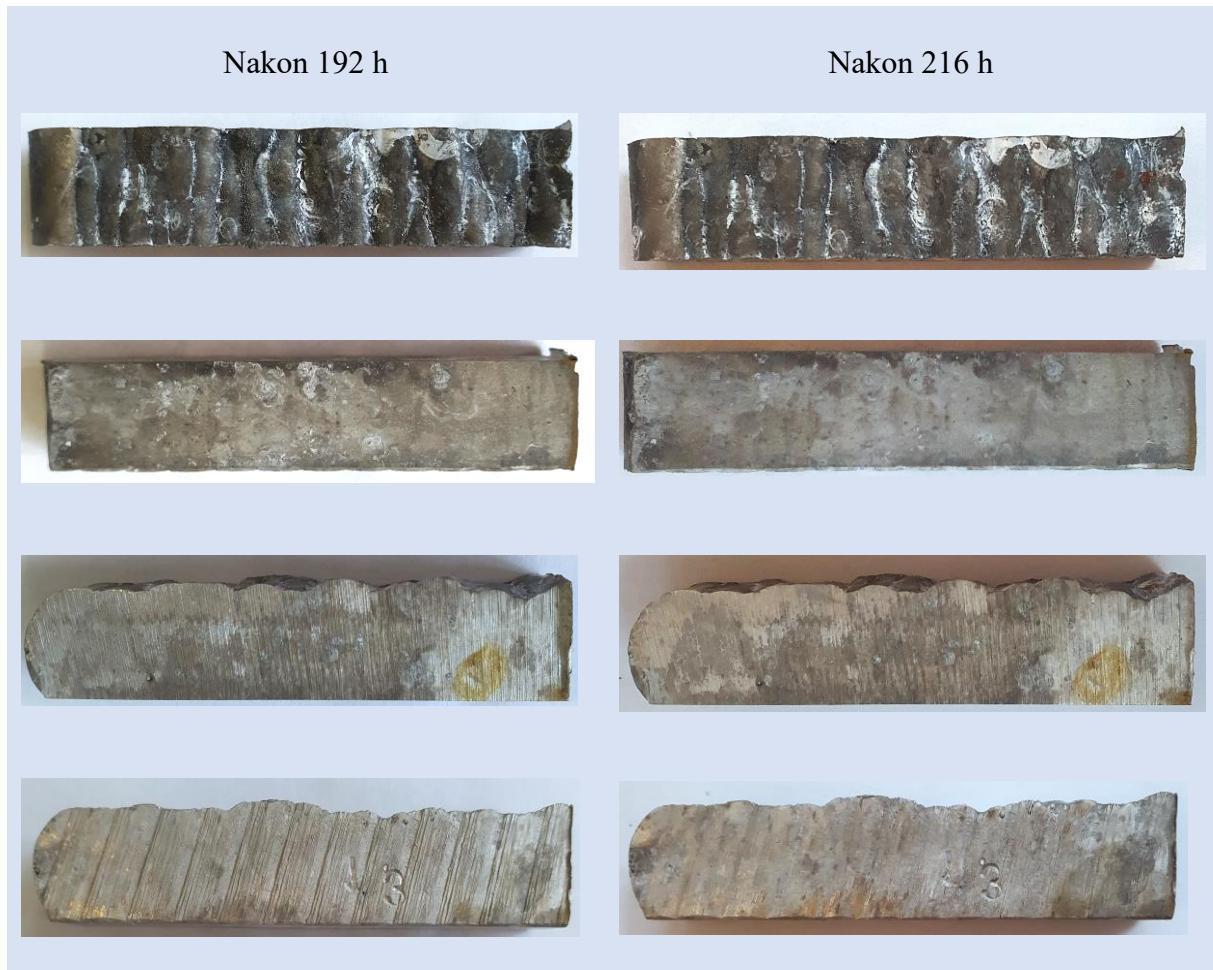
Na neobrađenoj strani uzorka najviše bijelih koroziskih produkata nastaje između slojeva WAAM-a. To su mesta na kojima je bio najveći unos topline i mesta na kojima je došlo do nepotpunog hlađenja legure ili do ponovnog protaljivanja, te predstavljaju opasna mesta za nastanak korozije.



Slika 37. Ispitivanje u slanoj komori na uzorku 13



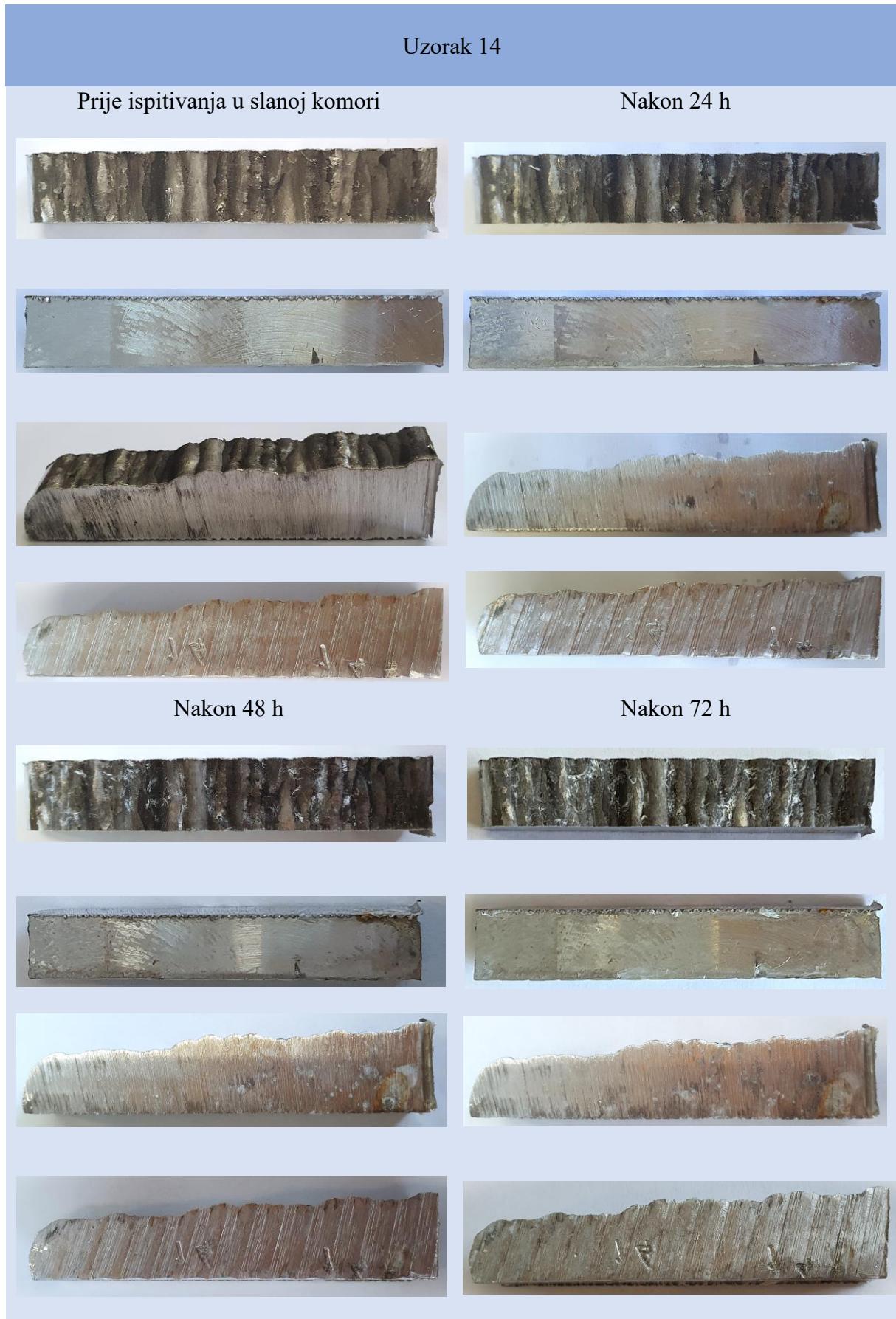
Slika 37-1. Ispitivanje u slanoj komori na uzorku 13



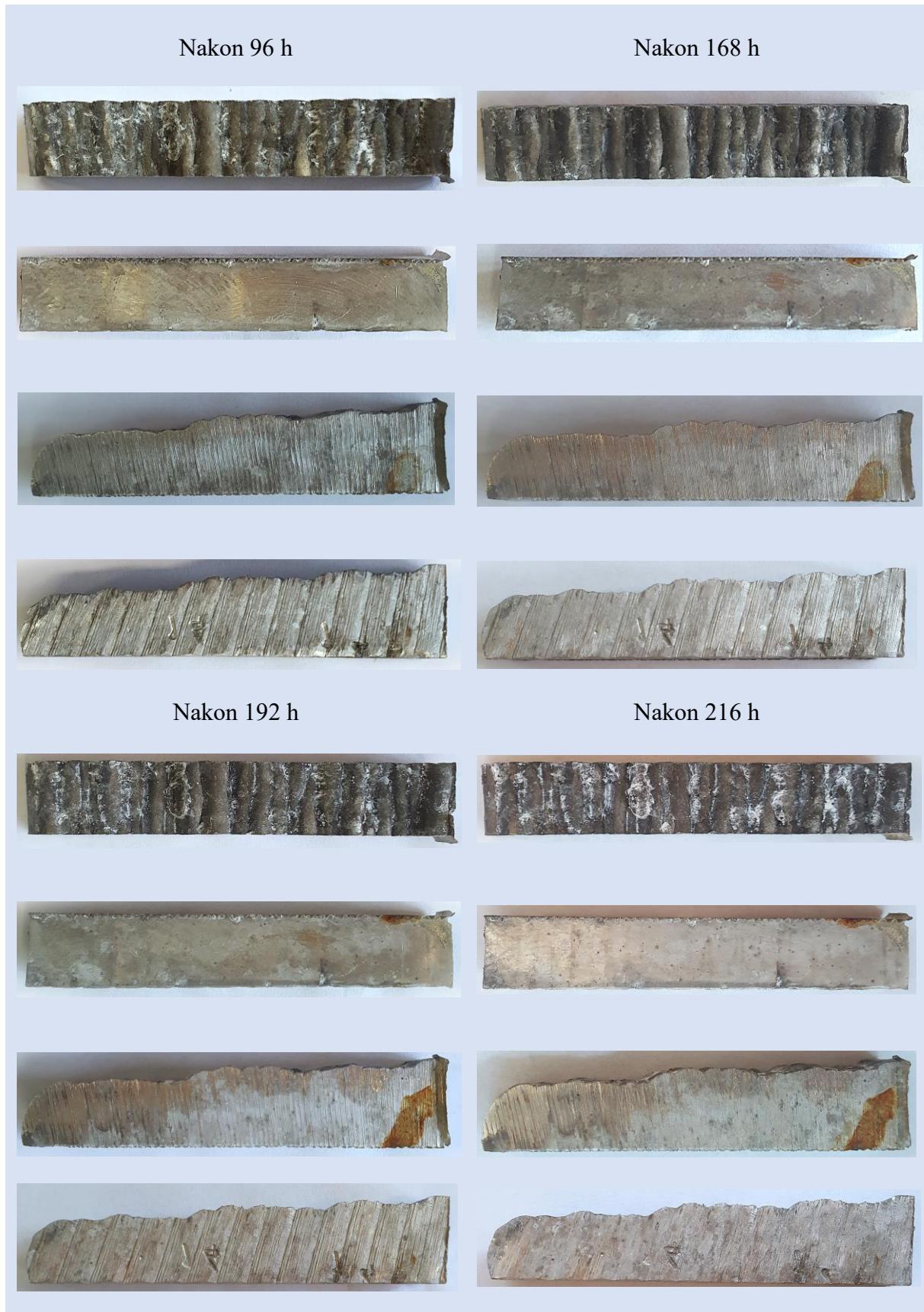
Slika 37-2. Ispitivanje u slanoj komori na uzorku 13

Uzorak 13 karakterizira najveća razlika masenih udjela aluminija na rubovima u odnosu na sredinu uzorka. Sredina uzorka, s manje aluminija, ima više magnezija i silicija, a manje željeza. Na slikama se u sredini, gdje je veći udio i omjer Mg i Si, nakon 24 h nalazi više bijelih korozijskih produkata. Takav raspored korozije naglašen je na neobrađenoj strani, gdje je jasno veće prisustvo aluminijevih korozijskih produkata između slojeva prema sredini i na strojno obrađenoj strani uzorka. Na slikama rezanih strana, kao kod uzorka 12, smjer širenja korozije odgovara kretanju kondenzata uslijed gravitacije, a na obje strane su prisutni bijeli produkti i matiranost površine. Korozija i hrđanje s desne strane (zadnja slika) najvjerojatnije je nastala zbog štipaljke koja je držala uzorak.

Prvi znakovi rupičaste korozije nastaju u kasnijoj fazi ispitivanja, pri čemu su jednoliko raspoređene na svakoj strani uzorka.



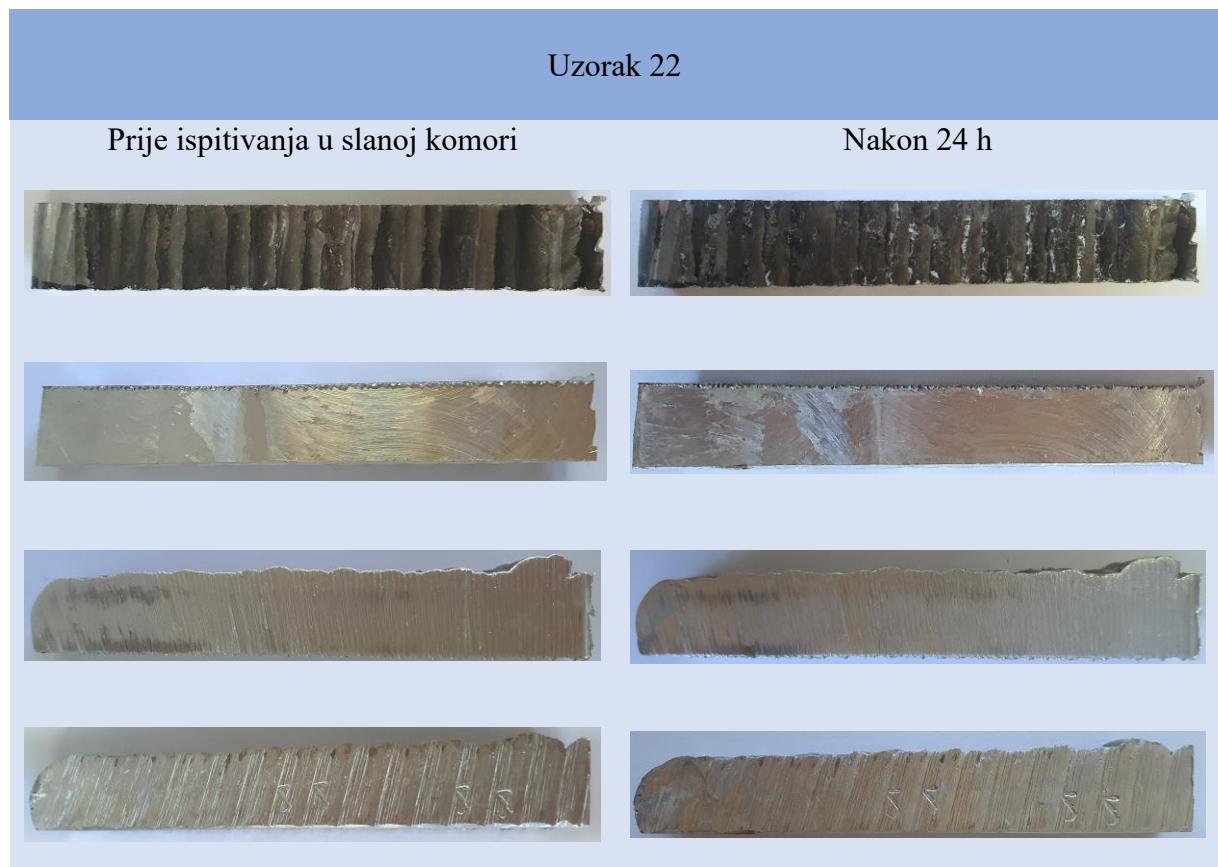
Slika 38. Ispitivanje u slanoj komori na uzorku 14



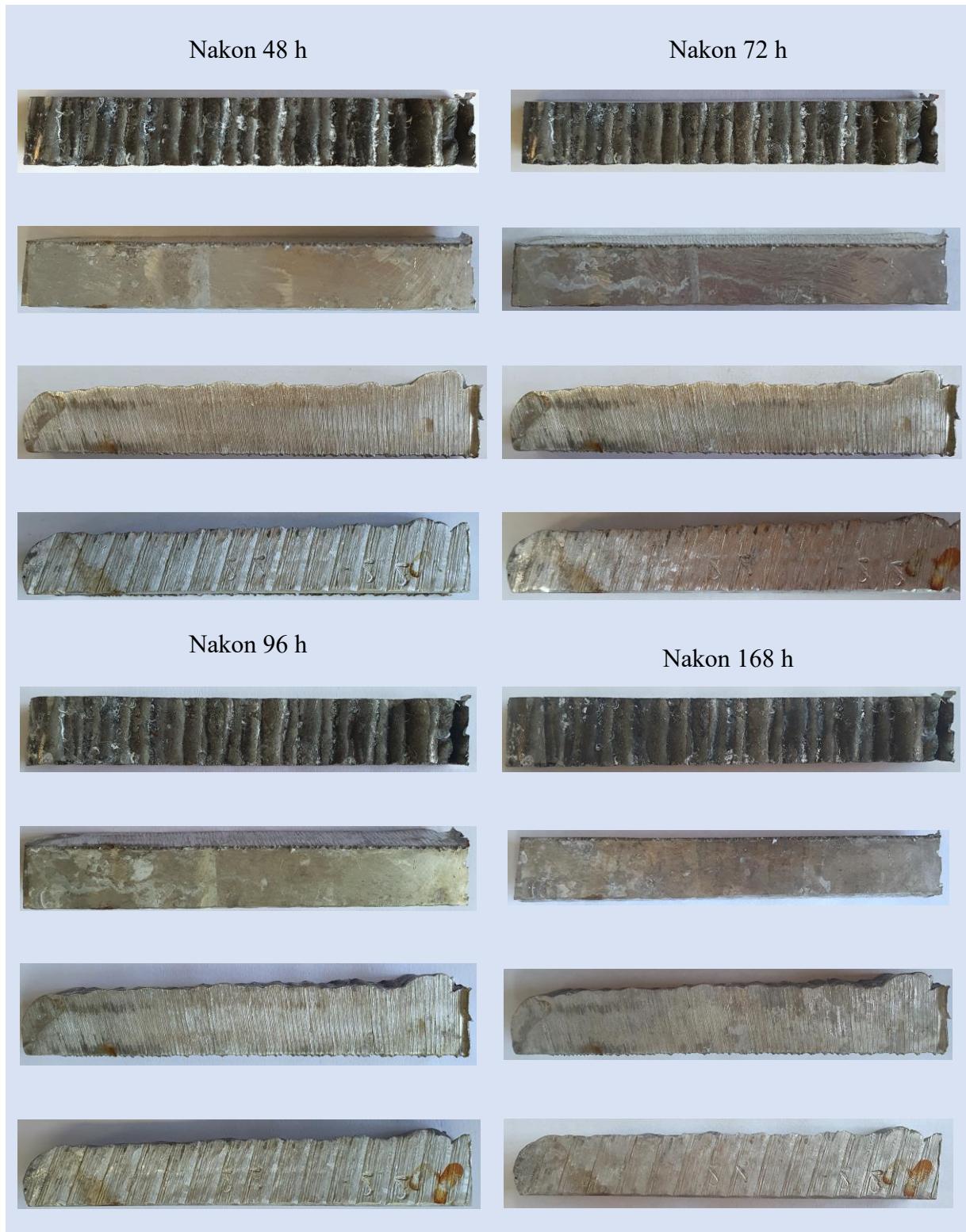
Slika 38-1. Ispitivanje u slanoj komori na uzorku 14

Na uzorku 14, matiranost površine na strojno obrađenoj strani javlja se nakon 96 h. Jasni oblici korozije u obliku bijelih produkata, javljaju se nakon 48 h, a posebno su primjetni na prerezanoj strani uzorka, gdje su lokalizirani uz mehanička oštećenja površine i gdje se šire u svim smjerovima. Korozija je općenito jednolika i obuhvaća jednak sredinu i rubove uzorka, uz izuzetak prerezane površine, gdje korozija napreduje u smjeru putanje kapljica nastalih kondenzata. Iako nema puno znakova opće korozije, jasni znakovi rupičaste korozije vidljivi su već nakon 48 h. Time se može zaključiti kako u ovom uzorku rupičastu koroziju inicijalno uzrokuju nepravilnosti površine, a tek kasnije kao uzrok se javljaju kloridi.

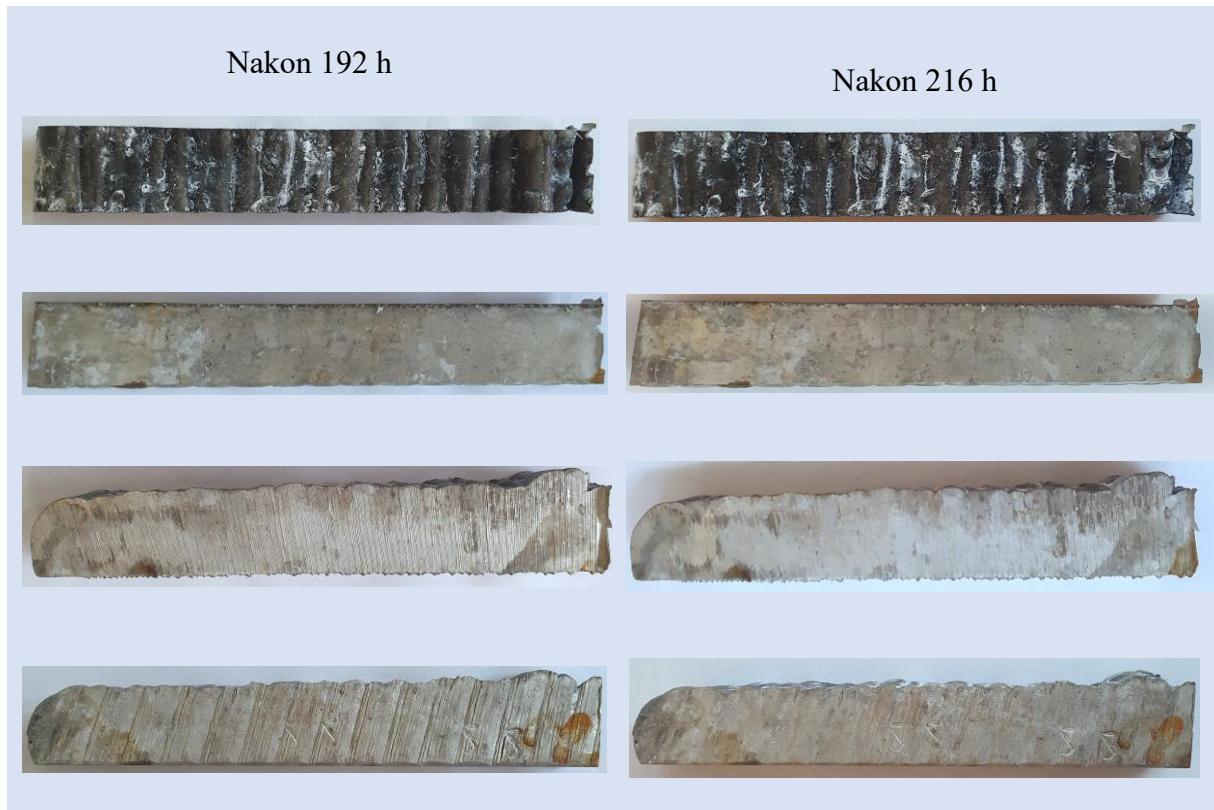
Na neobrađenoj strani uzorka korozija se javlja između slojeva, a nastaje jednakim intenzitetom na rubovima i na sredini uzorka. Prema kemijskoj analizi, na sredini uzorka trebalo bi se pojavljivati više korozije zbog manjeg prisustva titanija i većeg omjera Mg/Si, ali se za razliku od ostalih uzorka u sredini nalazi znatno manje bakra nego na rubovima (ostali uzorci imaju više bakra na rubovima), stoga se može zaključiti kako intermetalni spojevi poput $\text{Al}_5\text{Cu}_2\text{Mg}_8\text{Si}_6$ nastaju na rubovima uzorka pa je korozija jednoliko raspoređena po površini i različito uzrokovana na sredini i rubovima. Na sredini uzorka također nije očitano prisustvo mangana što bi dodatno povećava sklonost koroziji.



Slika 39. Ispitivanje u slanoj komori na uzorku 22



Slika 39-1. Ispitivanje u slanoj komori na uzorku 22



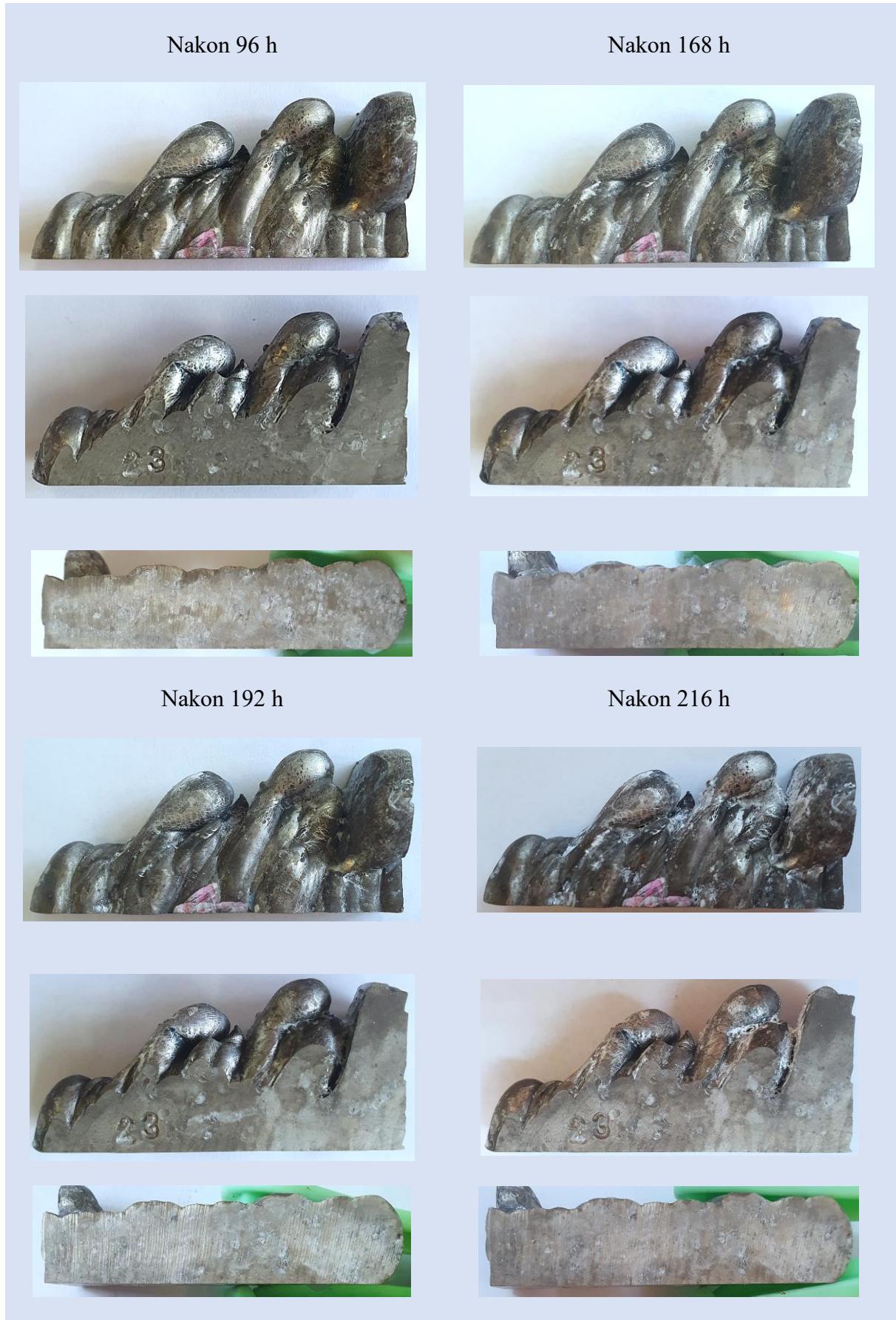
Slika 39-2. Ispitivanje u slanoj komori na uzorku 22

Najmanja prisutnost bijelih korozijskih produkata, u usporedbi s ostalim uzorcima, odnosi se na uzorak 22. Na neobrađenoj strani sredine uzorka, kemijskom analizom utvrđena je veća količina magnezija i silicija, te njihov veći omjer, dok je na strojno obrađenoj strani utvrđen izostanak magnezija, ali i izostanak bakra. Na neobrađenoj strani vidljivi su bijeli korozijski produkti između slojeva, kojih je količinski više prema sredini. Na strojno obrađenoj strani prema sredini uzorka naglašenija je matiranost površine, dok su bijeli produkti korozije naglašeniji na lijevom rubu prema sredini uzorka. Željeza je na sredini uzorka više, ali je veći udio bakra na rubovima, pa ti elementi doprinose nastanku različitih intermetalnih spojeva duž cijele površine uzorka.

Rupičasta korozija vidljiva je nakon 96 h ispitivanja u slanoj komori i nakon toga se povećava njen intenzitet.



Slika 40. Ispitivanje u slanoj komori na uzorku 23



Slika 40-1. Ispitivanje u slanoj komori na uzorku 23

Bijeli korozijski produkti aluminija na uzorku 23 utvrđeni su odmah nakon 24 h ispitivanja u slanoj komori, a nastaju jednako na rubovima i sredini uzorka, te se šire u svim smjerovima. Također je odmah vidljiva prisutna matiranost površine. Prisustvo bijelih korozijskih produkata najviše je naglašen na neobrađenoj površini između slojeva.

Prema kemijskoj analizi, uzorak 23 ima najmanji udio aluminija, ali i najveći udio magnezija, a time i najveći omjer Mg/Si od ostalih uzoraka. Ipak, najmanji mu je udio bakra naspram ostalih uzoraka, uz iznimku mjerena 4 (uz rub strojno obrađene površine), gdje je visok udio aluminija, ali i visok udio bakra (najviši od svih mjerena). Kemijskom analizom utvrđen je izostanak cinka u svim mjeranjima, te mangana u svima osim mjerenu 4. Time se može zaključiti kako su većina intermetalnih spojeva koji uzrokuju koroziju u ovom uzorku Mg₂Si. Magnezij lakše formira MgO, u usporedbi s Al₂O₃, što je uzrok težeg formiranja pasivnog sloja i veće opće korozije na ovom uzorku.

6.3.1. Analiza rezultata ispitivanja u slanoj komori

Pomoću norme ISO 4628-3 prema vremenu nastanka korozijskih produkata kvantificiran je intenzitet korozije na uzorcima. Norma se obično koristi za evaluaciju rezultata degradacije premaza pomoću koje se određuju nastali defekti i intenzitet uniformne promjene površine. Za slučaj ovog rada primjeniti će se ocjenjivanje promjene površine za opisivanje nastale korozije na uzorcima. Sustav ocjenjivanja temelji se na vrednovanju ocjenama od 1 do 5, gdje je 1 najmanji, a 5 najveći intenzitet promjene površine.

Tablica 7. Intenzitet promjene površine uslijed korozije

Vrijeme	Ocjena intenziteta promjene površine uslijed korozije (strojno obrađena površina)						
	24 h	48 h	72 h	96 h	168 h	192 h	216 h
Uzorak 11	5	5	5	5	5	5	5
Uzorak 12	1	1	2	4	5	5	5
Uzorak 13	5	5	5	5	5	5	5
Uzorak 14	1	2	3	5	5	5	5
Uzorak 22	1	2	3	4	5	5	5
Uzorak 23	3	3	3	4	5	5	5

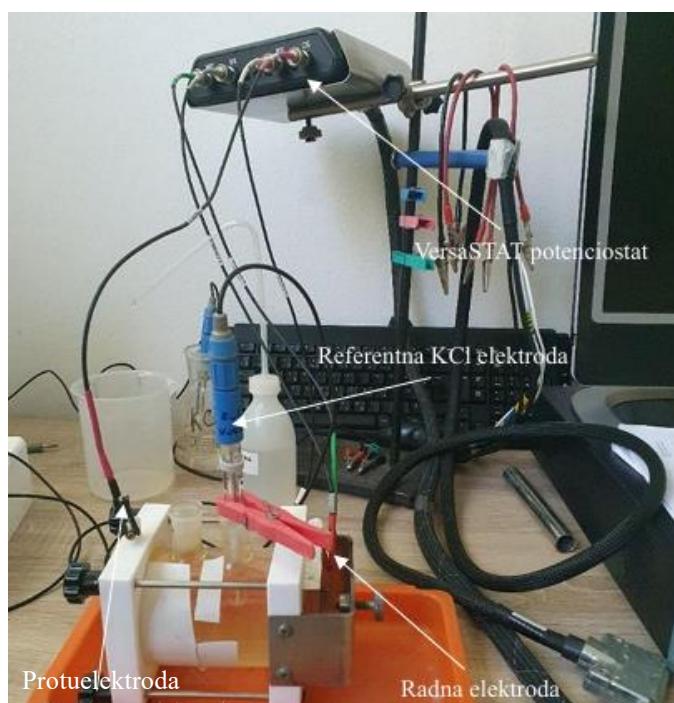
Iz tablice je vidljivo kako nakon 24 h uzorci 11, 13 imaju najveći intenzitet korozije, dok uzorci 12, 13 i 14 najmanji intenzitet korozije. Uzorci koji nemaju toliki intenzitet nakon 24 h, imaju najveću promjenu nakon 96 h ispitivanja. Prema rezultatima tablice odnosno izgledu ispitnog uzorka nakon provedenih ispitivanja, najmanje korozijskih produkata, tj. najveću korozijsku otpornost prema koroziskom opterećenju simuliranim u slanoj komori ima uzorak 12. Uzorak

23 ima ocjenu 3 nakon 24 h, ali je specifičan s obzirom na ostale uzorke jer zadržava sličan izgled do čak 168 h ispitivanja, dok uzorci 12, 14 i 22, koji imaju nižu ocjenu nakon 24 h, pokazuju veći intenzitet korozije do 168 h.

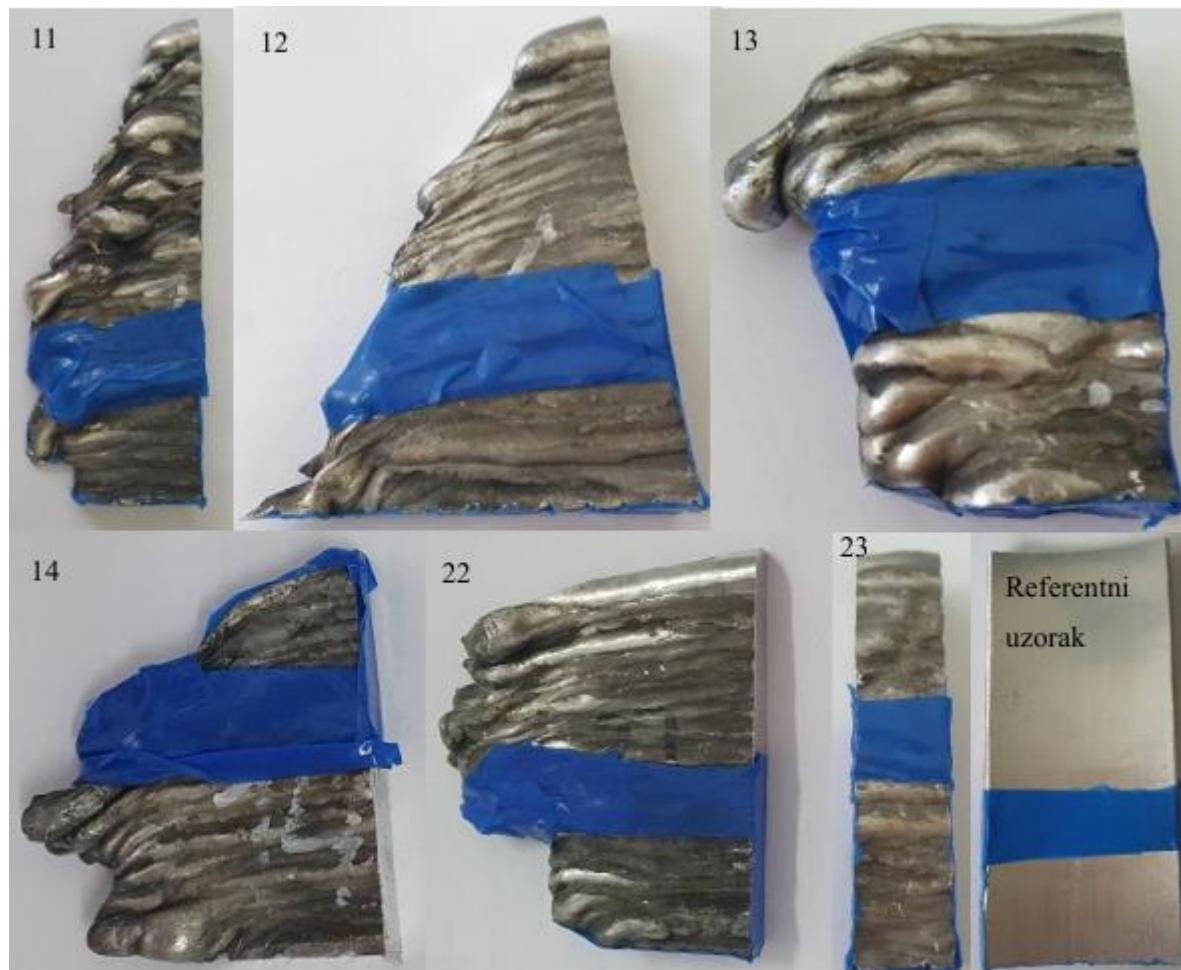
6.4. Elektrokemijska ispitivanja

S obzirom na činjenicu da elektrokemijska korozija nastaje u elektrolitima, kao ispitni elektrolit u predmetnim ispitivanjima korištena je 5%-na otopina NaCl-a. Afinitet prema koroziji očituje se kao električni napon, tj. kao razlika potencijala između mjerenog uzorka i referentne elektrode. Elektrokemijska korozija je općenito kemijski reduksijsko-oksidacijski proces u kojem dolazi do oksidiranja reducensa i reduciranja nekog oksidanta, tj. otpuštanja i primanja elektrona. Broj elektrona koji se oslobađaju anodnom reakcijom jednak je broju elektrona koji katodna reakcija prima. Anodna reakcija je ona koja uzorkuje koroziju.

Za potrebe točnosti ovog eksperimenta, na svakom su uzorku provedena po dva elektrokemijska ispitivanja, i to na strojno obrađenoj i na neobrađenoj strani. Za ispitivanje strojno obrađene strane uzorka korištena je čelija prikazana na slici 41, kod koje je numerička vrijednost ispitne površine iznosila $0,785 \text{ cm}^2$. Za ispitivanje neobrađene površine, uzorci su uronjeni u čašu s elektrolitom, a ispitivana površina je izdvojena izolir trakom, kao što je prikazano na slici 42. Ispitivane površine svakog uzorka dane su u tablici 8.



Slika 41. Ispitna elektrokemijska čelija



Slika 42. Ispitna površina uzoraka na neobrađenoj strani

Tablica 8. Ispitna površina uzoraka

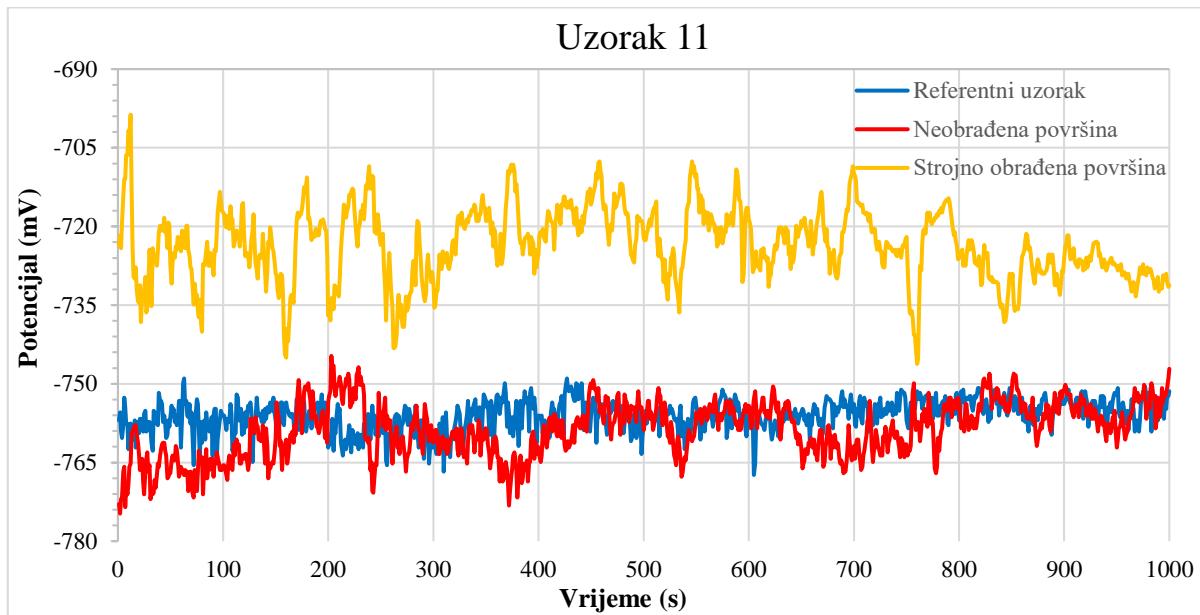
Uzorak	11	12	13	14	22	23	Referentni
Ispitna površina [cm ²]	6,3	3,9	4,6	3,2	7,5	2,6	8,4

Svaki uzorak ispitivan je pomoću potencijostata/galvanostata VersaSTAT, a podaci o elektrokemijskim ispitivanjima analizirani su korištenjem programa VersaStudio i ZSimpWin. Na svakom uzorku provedena su ukupno tri ispitivanja: ispitivanje otvorenog strujnog kruga za određivanje potencijala otvorenog strujnog kruga (OK), elektrokemija impedancijska spektroskopija (EIS) i ciklička polarizacija (CP).

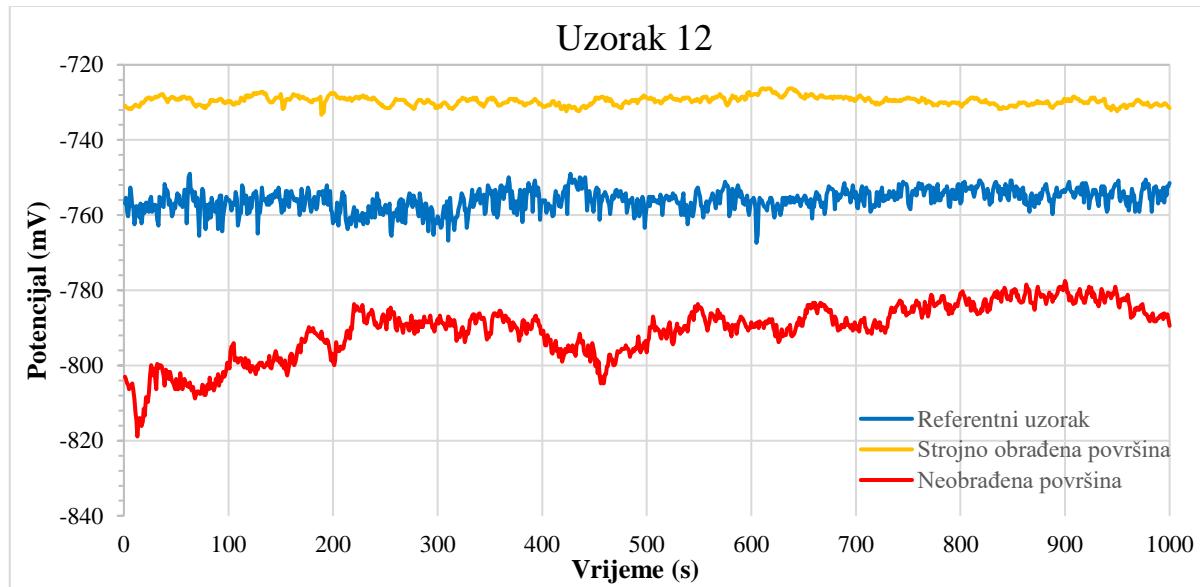
6.4.1. Određivanje potencijala otvorenog strujnog kruga

Na početku svakog elektrokemijskog ispitivanja na uzorcima je ispitana vrijednost potencijala otvorenog strujnog kruga (E_{ok}), na način da se mjerila razlika potencijala između radne i

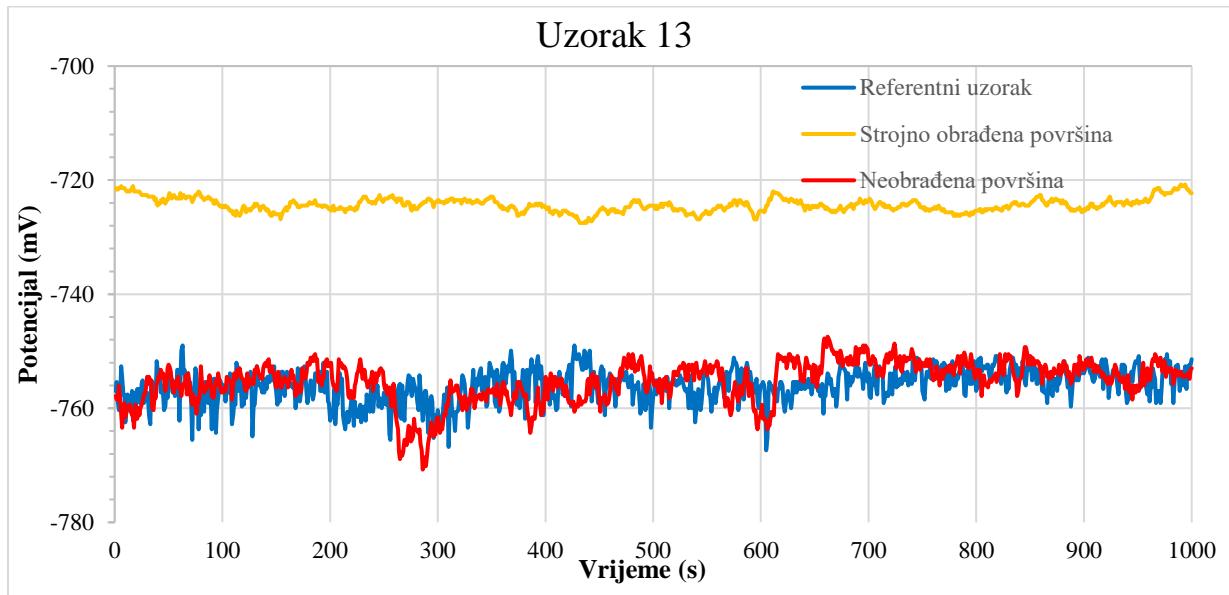
referentne elektrode uronjene u elektrolitu. Strujni krug je za potrebe ovog eksperimenta ostavljen otvoren 1000 sekundi, a grafovi sa zabilježenim vrijednostima mjerenja prikazani su na slikama 43-48.



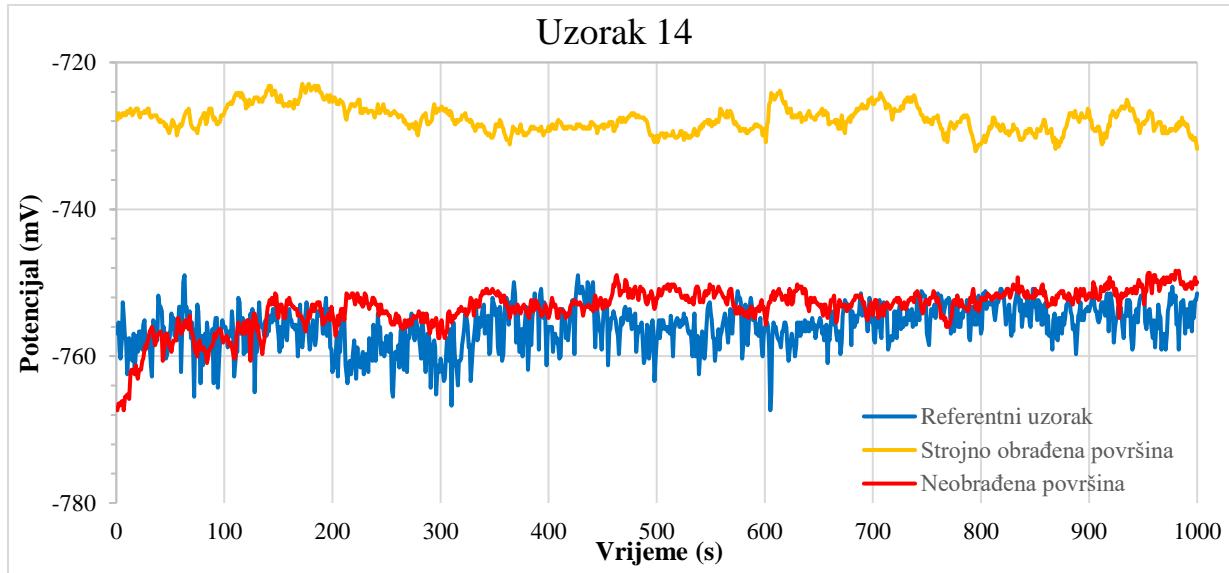
Slika 43. Rezultati ispitivanja potencijala otvorenog strujnog kruga uzorka 11



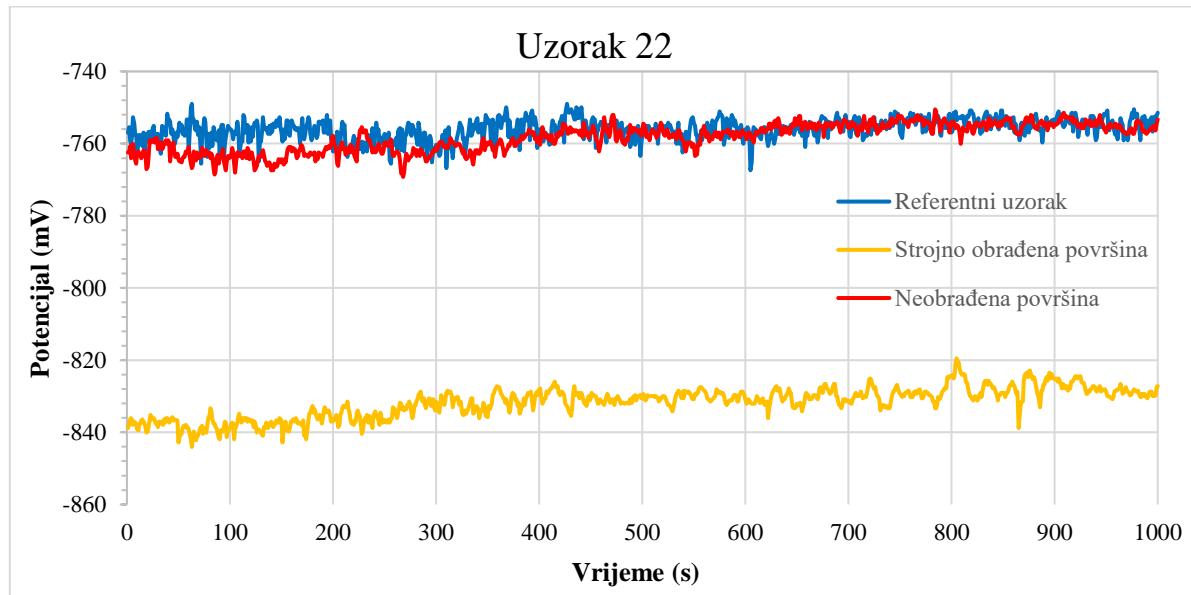
Slika 44. Rezultati ispitivanja potencijala otvorenog strujnog kruga uzorka 12



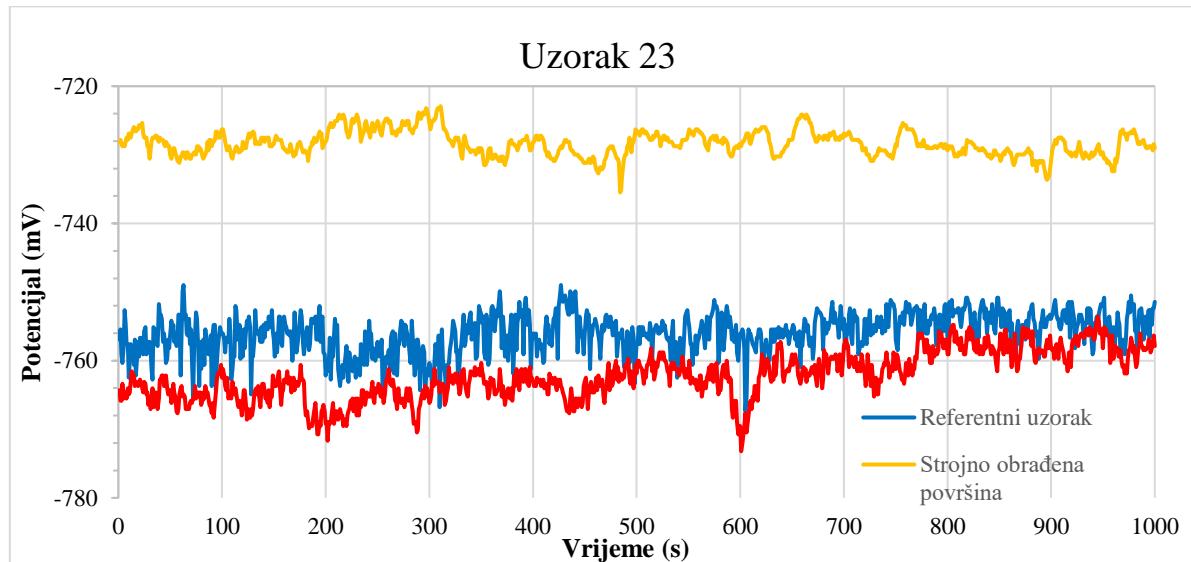
Slika 45. Rezultati ispitivanja potencijala otvorenog strujnog kruga uzorka 13



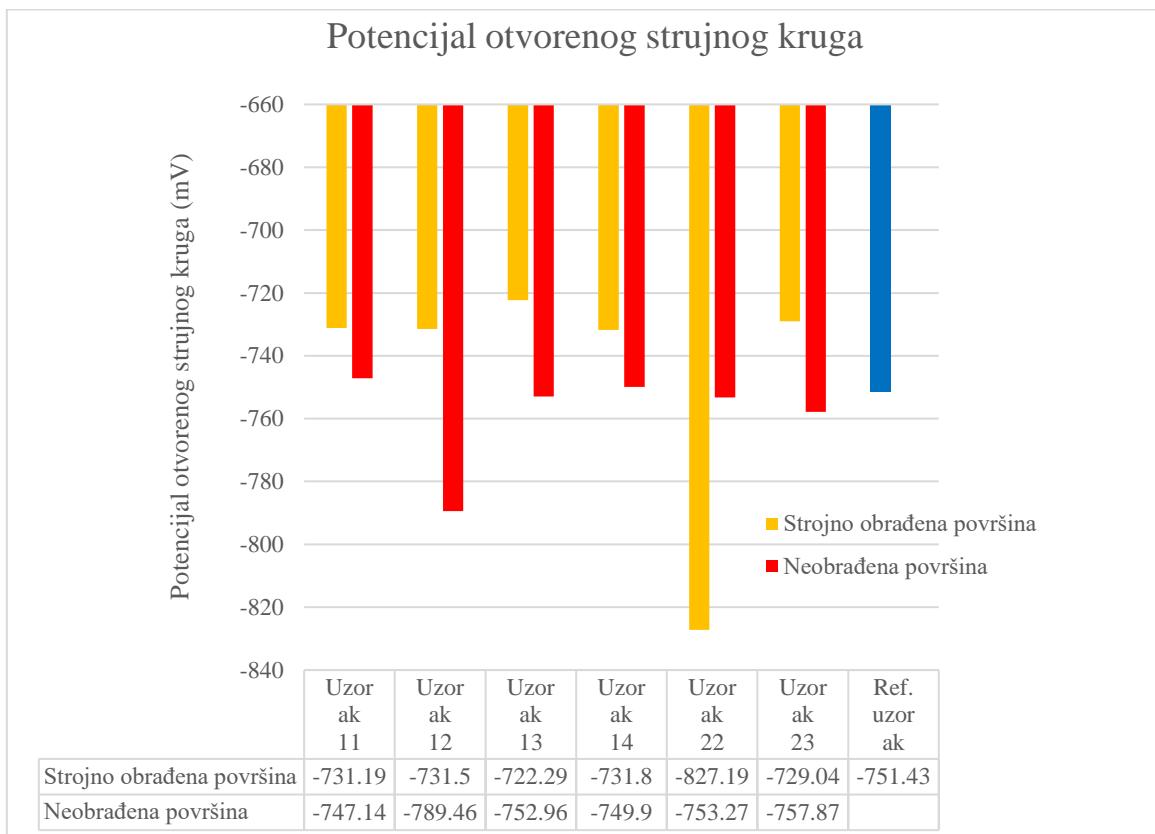
Slika 46. Rezultati ispitivanja potencijala otvorenog strujnog kruga uzorka 14



Slika 47. Rezultati ispitivanja potencijala otvorenog strujnog kruga uzorka 22



Slika 48. Rezultati ispitivanja potencijala otvorenog strujnog kruga uzorka 23



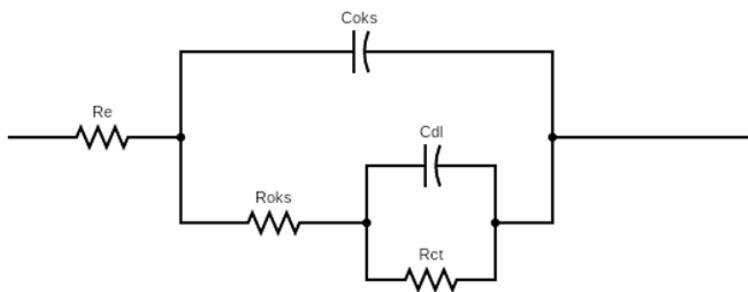
Slika 49. Usporedba ispitivanja potencijala otvorenog strujnog kruga uzorka

Iako korozijski potencijal kod aluminijskih legura, zbog legirnih elemenata koji utječe na oscilaciju istog, direktno ne sugerira koroziju postojanost prema ispitnom mediju, napravljena je komparacija potencijala otvorenog strujnog kruga za sve ispitne uzorce. Kod ispitnih uzorka s neobrađenom površinom, vrijednosti potencijala otvorenog strujnog kruga su negativnije u usporedbi sa strojno obrađenim površinama. Izuzetak je uzorak 22, kod kojega je vrijednost E_{ok} strojno obrađene površine negativnija od neobrađene površine. Također je razlika između vrijednosti korozijskog potencijala obrađene i neobrađene površine puno veća nego kao kod ostalih. Uzorak 22 također ima najnižu vrijednost korozijskog potencijala na neobrađenoj strani, dok uzorak 12 na strojno obrađenoj strani karakterizira najnižu vrijednost istog. S obzirom na referentni uzorak, sve strojno obrađene površine osim na uzorku 22, imaju pozitivnije vrijednosti korozijskog potencijala.

6.4.2. Elektrokemijska impedancijska spektroskopija (EIS)

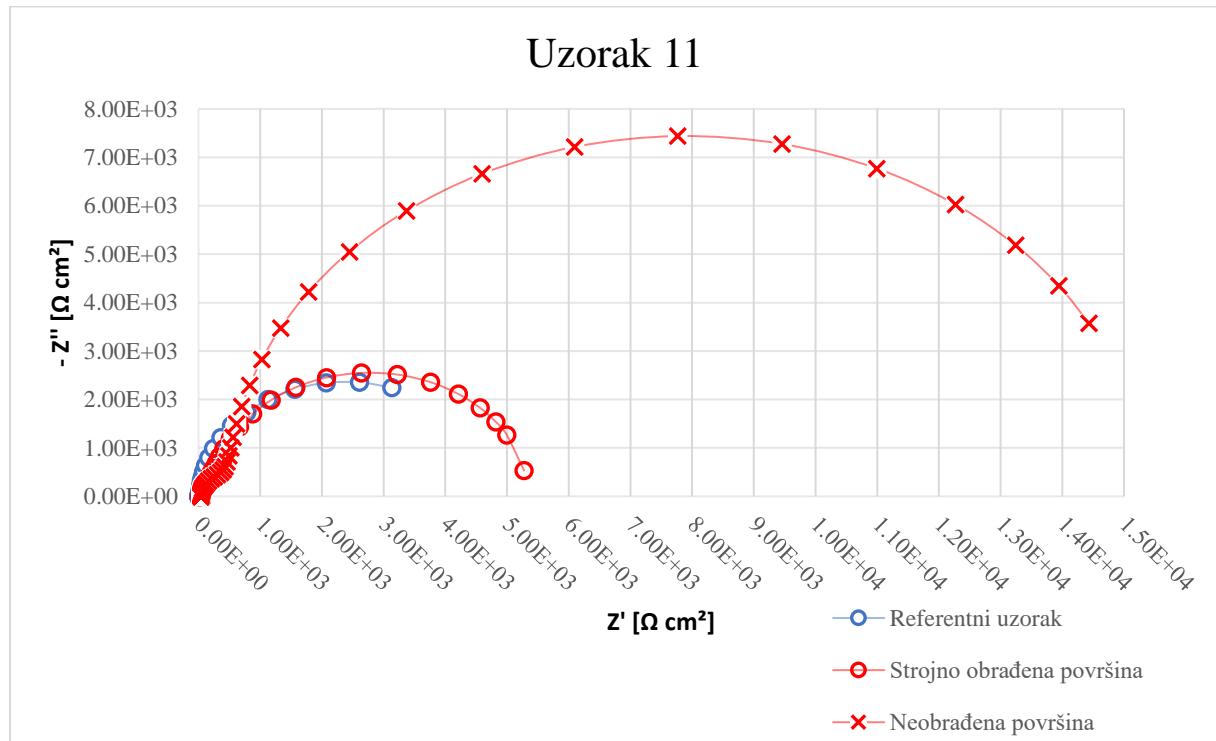
Elektrokemijska impedancijska spektroskopija napredna je metoda za proučavanje korozije i premaza na površini metala. Primjenom ove AC mjerne tehnike moguće je opisati odziv strujnog kruga na izmjeničnu struju ili napon kao funkciju frekvencije. Glavna prednost EIS-a

je mogućnost prikaza elektrokemijske ćelije električnim modelom, u kojemu je međufazna granica elektrode i elektrolita analogna električnom krugu koji se sastoji od kombinacije otpora i kapaciteta. Krug koji se koristio u ovom radu je $R(R(C(RC)))$, a sastoji se od sljedećih elemenata: R_{oks} koji predstavlja otpor oksidog sloja, C_{oks} koji predstavlja kapacitet oksidnog sloja, R_e koji predstavlja omski otpor elektrolira, R_{ct} koji predstavlja otpor prijenosu naboja (polarizacijski otpor) i C_{dl} koji predstavlja kapacitet električnog dvojsloja na granici faza elektrolita i aluminijске legure. Shema ekvivalentnog strujnog kruga prikazana je na slici 50.

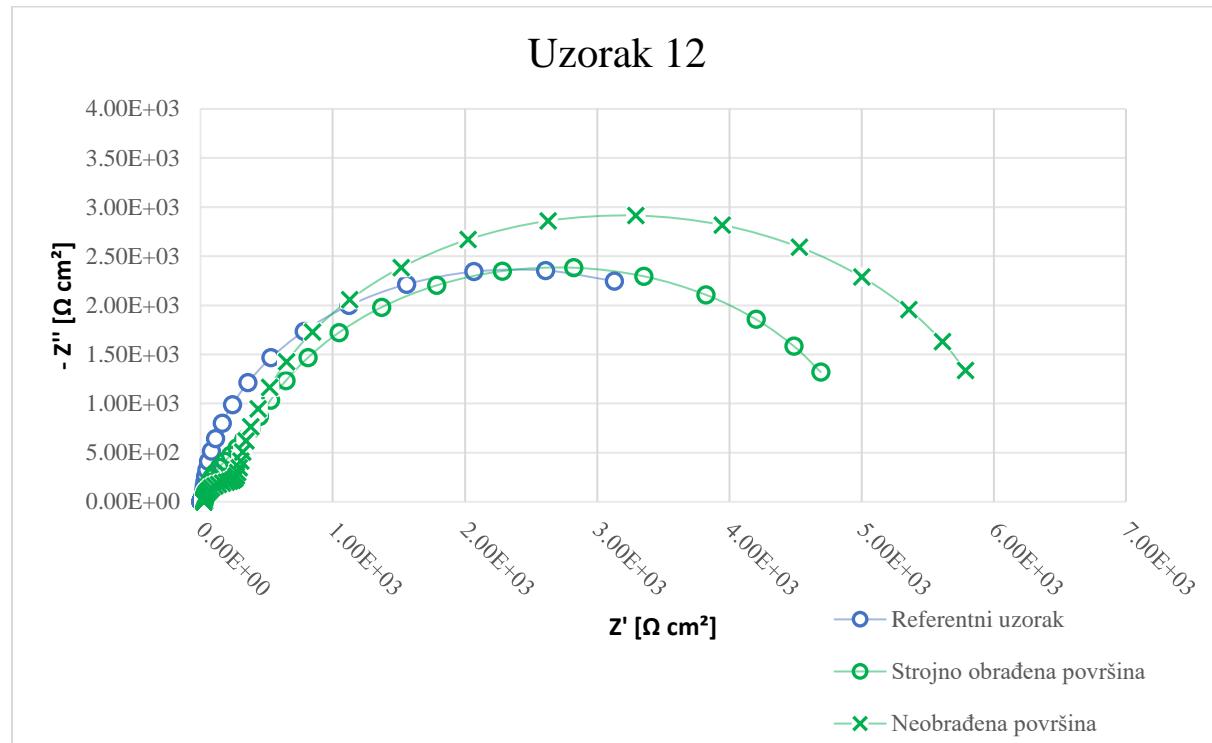


Slika 50. Shema ekvivalentnog strujnog kruga

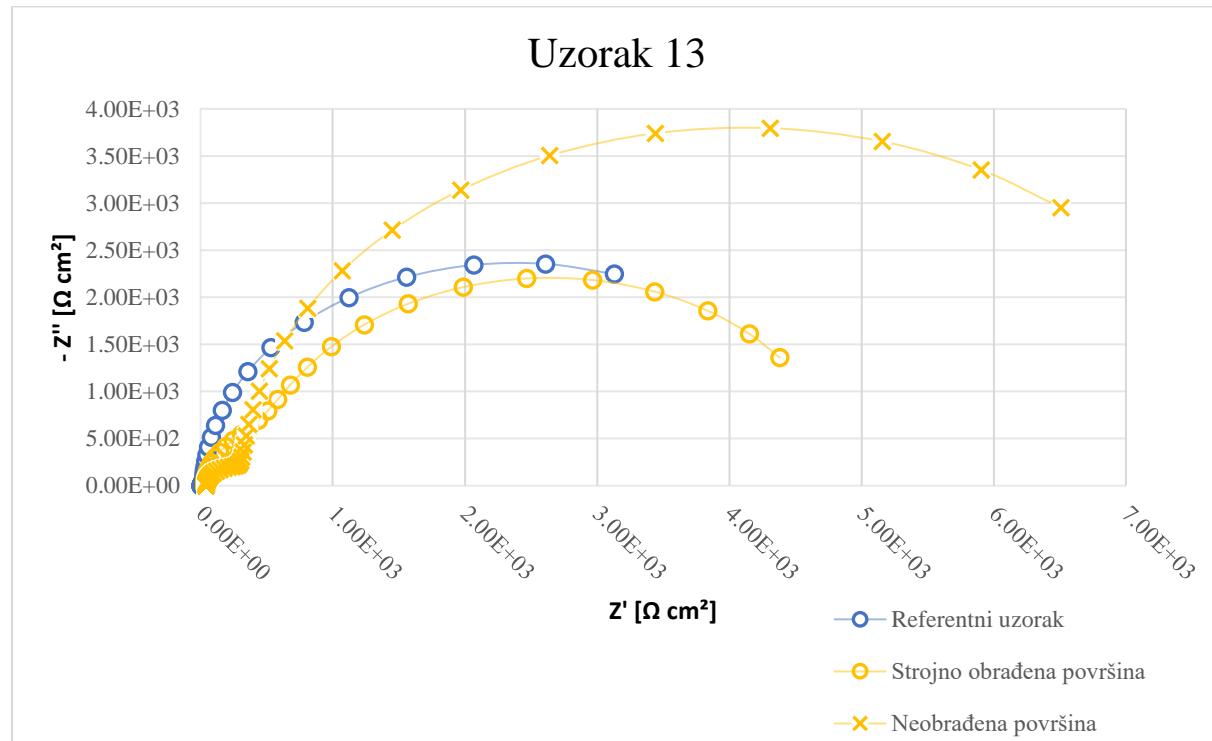
Vrijednosti dobivene provedenim EIS ispitivanjima prikazane su u Nyquistovim dijagramima na slikama 51-57.



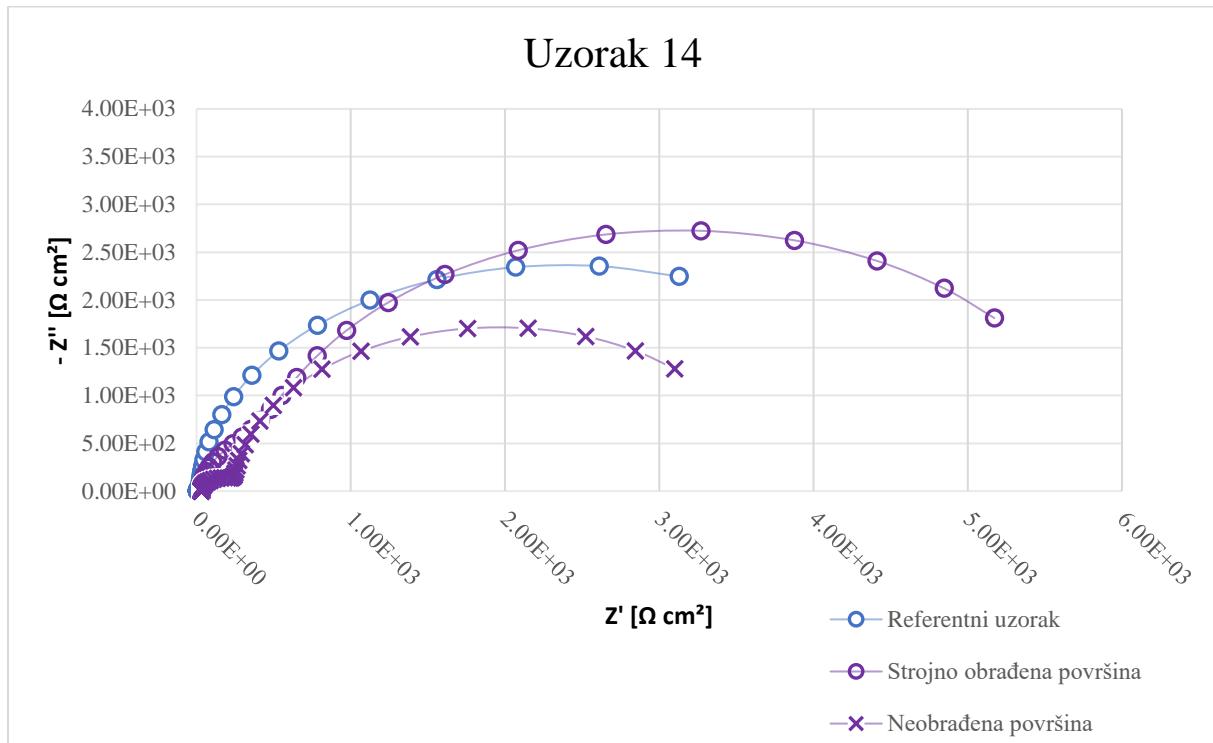
Slika 51. Prikaz Nyquistovog dijagrama za uzorak 11



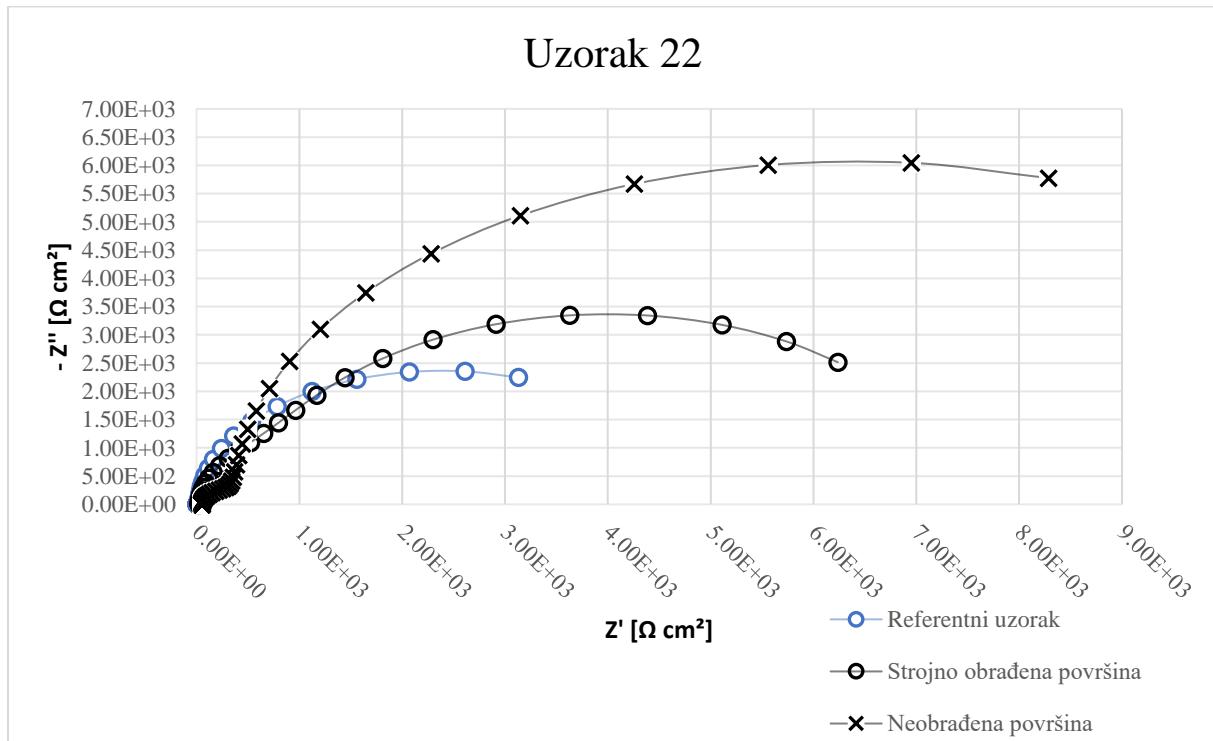
Slika 52. Prikaz Nyquistovog dijagrama za uzorak 12



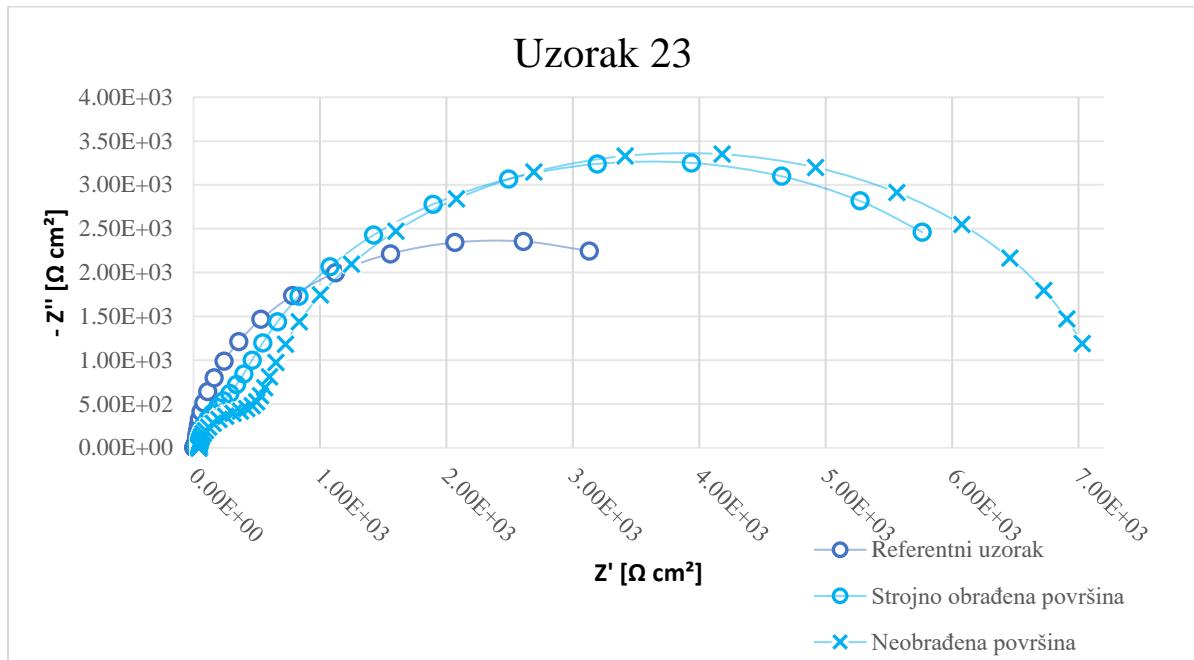
Slika 53. Prikaz Nyquistovog dijagrama za uzorak 13



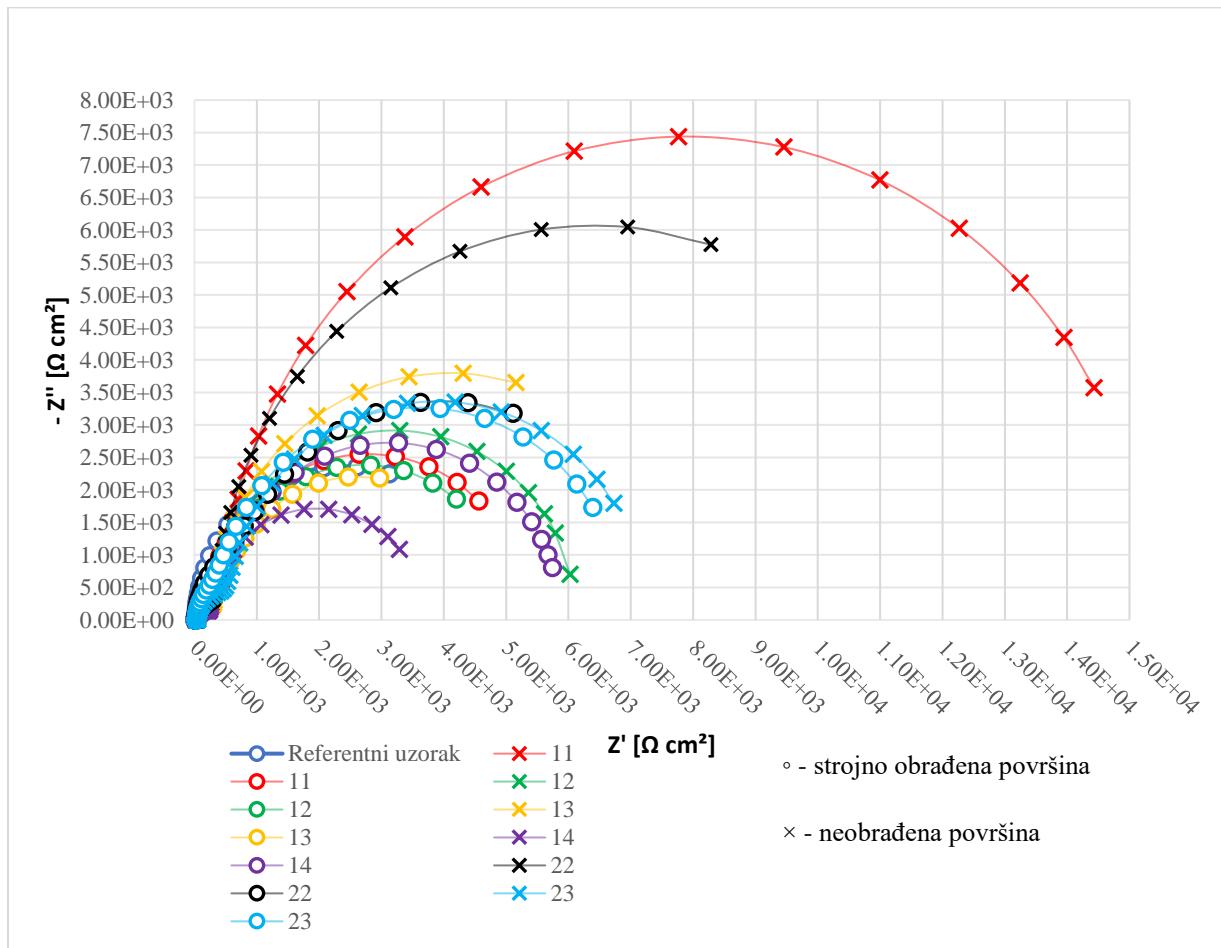
Slika 54. Prikaz Nyquistovog dijagrama za uzorak 14



Slika 55. Prikaz Nyquistovog dijagrama za uzorak 22



Slika 56. Prikaz Nyquistovog dijagrama za uzorak 23



Slika 57. Usporedba Nyquistovih dijagrama kod svih ispitnih uzoraka

Numeričke vrijednosti dobivene obradom EIS rezultata prikazane su u tablici 9.

Tablica 9. Rezultati dobiveni EIS analizom uzoraka

Uzorak		R _e ($\Omega \text{ cm}^2$)	R _{oks} ($\Omega \text{ cm}^2$)	C _{oks} (F cm^2)	R _{ct} ($\Omega \text{ cm}^2$)	C _{dl} (F cm^2)
Referentni uzorak		3,829*10 ¹	9,637*10 ²	4,378*10 ⁻⁶	3,458*10 ⁴	2,933*10 ⁻⁶
Strojno obrađene površine	11	2,854*10 ¹	1,109*10 ³	9,414*10 ⁻⁶	4,197*10 ³	9,465*10 ⁻⁶
	12	2,778*10 ¹	1,093*10 ³	1,189*10 ⁻⁵	3,969*10 ³	1,722*10 ⁻⁵
	13	2,98*10 ¹	1,176*10 ³	1,215*10 ⁻⁵	3,645*10 ³	2,461*10 ⁻⁵
	14	2,754*10 ¹	1,225*10 ³	1,19*10 ⁻⁵	4,608*10 ³	1,996*10 ⁻⁵
	22	2,553*10 ¹	9,931*10 ²	1,279*10 ⁻⁵	4,908*10 ³	2,17*10 ⁻⁵
	23	2,808*10 ¹	1,298*10 ³	1,368*10 ⁻⁵	5,557*10 ³	1,767*10 ⁻⁵
Neobrađene površine	11	3,706*10 ¹	8,974*10 ²	1,637*10 ⁻⁶	1,441*10 ⁴	3,978*10 ⁻⁶
	12	2,446*10 ¹	3,812*10 ²	2,331*10 ⁻⁶	5,705*10 ³	1,117*10 ⁻⁵
	13	4,079*10 ¹	3,824*10 ²	3,091*10 ⁻⁶	7,489*10 ³	1,708*10 ⁻⁵
	14	3,028*10 ¹	2,713*10 ²	4,342*10 ⁻⁶	3,372*10 ³	3,789*10 ⁻⁵
	22	5,151*10 ¹	5,234*10 ²	4,535*10 ⁻⁶	1,191*10 ⁴	1,483*10 ⁻⁵
	23	4,222*10 ¹	7,983*10 ²	1,855*10 ⁻⁶	6,405*10 ³	7,168*10 ⁻⁶

U tablici 9 su istaknute najniže vrijednosti otpora kod strojno obrađenih i neobrađenih uzoraka crvenom bojom, dok su najviše vrijednosti otpora istaknute zelenom. Najniže vrijednosti kapaciteta istaknute su zelenom bojom (poželjan je niži kapacitet), dok su najviše vrijednosti istaknute crvenom bojom. Također su istaknuti uzorci koji imaju najbolje i najlošije rezultate s obzirom na obrađenost površine.

Najniža numerička vrijednost kapaciteta električnog dvosloja kao indikatora granične apsorpcije i kinetike prijelaza nosioca naboja kroz međusloj okolnog kloridnog medija na strojno obrađenoj površini pripada uzorku 11, što odgovara povoljnim zaštitnim svojstvima, dok je najviša vrijednost zabilježena na uzorku 13, što bi značilo da međusloj ima najnepovoljnija zaštitna svojstva, odnosno pojave poroznosti u usporedbi s ostalim uzorcima.

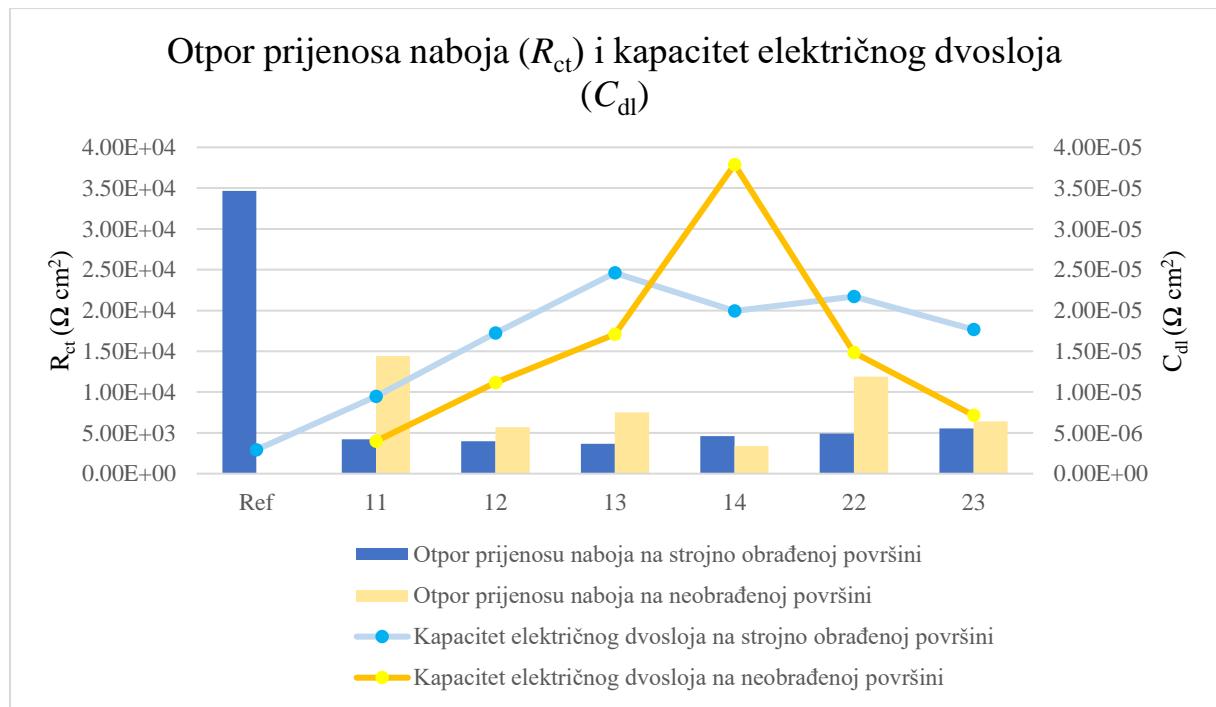
Najviša R_{ct} vrijednost među strojno obrađenim površinama uzoraka zabilježena je kod uzorka 23, dok je najniža zabilježena na neobrađenoj strani uzorka 13. Viša vrijednost R_{ct} ukazuje na bolji otpor prijenosu naboja odnosno veću koroziju postojanost površine u ispitnom elektrolitu.

Najniža numerička vrijednosti kapaciteta električnog dvojsloja među neobrađenim stranama uzorka pripada uzorku 11, a najviša pripada uzorku 14.

Najviša R_{ct} vrijednost među neobrađenim površinama uzorka zabilježena je kod uzorka 11, dok je najniža zabilježena kod uzorka 14. Može se uočiti kako su najviše i najniže vrijednosti R_{ct} i C_{dl} na neobrađenim stranama uzorka obrnuto proporcionalne kod uzorka 11 i 14. Pad otpora i rast kapaciteta kod uzorka 14 sugerira na degradaciju integriteta električnog dvosloja u usporedbi s uzorkom 11.

Općenito, uvezši u obzir sva mjerjenja, na obrađenim i na neobrađenim površinama uzorka, najvišu R_{ct} vrijednost ima uzorak 11 na neobrađenoj strani, a najnižu uzorak 14 također na neobrađenoj površini. Najvišu C_{dl} vrijednost ima uzorak 14 na neobrađenoj površini, dok najnižu ima uzorak 11 na strojno obrađenoj površini. Može se zaključiti kako su općenito uzorci 11 i 23 pokazali najbolje rezultate, a uzorci 13 i 14 najlošije.

Graf na slici 58 prikazuje usporedne rezultate EIS mjerjenja i to za R_{ct} i C_{dl} , od kojih su mjerena na strojno obrađenoj površini prikazani plavom bojom, a mjerena na neobrađenoj površini prikazani žutom.



Slika 58. Usporedba R_{ct} i C_{dl} vrijednosti uzorka

U usporedbi s referentnim uzorkom, sva mjerena vrijednosti otpora prijenosu naboja su niža, što ukazuje na lošiju koroziju postojanost pasivnog zaštitnog filma. Također sve mjerene vrijednosti kapaciteta C_{dl} su više, što znači da imaju veću degradaciju dvosloja naspram referentnog uzorka. Ipak, mjerena na neobrađenim površinama uzorka pokazala su bolje rezultate od onih na strojno obrađenim površinama, uz iznimku uzorka 14.

6.4.3. Ciklička polarizacija

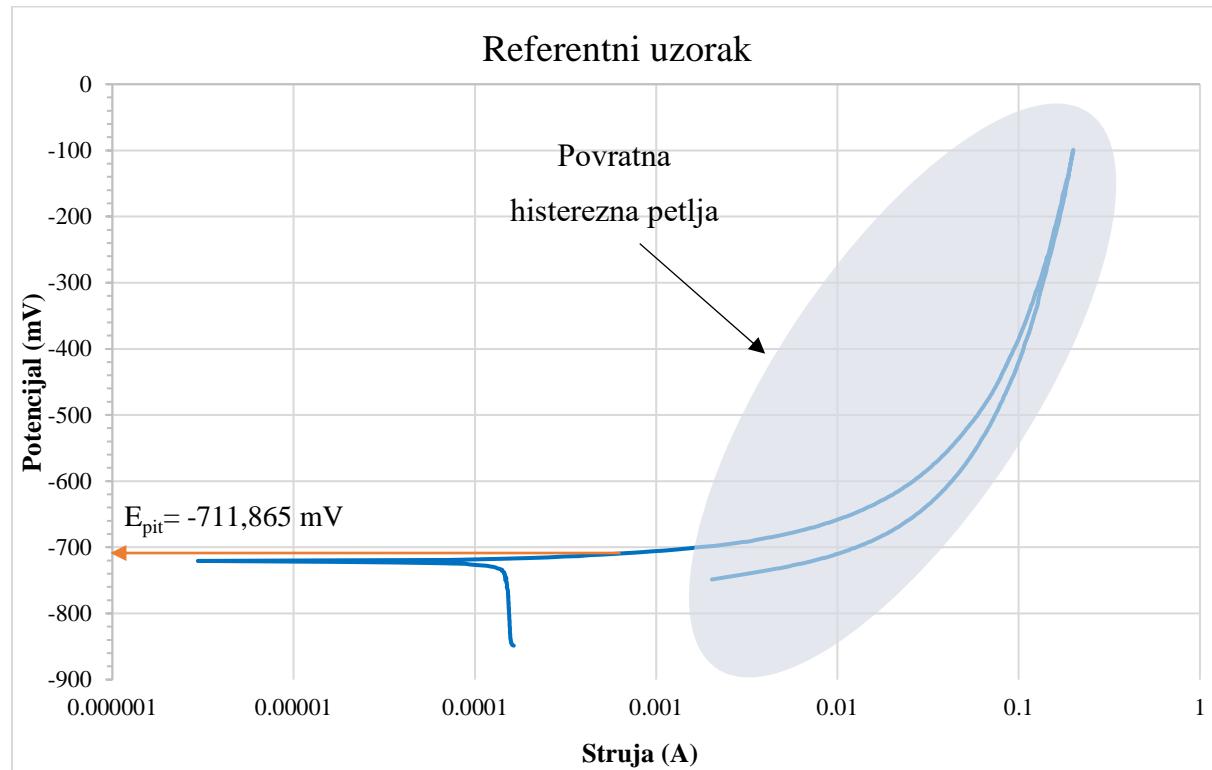
Ciklička polarizacija je ispitivanje koje se koristi za proučavanje korozijskih svojstava materijala, a najviše za procjenu otpornosti na lokalni tip korozije. E_{pit} potencijal rupičaste korozije je potencijal pri kojem dolazi do naglog povećanja struje zbog probijanja pasivnog zaštitnog sloja. E_{pit} označava početak lokalizirane korozije, a viša vrijednost označava bolju otpornost na rupičastu koroziju. E_{zpit} predstavlja zaštitni potencijal pri kojem se rupičasta korozija zaustavlja, tj. nema nastanka novih rupica ili jamica, dok se prijašnje još uvek mogu povećavati.

Vrijednosti E_{pit} i E_{zpit} se isčitavaju s dijagrama potencijal/struja, gdje se E_{pit} nalazi na anodnom dijelu krivulje gdje dolazi do naglog porasta potencijala, a E_{zpit} na mjestu gdje povratni dio krivulje (padajući) presijeca anodni (rastući), što je kod aluminijskih legura u vodenoj otopini natrijeva klorida zbog izuzetne osjetljivosti, zanemariv podatak. Kao bitan podatak tumačenju otpornosti površine prema jamičastoj koroziji nameće se ΔE , odnosno otpor nuklearaciji jamica, a računa se prema formuli:

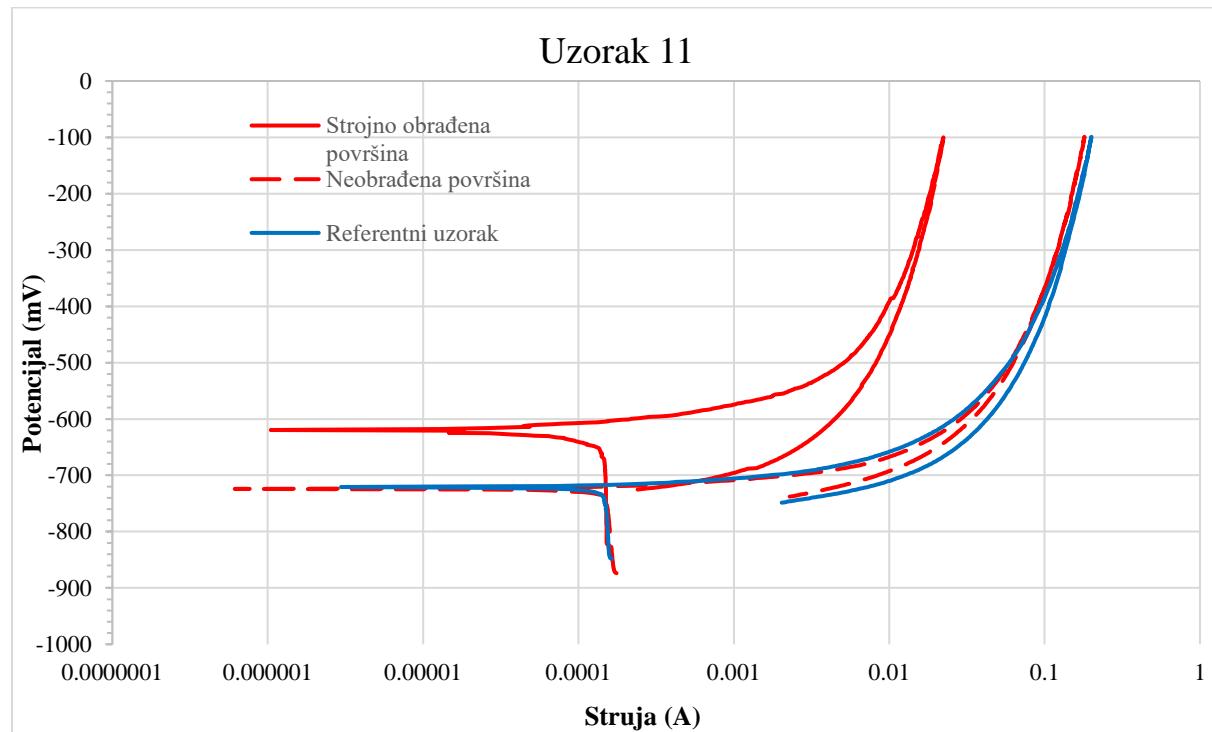
$$\Delta E = E_{pit} - E_{kor} \quad (3)$$

Karakteristično je za aluminij kako se E_{pit} nalazi u neposrednoj blizini potencijala otvrenog strujnog kruga. Također je bitno napomenuti kako je ciklička polarizacija bila treće po redu ispitivanje, dok je test otvorenog strujnog kruga bio prvi, pa su se vrijednosti E_{kor} zbog polarizacije promijenile u odnosu na vrijednosti pri otvorenom strujnom krugu. Zbog toga u formuli 3 za E_{kor} korišten je novi dobiveni potencijal s grafa kako promjena ne bi utjecala na ΔE . Točne vrijednosti odabranih točaka isčitane su iz programa VersaStudio.

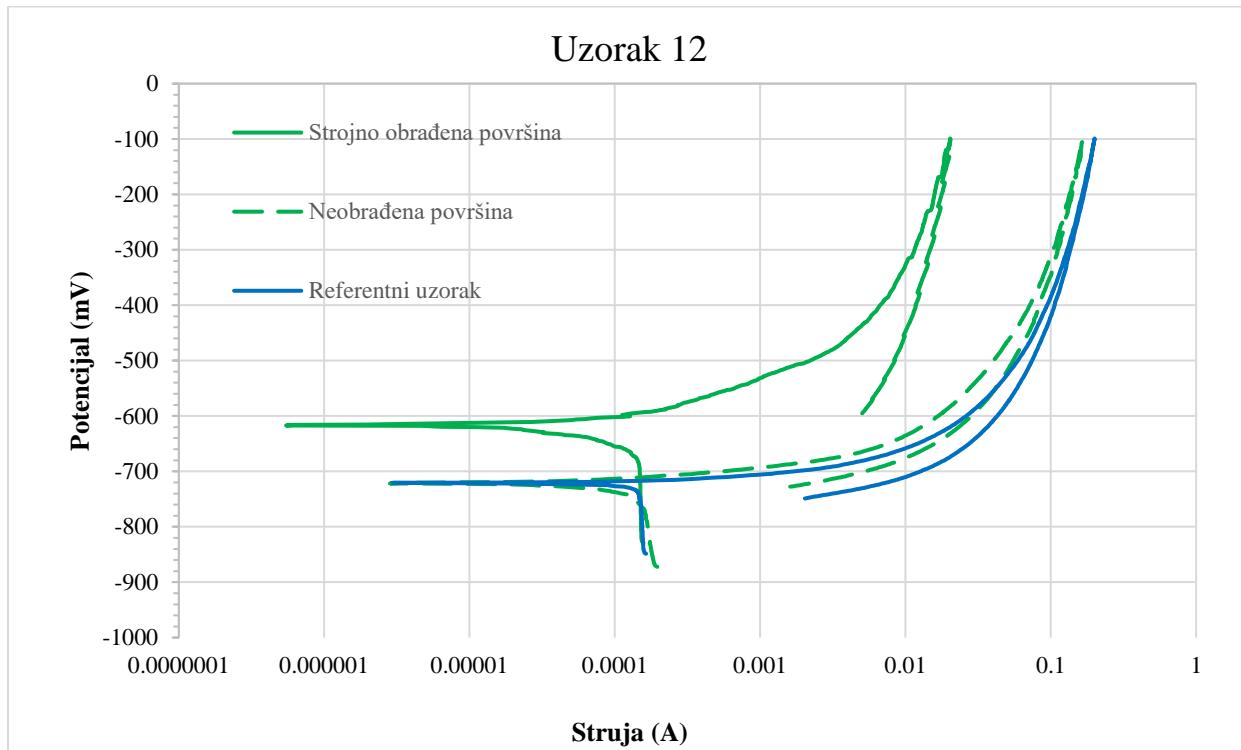
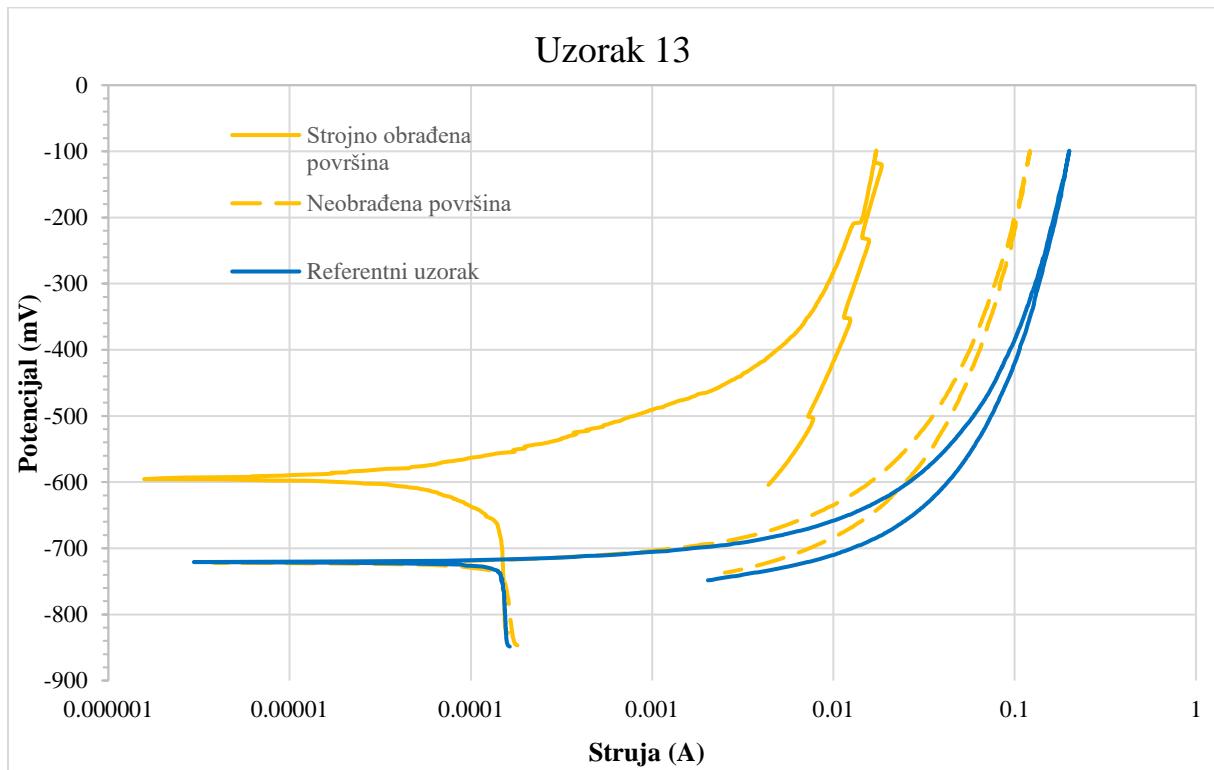
Na slici 59 istaknuta je povratna histerezna petlja čija je površina općenito izraženija kada je tijekom povratnog skeniranja gustoća korozijske struje veća pri istim potencijalima. Veća površina ukazuje na intenzivniju pojavnost rupičastih korozijskih fenomena [30].

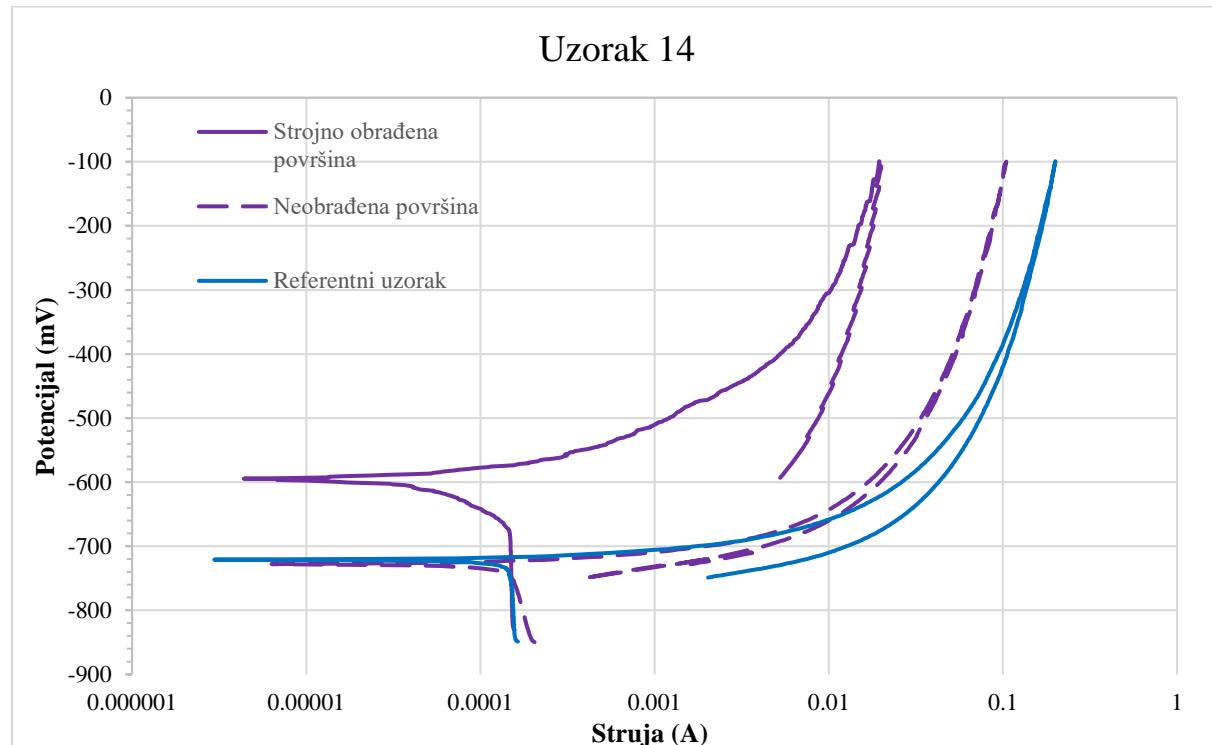
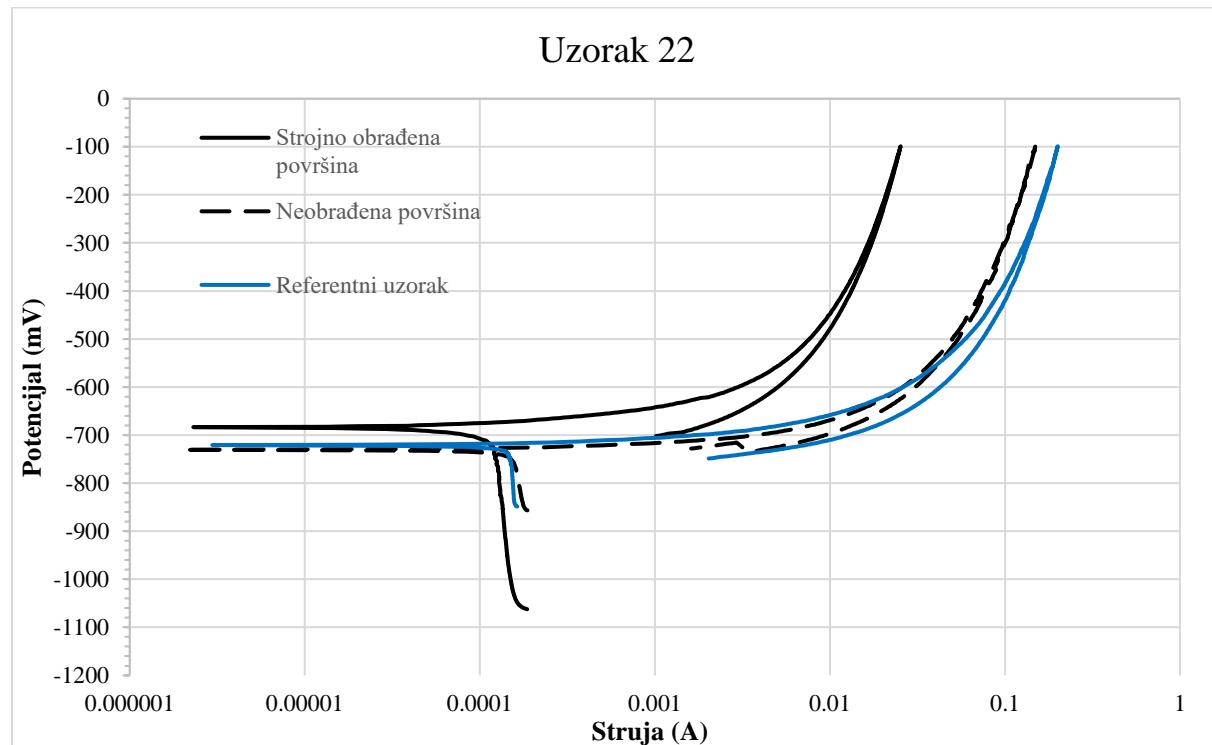


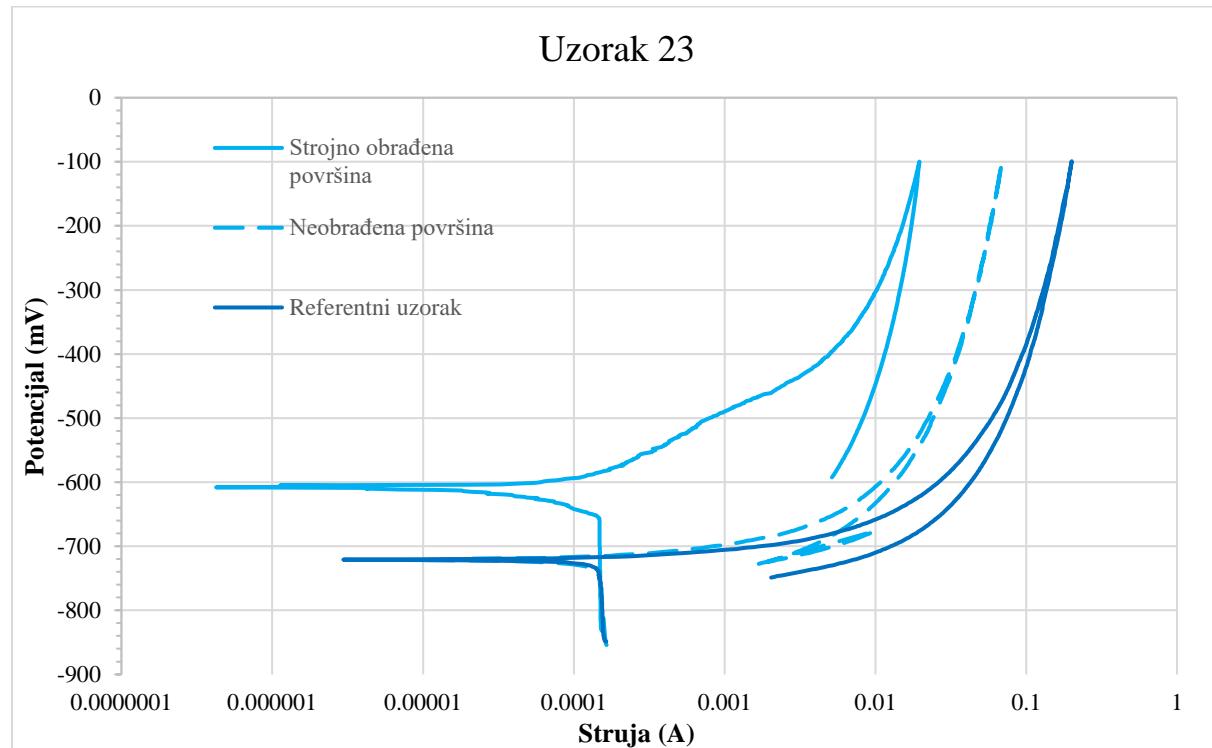
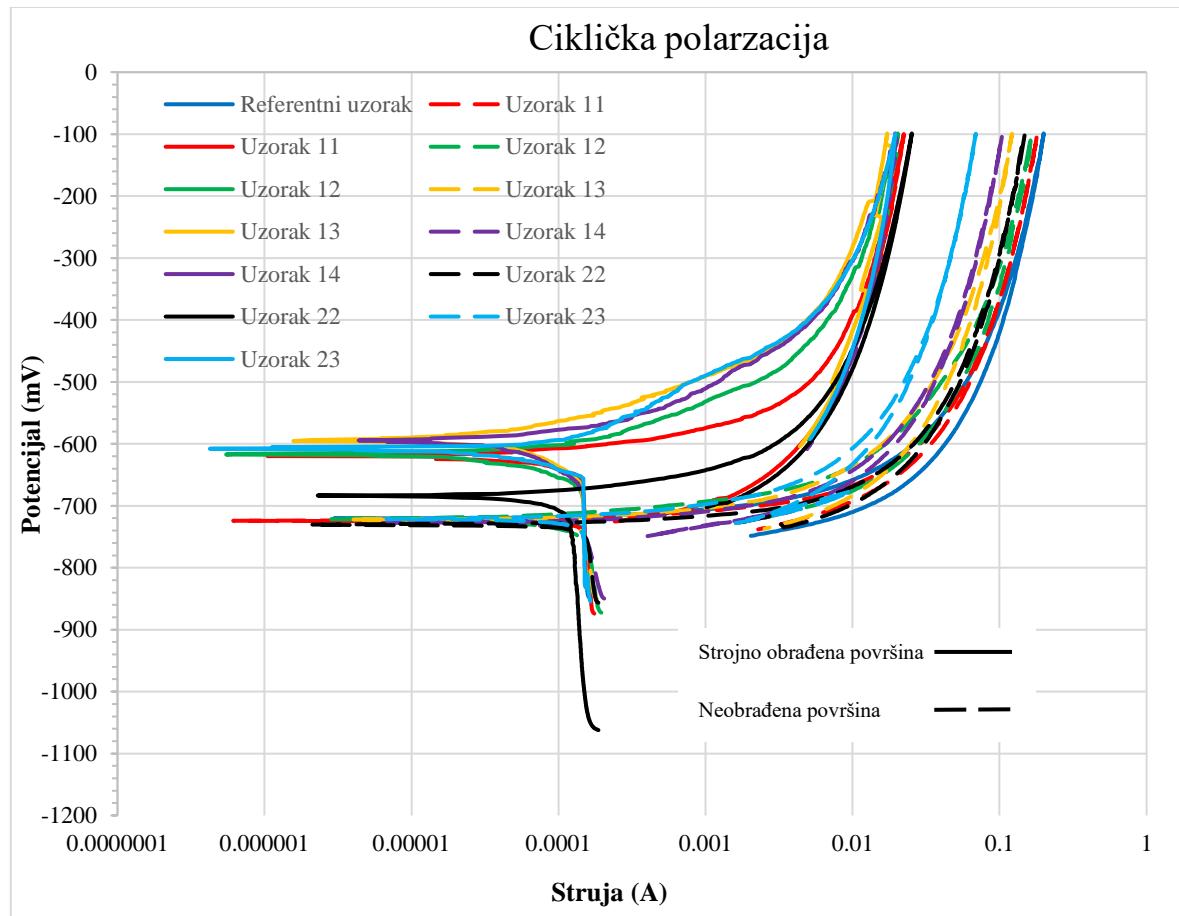
Slika 59. Ciklička polarizacija referentnog uzorka



Slika 60. Ciklička polarizacija uzorka 11

**Slika 61.** Ciklička polarizacija uzorka 12**Slika 62.** Ciklička polarizacija uzorka 13

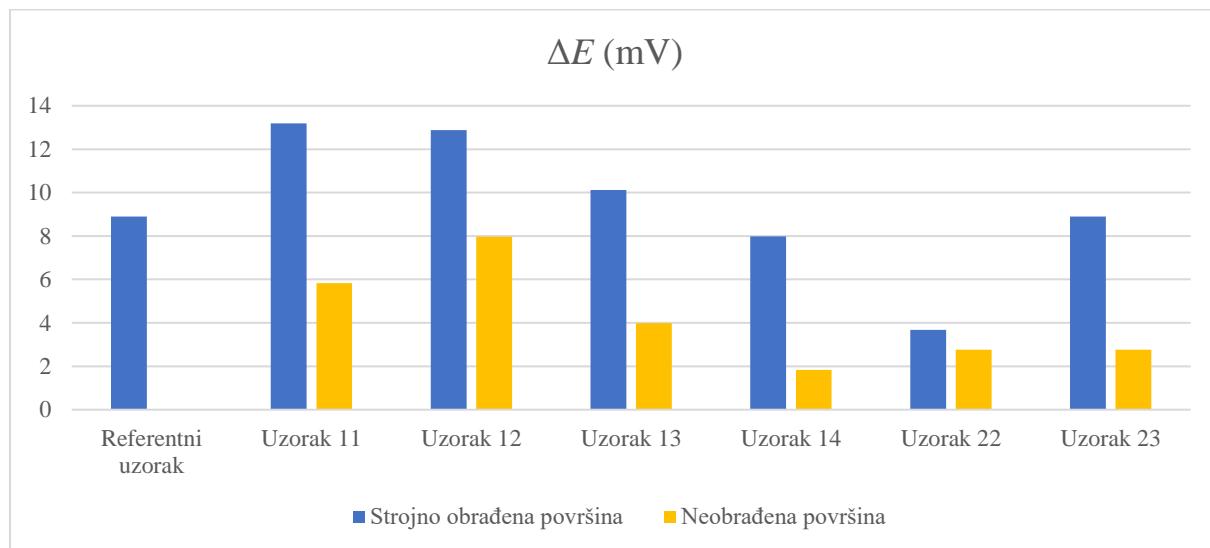
**Slika 63.** Ciklička polarizacija uzorka 14**Slika 64.** Ciklička polarizacija uzorka 22

**Slika 65.** Ciklička polarizacija uzorka 23**Slika 66.** Usporedba cikličke polarizacije svih uzoraka

Tablica 10. Rezultati cikličke polarizacije uzorka

Uzorak		Potencijal (mV)		
		E_{pit}	E_{kor}	ΔE
Strojno obrađena površina	Referentni uzorak	-711,865	-720,76	8,895
	Uzorak 11	-606,359	-619,547	13,188
	Uzorak 12	-604,211	-617,093	12,882
	Uzorak 13	-585,196	-595,317	10,121
	Uzorak 14	-586,422	-594,397	7,975
	Uzorak 22	-679,661	-683,342	3,681
	Uzorak 23	-598,998	-607,892	8,894
Neobrađena površina	Uzorak 11	-718,306	-724,134	5,828
	Uzorak 12	-713,706	-721,68	7,974
	Uzorak 13	-717,999	-721,987	3,988
	Uzorak 14	-725,974	-727,814	1,840
	Uzorak 22	-727,814	-730,575	2,761
	Uzorak 23	-718,613	-721,373	2,760

Otpor nukleaciji jamica kod mjerjenja na strojno obrađenim površinama uzorka najviši je kod uzorka 11, a najmanji kod uzorka 22. Kod mjerjenja na neobrađenim stranama najvišu vrijednost otpora nukelaciji ima uzorak 12, a najnižu uzorak 14. Općenito, najviši otpor nukleaciji jamica na strojno obrađenoj površini ima uzorak 11, a najniži ima 14 na neobrađenoj površini. U grafu na slici 67 prikazane su vrijednosti otpora nukleaciji jamica svih uzoraka.

**Slika 67.** Usporedba vrijednosti otpora nukleaciji jamica svih uzoraka

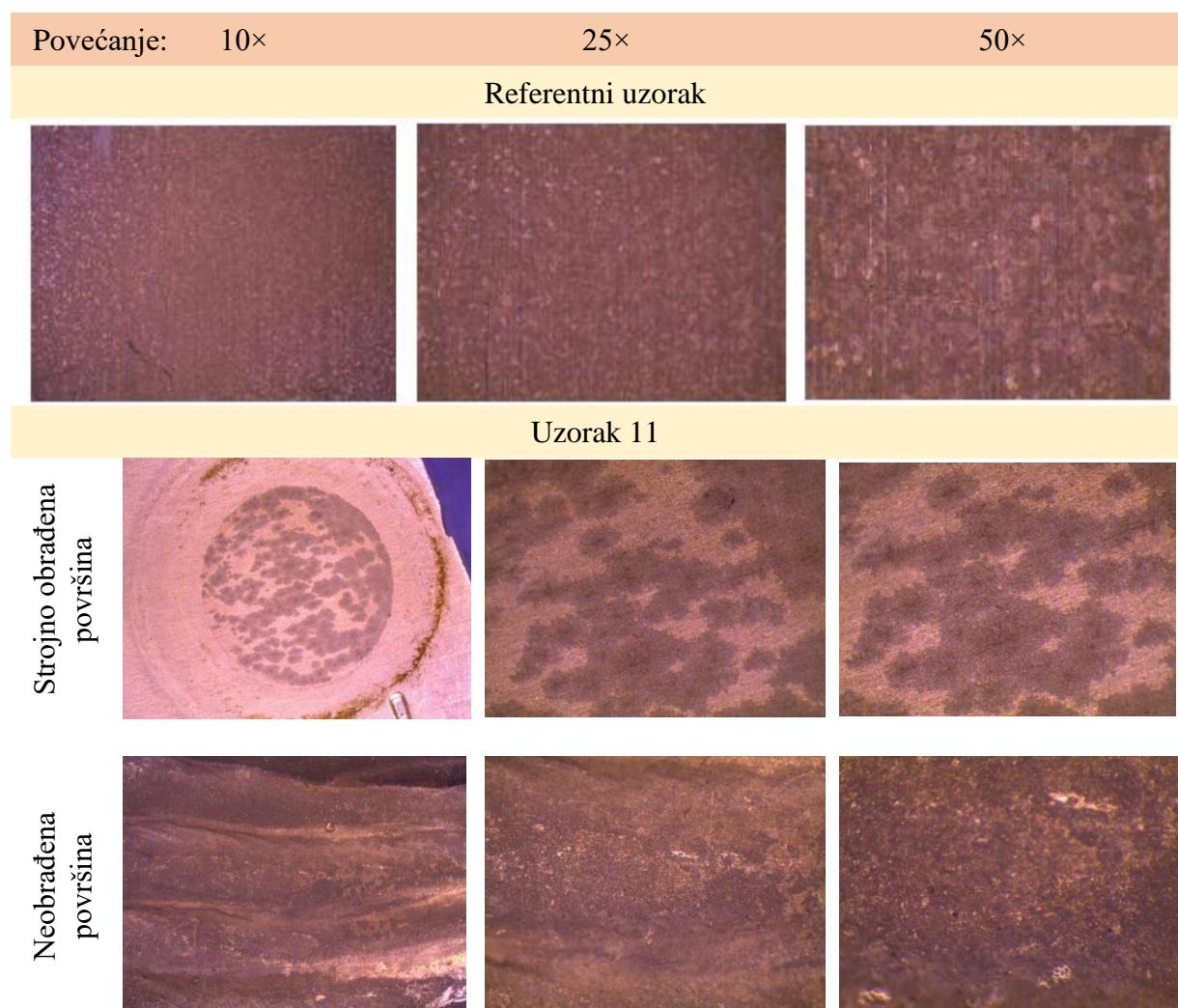
Izmjerene vrijednosti otpora nukleaciji jamica na neobrađenim površinama kod svih uzoraka su niža od referentnog, što znači da nastale jamice brže propagiraju. Izmjerene vrijednosti otpora nukleaciji jamica na strojno obrađenim površinama viša su od referentnog kod uzorka

11, 12, 13 i 23, dok su kod uzorka 14 i 22 niža, što znači da imaju veću otpornost prema nastanku jamičaste korozije.

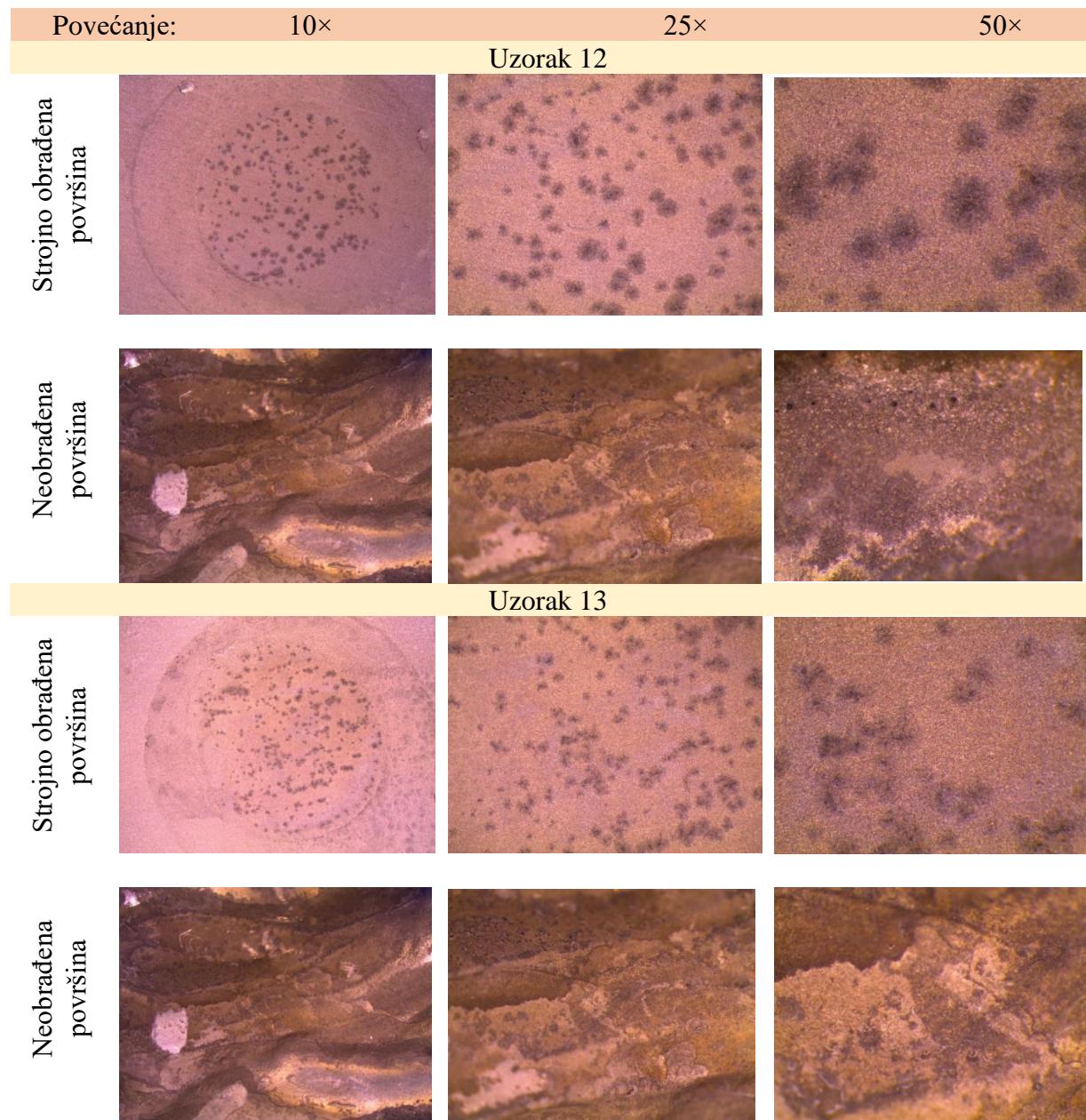
Na zajedničkom prikazu grafova svih uzorka (slika 66) površina povratnih histereznih petlji na neobrađenim uzorcima manja je u usporedbi sa strojno obrađenima, a veća površina ukazuje na intenzivniju pojavnost korozijskih fenomena. Ti rezultati odgovaraju EIS analizi uzorka gdje je na slici 58 prikazan veći otpor prijenosu naboja i niži kapacitet električnog dvojsloja svih mjerjenja na neobrađenoj površini uzorka.

6.4.4. Rezultati

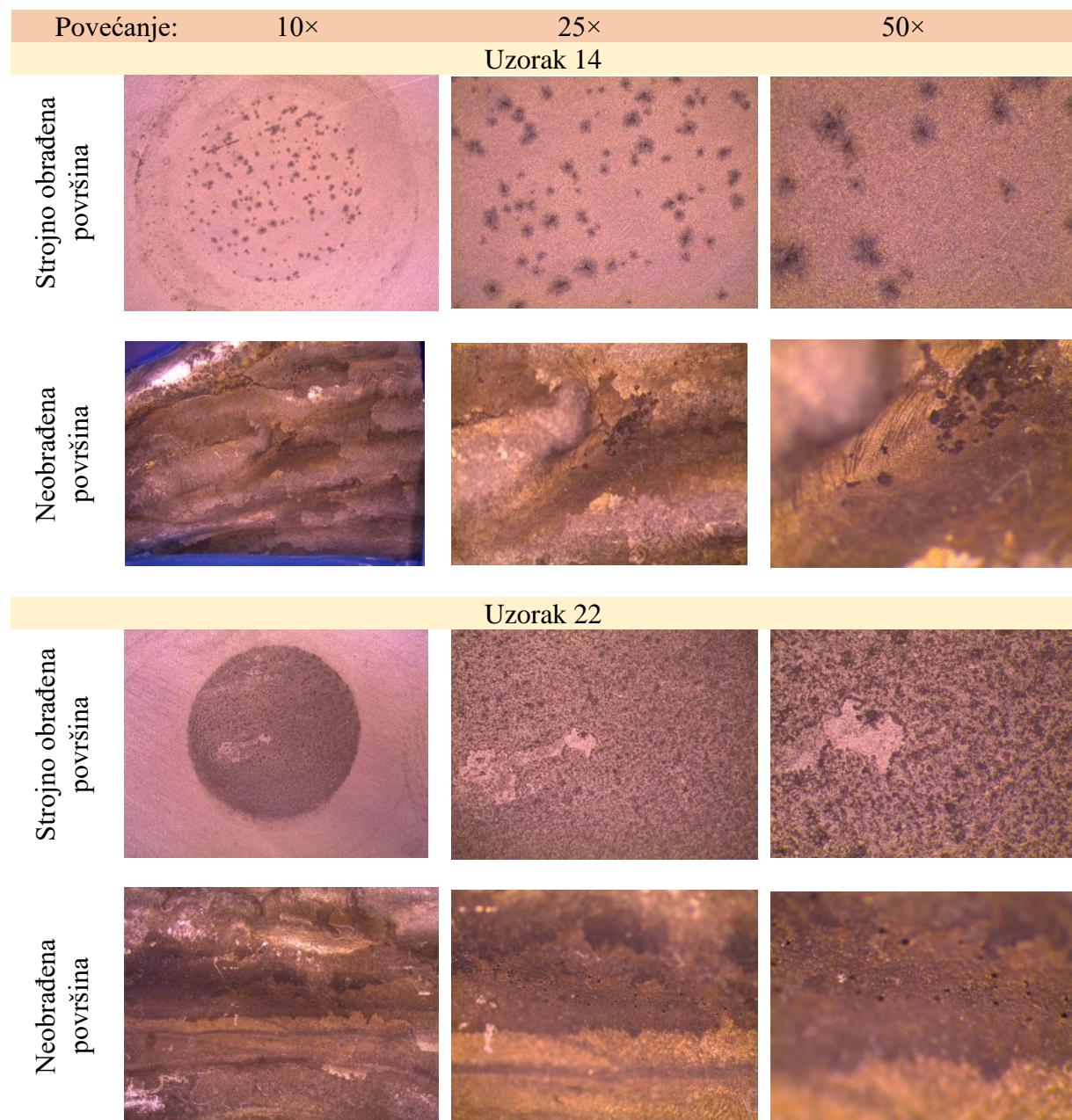
Na slici 68 nalaze se rezultati elektrokemijskih ispitivanja svih uzorka slikani pod mikroskopom.



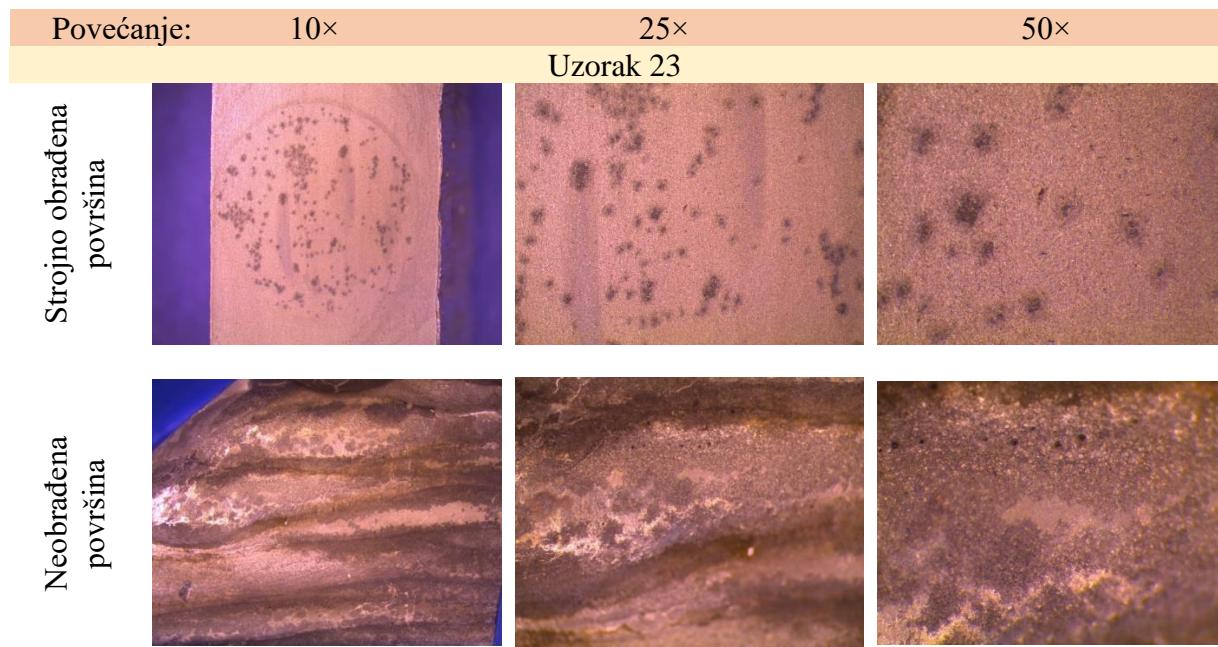
Slika 68. Mikroskopske slike uzorka referentnog i 11 nakon elektrokemijskih ispitivanja



Slika 69. Mikroskopske slike uzoraka 12 i 13 nakon elektrokemijskih ispitivanja



Slika 70. Mikroskopske slike uzoraka 14 i 22 nakon elektrokemijskih ispitivanja



Slika 71. Mikroskopske slike uzorka 23 nakon elektrokemijskih ispitivanja

Za razliku od ostalih uzoraka, na referentnom su bolje vidljive bijele nakupine korozije karakteristične za aluminij. Korozija je na referentnom uzorku jednolična, dok je na ostalim uzorcima lokalizirana i karakteristična za rupičastu koroziju. Može se zaključiti kako je utjecaj visoke temperature kod WAAM tehnologije velik na mogućnost nastanka rupičaste korozije.

Mikroskopske fotografije uzorka 11 na strojno obrađenoj površini pokazuju veliki postotak pokrivenosti površine korozijskim produktima u usporedbi s ostalim uzorcima. Ipak, crne točkice koje su nastale nisu tamne i točkasto izražene poput onih nastalih na ostalim uzorcima, što odgovara najvećem otporu nukleaciji jamica dobivenom cikličkom polarizacijom u usporedbi s ostalim uzorcima. Također, veća pokrivenost površine korozijskim produktima odgovara rezultatima ispitivanja u slanoj komori, gdje je nakon 24 h izgledu površine dodijeljena ocjena 5, najvećeg intenziteta. Uzorak 11 također se u usporedbi s ostalima na mikroskopskim slikama ističe manjim brojem rupica nastalih na neobrađenoj površini što odgovara najboljim rezultatima EIS ispitivanja u usporedbi s ostalim mjerjenjima na neobrađenim površinama uzorka.

Uzorak 12 pokazao je prema provedenim ispitivanjima odličnu otpornost u slanoj komori. Otpor nukleaciji jamica nešto je niže vrijednosti od uzorka 11 na strojno obrađenoj površini, što bi značilo da uzorak 12 ima drugi najbolji rezultat, dok na neobrađenoj površini ima najbolji rezultat od svih uzoraka. Prema EIS ispitivanju rezultati uzorka 12 na lošijoj su strani u usporedbi s ostalima.

Uzorak 13 ima odmah nakon 24 h ispitivanja u slanoj komori ima najvišu ocjenu intenziteta promjene površine uslijed korozije, ocjenu 5. EIS ispitivanje na strojno obrađenoj površini uzorka pokazalo je najlošije rezultate od svih uzoraka na toj mjerenoj površini. Iz ispitivanja cikličkom polarizacijom dobiven među boljim rezultatima otporu nukleaciji jamica u usporedbi s ostalim uzorcima. Uvezši u obzir sve rezultate za uzorak 13 može se zaključiti kako općenito korozija, a posebno rupičasta korozija nastaje brzo, ali sporije raste od većine mjerениh uzoraka.

Uzorak 14 najveći intenzitet promjene uslijed korozije postiže tek nakon 96 h, što je kasnije nego ostali uzorci. Na obrađenoj površini uzorka 14, analizom EIS rezultata dobiveni su najlošiji podaci korozijske postojanosti površine. Predmetni uzorak također ima najlošiji rezultat otpora nukleaciji jamica, a na mikroskopskim slikama jasno je uočljivo kako su se nastale jamice spojile i formirale jamice nepravilnog oblika i veće površine.

Uzorak 22 pokazao je odličnu i najbolju otpornost u slanoj komori. Otpor prijenosu naboja i kapacitet električnog dvosloja, dobivenih EIS ispitivanjem na obje površine mjerena, imaju bolje rezultate od ostalih. Najgori rezultat otpora nukleaciji jamica kod strojno obrađenih površina pripada uzorku 22, čak skoro $4\times$ manji od najboljeg rezultata, što je lako uočiti na mikroskopskim snimcima. Vrijednost neobrađene površine također je pri dnu u odnosu na ostatak rezultata.

Uzorak 23 pokazao je dobre rezultate kod ispitivanja u slanoj komori. Nakon 24 h intenzitet ocjenjen je ocjenom 3, pri čemu se takva učestalost u korozijskim fenomenima zadržava do 168 h ispitivanja, dok je na ostalim uzorcima između svakog mjerena zabilježen veći porast. Najviši otpor prijenosu naboja dobiven EIS ispitivanjem pokazao je uzorak 23 (strojno obrađena površina). Prema ispitivanju cikličke polarizacije, uzorak 23 nalazi se u sredini u usporedbi s mjernjima ostalih uzoraka. Prema mikroskopskim slikama, uzorak 23 pokazao je naizgled najmanji broj nastalih jamica, što odgovara rezultatima EIS ispitivanja.

Općenito je na mikroskopskim slikama moguće uočiti kako jamice ili rupice na neobrađenim površinama nastaju gotovo uvijek uz granice slojeva, gdje je prema analizi mikrostrukture utvrđeno kako je na tom području zrno grublje u odnosu na ostala područja. Također, EIS rezultati otpora jesu bolji na neobrađenim površinama u usporedbi sa strojno obrađenim, te su isto tako površine povratne histerezne petlje manje, što odgovara mjerenu, ali je bitno naglasiti kako je ispitivana površina bila veća na neobrađenoj površini, te je zbog geometrije površine teško izolirati područja mjerena. Iako je otpor općenito dobar, to ne znači da su u područjima

mjerenja između slojeva rezultati bolji od strojno obrađenih strana, čak naprotiv, vjerojatno su i puno lošiji rezultati.

Općenito dobar otpor koroziji pokazao je uzorak 12, koji je zavarivan AC strujom s balansom od 0% i čistim argonom. Uzorak 22 koji je također zavarivan AC strujom s balansom od 0%, ali zaštitni plin ima dodatak od 15% helija, ima općenito lošiji otpor koroziji od uzorka 12, što znači da je dodatak helija u ovom slučaju negativno djelovao na koroziju postojanost ove aluminijске legure.

Uzorak 11 zavarivan je AC strujom i balansom od 50%, ali ima nešto niži napon od ostalih uzoraka. Općenito uzorak 11 ima bolje rezultate od uzroka 12, ali lošije od ostalih, što bi značilo da je zavarivanje s balansom 0% ili -50% povoljnije za koroziju postojanost legure.

Uzorci 13 i 23 zavarivani su AC strujom i balansom od -50%, a na uzorku 13 korišten je čisti argon kao zaštitni plin, dok je na uzorku 23 argonu dodano 15% helija. Uzorak 13 općenito ima bolji otpor nukleaciji jamica od uzorka 23 prema provedenim ispitivanjima, što potvrđuje negativan utjecaj dodatka helija na napredovanje i intenzitet rupičaste korozije na ovoj leguri aluminija.

Uzorak 14 jedini je od svih uzoraka zavarivan istosmjernom strujom. Općenito je pokazao lošiju koroziju postojanost, a prema CP rezultatima rupičasta korozija koja nastane, iako je manje zastupljena, puno intenzivnije napreduje naspram ostalih uzoraka. Uzorak 14 se prema ostalim uzorcima u ovom slučaju jako ističe i može se pretpostaviti da je tip struje korišten u zavarivanju utjecao na vrijednosti otpora i kapaciteta zaštitnog sloja.

7. Zaključak

Aditivna proizvodnja električnim lukom i žicom (WAAM) uzrokuje nehomogenost u strukturi izrađenih uzoraka. Analizom mikrostrukture utvrđena je neujednačena veličina zrna matrice aluminija u različitim područjima mjerena. Ova pojava izražena je na granici slojeva, gdje donji sloj ima sitniju strukturu, a gornji grublju s više izlučenih intermetalnih spojeva na granicama zrna. Područja s više intermetalnih spojeva podložniji su nastanku rupičaste korozije, što je najviše primjetno kod uzorka 14.

Dalnjom analizom mikrostrukture i kemijskog sastava, zbog razlike u unosu topline i brzine hlađenja na rubovima, utvrđena je različita raspodjela legirnih elemenata na rubovima i sredini uzorka. Višak elemenata koji tvore intermetalne spojeve (Mg_2Si , $Al_5Cu_2Mg_8Si_6$) na tim područjima uzorkuju veću osjetljivost na intermetalnu koroziju. Različit unos topline i brzina hlađenja također uzrokuju neujednačen nastanak poroznosti, gdje je veća količina manjih pora primjećena na rubovima uzorka, dok je na sredini manja količina većih. Nepravilnosti poput pojave poroznosti imaju štetan utjecaj na koroziju postojanost aluminijevih legura.

Elektrokemijskom analizom uzorka utvrđen je sličan potencijal otvorenog strujnog kruga uzorka u usporedbi s referentnim uzorkom, koji je napravljen od lijevane aluminijiske legure serije 6xxx. Otpor prijenosu naboja, kao pokazatelj veće korozionske postojanosti u ispitnom elektrolitu (5 % NaCl), izmјeren EIS ispitivanjem na referentnom uzorku, za red veličine je veći od ostalih uzoraka, uz iznimku uzorka 11 i 22 na neobrađenoj površini. Otpor nukleaciji jamica, kao pokazatelj sklonosti nastajanja jamičastih korozionskih fenomena, izmјeren na referentnom uzorku cikličkom polarizacijom, sličnih je vrijednosti kao rezultati na strojno obrađenim površinama svih uzoraka. Na neobrađenim površinama svih uzoraka otpor nukleaciji jamica je $2-4\times$ manji. Mjeranjima je dokazano kako je korozionska postojanost uzorka općenito lošija od referentnog, dok je na strojno obrađenim površinama bolja u usporedbi s neobrađenim površinama.

Međusobnom usporedbom uzorka može se zaključiti kako su bolji rezultati dobiveni zavarivanjem izmjeničnom strujom, u odnosu na istosmjernu. Također je moguće zaključiti kako je dodatak helija zaštitnom plinu negativno utjecao na otpor nukleaciji jamica, tj. intenzitetu rupičaste korozije, te je preporuka koristiti čisti argon.

LITERATURA

- [1] Ćorić D., Filetin T.: Materijali u zrakoplovstvu, Fakultet strojarstva i brodogradnje, Ivana Lučića 5, Zagreb, 2012
- [2] Davis, Joseph R. (ed.). Corrosion of weldments. ASM international, 2006.
- [3] ÇAM, Gürel; İPEKOĞLU, Güven. Recent developments in joining of aluminum alloys. The International Journal of Advanced Manufacturing Technology, 2017, 91: 1851-1866.
- [4] J.R. Davis, Corrosion of Aluminum and Aluminum alloys, 1999, ASTM organisation
- [5] Vargel, Christian. *Corrosion of aluminium*. Elsevier, 2020.
- [6] HR EN 1011-2
- [7] Predavanja, Fakultet strojarstva i brodogradnje, Zagreb, 2023., prof Garašić
- [8] <https://th.bing.com/th/id/OIP.9USXXU4CwS5LPajvvb-7gQHaEu?rs=1&pid=ImgDetMain>, pristupljeno 27.01.2025.
- [9] Mathers, Gene. The welding of aluminium and its alloys. Elsevier, 2002.
- [10] Horvat, Marko; Kondić, Veljko; Brezovečki, Dražen. Teorijske i praktične osnove TIG postupka zavarivanja. Technical Journal/Tehnički Glasnik, 2014, 8.4.
- [11] Sarolkar, A.; Kolhe, K. A Review of (GTAW) Gas Tungsten Arc Welding and its Parameters for Joining Aluminium Alloy. International Journal for Science and Advance Research In Technology, 2017, 3.8: 361.
- [12] <https://primary.jwwb.nl/public/j/g/k/temp-iabtoyqffmcftyayjogp/MIG-gif5-2.gif>, pristupljeno 27.01.2025.
- [13] Olson, David LeRoy, et al. (ed.). *Welding, brazing, and soldering*. Asm International, 1993.
- [14] Nandan, Gaurav & Kumar, Girendra & Arora, Kanwer & Kumar, Ashok. (2022). MIG and CMT brazing of aluminum alloys and steel: A review. Materials Today: Proceedings. 56. 10.1016/j.matpr.2022.02.166.
- [15] https://www.mdpi.com/metals/metals-12-02100/article_deploy/html/images/metals-12-02100-g001.png, pristupljeno 27.01.2025.
- [16] Coniglio, N. & Cross, C.. (2009). Mechanisms for Solidification Crack Initiation and Growth in Aluminum Welding. Metallurgical and Materials Transactions A. 40. 2718-2728. 10.1007/s11661-009-9964-4.
- [17] HR EN 1011-4

- [18] Rizki Dwi Ardika, Teguh Triyono, Nurul Muhayat, Triyono, A review porosity in aluminum welding, Procedia Structural Integrity, Volume 33, 2021, Pages 171-180,ISSN 2452-3216
- [19] Šisl V; Kovačević B, Toplinska obrada u zavarivanju (prvi dio), Zagreb: Zavarivanje 44 (1/2), 2001.
- [20] Bauer B, Zaostala naprezanja i deformacije - postupci spajanja (predavanja), Zagreb: Fakultet strojarstva i brodogradnje.
- [21] Sun, Jiamin, et al. Residual stress in wire and arc additively manufactured aluminum components. Journal of Manufacturing Processes, 2021, 65: 97-111.
- [22] Wire þ Arc Additive Manufacturing, S. W. Williams, F. Martina*, A. C. Addison, J. Ding, G. Pardal and P. Colegrove
- [23] Karlsson, Mattias; Magnusson, Axel. Wire and Arc Additive Manufacturing: Pre printing strategy for torque arm. 2020.
- [24] Zhao, Y.; Xiao, Jian; Chen, S. J. Comparison of microstructure and mechanical properties of aluminum components manufactured by CMT. In: *Materials Science Forum*. Trans Tech Publications Ltd, 2017. p. 1318-1324.
- [25] Derekar, K 2018, 'A review of wire arc additive manufacturing and advances in wire arc additive manufacturing of aluminium' Materials Science and Technology, vol. 34, no. 8, pp. 895-916.
- [26] Tawfik, M. M.; Nemat-Alla, M. M.; Dewidar, M. M. Enhancing the properties of aluminum alloys fabricated using wire+ arc additive manufacturing technique-A review. journal of materials research and technology, 2021, 13: 754-768.
- [27] Vimal, K.E.K. & Srinivas, M. & Rajak, Sonu. (2020). Wire arc additive manufacturing of aluminium alloys: A review. Materials Today: Proceedings. 41. 10.1016/j.matpr.2020.09.153.
- [28] Hauser, Tobias, et al. Porosity in wire arc additive manufacturing of aluminium alloys. Additive manufacturing, 2021, 41: 101993.
- [29] Adapala, Priyanka, et al. Understanding the effect of microstructure and composition on localized corrosion susceptibility of 6xxx aluminum alloys. npj Materials Degradation, 2024, 8.1: 52.
- [30] Kurtela, Marin. Utjecaj cerijevih iona na koroziju svojstva aluminijskih legura u kloridnome mediju. 2021. Doktorat. Sveučilište u Zagrebu , Fakultet strojarstva i brodogradnje