

**Univerzitet u Beogradu**  
**Tehnološko-metalurški fakultet**

**Mr Biljana M. Bobić, dipl. inž.**

**ISPITIVANJE UTICAJA PROCESA KOROZIJE NA  
STRUKTURNE I MEHANIČKE KARAKTERISTIKE  
ODLIVAKA  $Zn_{27}Al_{1,5}Cu_{0,02}Mg$  LEGURE OJAČANE  
ČESTICAMA SILICIJUM-KARBIDA**

*-Doktorska disertacija-*

**Beograd, 2011.**

## **Mentor**

1. Dr Zagorka Aćimović-Pavlović, vanredni profesor  
Tehnološko-metalurški fakultet, Beograd

## **Članovi komisije:**

2. Dr Marko Rakin, vanredni profesor  
Tehnološko-metalurški fakultet, Beograd
3. Dr Jelena Bajat, vanredni profesor  
Tehnološko-metalurški fakultet, Beograd
4. Dr Nikola Bajić, viši naučni saradnik  
Istraživačko-razvojni centar IHIS Tehno-Experts d.o.o., Zemun
5. Dr Milan Čekerevac, naučni saradnik  
Istraživačko-razvojni centar IHIS Tehno-Experts d.o.o., Zemun

## **Kandidat:**

Mr Biljana M. Bobić, dipl. inž.

Datum odbrane

Doktorske disertacije \_\_\_\_\_

## PREDGOVOR

Istraživački rad, vezan za dobijanje kompozita sa osnovom od legura cinka u poluočvrslom stanju, započeo je u našoj zemlji u Laboratoriji za materijale Instituta za nuklearne nauke u Vinči, sredinom 90-tih godina prošlog veka. Kao osnova za dobijanje kompozita odabrana je legura cinka i aluminijuma  $ZnAl_{25}Cu_3$ , koja po sastavu odgovara ZA27 leguri. Područje primene ove legure neprekidno se širi, s obzirom na dobru kombinaciju fizičkih, mehaničkih i tehnoloških svojstava koje karakterišu ZA27 leguru.

Kompoziti sa osnovom od ZA27 legure razvijani su sa ciljem da se dobiju materijali sa boljim mehaničkim i tribološkim karakteristikama u odnosu na matičnu leguru, kao i kompoziti koji zadržavaju dobra mehanička svojstva na povišenim temperaturama. Realizacija ovih ciljeva i danas je aktuelna i ostvaruje se kroz kontinuiran istraživački rad.

Za dobijanje domaćih kompozita sa osnovom od ZA27 legure primenjuje se kompokasting postupak, odnosno infiltracija čestica  $Al_2O_3$ , SiC i  $ZrO_2$ , kao i unošenje čestica grafita, u poluočvrsti rastop matične legure, uz mešanje. Ispitana je mikrostruktura i mehanička svojstva dobijenih kompozita, na sobnoj temperaturi i povišenim temperaturama, kao i najvažnije tribološke karakteristike. Međutim, za primenu kompozita potrebno je, pored navedenih svojstava, poznavati i otpornost prema koroziji u određenoj korozionoj sredini. Ispitivanja korozionog ponašanja domaćih kompozita sa osnovom od ZA27 legure do sada nisu vršena. Istraživanja, koja su izvršena u okviru ovoga rada na čestičnim ZA27/SiC kompozitima, realizovana su sa ciljem da se odredi otpornost prema koroziji navedenih kompozita u odnosu na matičnu leguru, kao i da se ustanovi povezanost mikrostrukture, ponašanja u korozionoj sredini i mehaničkih karakteristika dobijenih kompozitnih materijala.

Ovaj rad čine četiri celine u kojima su grupisana poglavlja sa odgovarajućim sadržajem. Teorijski deo, koji obuhvata prva tri poglavlja, sadrži relevantan literaturni pregled predmetne oblasti. U prvom poglavlju dat je hemijski sastav ZA27 legure i opisana njena struktura. Prikazane su fizička, mehanička i tehnološka svojstva ove legure, a posebno otpornost prema koroziji i otpornost prema habanju. S obzirom na povoljnu

kombinaciju fizičkih, mehaničkih i tehnoloških svojstava, područje primene ZA27 legure je veoma široko, što je takođe prikazano u ovom poglavlju.

U drugom poglavlju opisana su svojstva i primena kompozitnih materijala sa metalnom osnovom. Posebna pažnja posvećena je diskontinualno ojačanim kompozitima i postupcima za njihovo dobijanje preradom u poluočvrstom stanju, a u okviru toga prikazane su osnove reokasting, tiksokasting i kompokasting postupka. Opisana je struktura i mehanička svojstva kompozitnih materijala sa osnovom od ZA27 legure. Dat je prikaz razvoja ovih kompozita u svetu, kao i aktuelno stanje razvoja domaćih kompozita sa matricom od ZA27 legure.

Predmet trećeg poglavlja je korozija kompozita sa metalnom osnovom. Opisani su oblici korozije i faktori koji utiču na koroziono ponašanje ovih kompozita, uz pregled metoda za ispitivanje otpornosti prema koroziji. Prikazani su rezultati ranijih ispitivanja korozionog ponašanja ZA27 legure u različitim korozionim sredinama, kao i rezultati korozionih ispitivanja diskontinualno ojačanih kompozita sa osnovom od ove legure, koji ukazuju da je opšta korozija najčešći oblik korozije navedenih kompozitnih materijala. S obzirom na ovu činjenicu, dat je širi opis metoda za određivanje brzine opšte korozije, kao što je metoda gubitka mase uzoraka koji su izloženi dejstvu korozione sredine i elektrohemijske metode zasnovane na polarizacionim merenjima: merenje polarizacione otpornosti i ekstrapolacija Tafelovih pravih. Navedene metode predviđene su za određivanje brzine korozije matične ZA27 legure i čestičnih ZA27/SiC kompozita, koji su predmet ispitivanja u ovom radu.

Prikazana poglavlja predstavljaju teorijsku osnovu za istraživački rad, koji je opisan u eksperimentalnom delu. Ovaj deo obuhvata dva poglavlja. U prvom poglavlju je opisano dobijanje čestičnih ZA27/SiC kompozita. Polaznu osnovu za izradu navedenih kompozita predstavlja ZA27 legura, dobijena konvencionalnim livenjem. Struktura odlivaka matične legure je tipična dendritna. U cilju postizanja ne-dendritne strukture, poluočvrstli rastop legure izložen je dejstvu sila smicanja, tj. izvršeno je tiksiformiranje. Tiksiformirana ZA27 legura predstavlja osnovu čestičnih ZA27/SiC kompozita, sa 1, 3 i 5 mas.% SiC čestica, koji su dobijeni kompokasting postupkom. Primenjen kompokasting postupak je detaljno prikazan, uz navođenje odgovarajućih tehnoloških

parametara. Opisan je režim termičke obrade kome su podvrgnuti odlivci matrične legure (liveno i tiksoformirano stanje) i odlivci dobijenih kompozitnih materijala.

U drugom poglavlju eksperimentalnog dela prikazano je određivanje brzine opšte korozije ZA27 legure i ZA27/SiC kompozita, metodom gubitka mase i elektrohemijskim metodama. Opisano je ispitivanje mikrostrukture i mehaničkih svojstava navedenih materijala, pre i posle izlaganja dejstvu korozione sredine, u cilju ocene uticaja korozionih procesa na strukturne i mehaničke karakteristike odlivaka ZA27 legure ojačane česticama silicijum-karbida. Ispitivanje mikrostrukture izvršeno je pomoću svetlosne i skenirajuće elektronske mikroskopije, uz primenu energo disperzivne spektrometrije za hemijsku analizu mikrokonstituenata.

Eksperimentalni rezultati svih izvršenih ispitivanja sistematizovani su i izneti u delu rada koji je naslovljen kao Rezultati i diskusija, uz odgovarajuću analizu i diskusiju rezultata. Dobijeni rezultati pokazuju je da je brzina korozije ZA27/SiC kompozita veća od brzine korozije matrične legure. Ispitivanjem mikrostrukture osnovne legure i kompozita, posle izlaganja dejstvu korozione sredine, ustanovljeno je da procesi korozije zahvataju oblast  $\eta$  faze i oblast smeše faza  $\alpha+\eta$ , odnosno da su razaranja izazvana korozijom uglavnom površinskog karaktera. Zapaženo je da su u kompozitima obrazovane nakupine SiC čestica, usled čega je došlo do narušavanja kontinuiteta granične površine osnova/čestica, što se negativno odražava na otpornost prema koroziji. SiC čestice ne podležu koroziji. U posebnom odeljku analiziran je uticaj korozije na mehanička svojstva matrične legure i ZA27/SiC kompozita, odnosno promena vrednosti granice tečenja, koja je određena pri ispitivanjima pritiskivanjem.

Na osnovu razmatranja i analize svih dobijenih rezultata uobličena su završna razmatranja o uticaju procesa korozije na strukturne i mehaničke karakteristike odlivaka ZA27 legure ojačane česticama silicijum-karbida. Naglašena je međusobna zavisnost mikrostrukture, ponašanja u korozionoj sredini i mehaničkih svojstava čestičnih ZA27/SiC kompozita koji su dobijeni kompokasting postupkom. Izvedeni zaključci sadrže koncizno izražene rezultate istraživanja, koji odgovaraju postavljenim ciljevima ovoga rada.

## ZAHVALNICA

Ova doktorska disertacija nastala je kao rezultat saradnje nekolicine ljudi kojima želim da izrazim svoju zahvalnost.

Disertacija je urađena pod rukovodstvom prof. Dr Zagorke Aćimović–Pavlović, kojoj dugujem duboku zahvalnost za veliko razumevanje, svestranu pomoć i snažnu podršku tokom izrade disertacije.

Zahvaljujem se prof. Dr Marku Rakinu na aktivnoj podršci koju je iskazivao od samog početka aktivnosti vezanih za realizaciju ovoga rada, a posebno na korisnim sugestijama u vezi ispitivanja mehaničkih svojstava kompozita sa metalnom osnovom.

Posebnu zahvalnost dugujem prof. Dr Jeleni Bajat za ukazano poverenje, motivisanost i veliko angažovanje na realizaciji elektrohemijskih eksperimenata, kao i za izraženu dobru volju da svojim znanjem i iskustvom pomogne u svim fazama ovoga rada.

Veliku zahvalnost dugujem kolegama i saradnicima iz Istraživačko-razvojnog centra IHIS Tehno-Experts, d.o.o., Zemun, posebno Dr Nikoli Bajiću i Dr Milanu Čekerevcu na interesovanju i podršci tokom izrade disertacije.

Dr Milanu T. Jovanoviću iz Laboratorije za materijale, INN "Vinča", najtoplije zahvaljujem na inspirativnim diskusijama i stručnim objašnjenjima vezanim za karakterizaciju kompozita sa metalnom osnovom.

Naročitu zahvalnost dugujem Ljiljani Mihajlović iz Laboratorije za materijale, INN "Vinča", za izuzetno kvalitetan i profesionalno obavljen rad na pripremi uzoraka za ispitivanje mikrostrukture.

Za razumevanje, strpljenje, toleranciju i punu podršku tokom svih ovih godina zahvaljujem se članovima svoje porodice, kojoj i posvećujem ovaj rad.

Autor

# SADRŽAJ

<b>IZVOD</b>	x
<b>ABSTRACT</b>	xi
<b>UVOD</b>	1
<b>TEORIJSKI DEO</b>	
<b>1 LEGURA CINKA I ALUMINIJUMA Zn27Al1,5Cu0,02Mg (ZA27 LEGURA)</b>	5
1.1 HEMIJSKI SASTAV I STRUKTURA ZA27 LEGURE	6
1.1.1 Struktura ZA27 legure u livenom i termički obrađenom stanju	7
1.2 SVOJSTVA ZA27 LEGURE	11
1.2.1 Fizičke i mehaničke karakteristike ZA27 legure	11
1.2.1.1 Uticaj temperature na mehaničke karakteristike ZA27 legure	12
1.2.2 Tehnološka svojstva ZA27 legure	14
1.2.3 Otpornost ZA27 legure prema habanju i koroziji	15
1.3 PRIMENA ZA27 LEGURE	16
<b>2 KOMPOZITI SA METALNOM OSNOVOM</b>	17
2.1 DISKONTINUALNO OJAČANI KOMPOZITI SA METALNOM OSNOVOM	19
2.1.1 Dobijanje diskontinualno ojačanih kompozita sa metalnom osnovom postupcima prerade u poluočvrslom stanju	21
2.1.1.1 Reokasting i tiksokasting postupak	23
2.1.1.2 Kompokasting postupak	26
2.2 KOMPOZITI SA OSNOVOM OD ZA27 LEGURE	27
2.2.1 Struktura čestičnih kompozita sa osnovom od ZA27 legure	29
2.2.2 Mehaničke karakteristike čestičnih kompozita sa osnovom od ZA27 legure	32
2.3 DOMAĆI ČESTIČNI KOMPOZITI SA OSNOVOM OD ZA27 LEGURE	34
<b>3 KOROZIJA KOMPOZITA SA METALNOM OSNOVOM</b>	37
3.1 OBLICI KOROZIJE I FAKTORI KOJI UTIČU NA KOROZIJU KOMPOZITA SA METALNOM OSNOVOM	37
3.2 OTPORNOST PREMA KOROZIJI KOMPOZITA SA METALNOM OSNOVOM	41
3.3 ISPITIVANJE KOROZIJE KOMPOZITA SA METALNOM OSNOVOM	42
3.3.1 Ocena korozionih oštećenja na kompozitima sa metalnom osnovom	42
3.3.2 Metode za ispitivanje korozije kompozita sa metalnom osnovom	43
3.4 METODE ZA ODREĐIVANJE BRZINE KOROZIJE	44
3.4.1 Metoda potapanja	44
3.4.2 Elektrohemijske metode za određivanje brzine korozije	45
3.4.2.1 Merenje polarizacione otpornosti	48

3.4.2.2	Ekstrapolacija Tafelovih pravih	50
3.5	KOROZIONA SVOJSTVA ZA LEGURA	53
3.5.1	Elektrohemijsko ponašanje i korozija cinka	55
3.6	KOROZIJA ČESTIČNIH KOMPOZITA SA OSNOVOM OD ZA27 LEGURE	57

## **EKSPERIMENTALNI DEO**

<b>4</b>	<b><i>DOBIJANJE I TERMIČKA OBRADA LIVENIH I TIKSOFORMIRANIH PROIZVODA OD ZA27 LEGURE I ČESTIČNIH ZA27/SiC KOMPOZITA</i></b>	<b>59</b>
4.1	LIVENJE ZA27 LEGURE	59
4.2	TIKSOFORMIRANJE ZA27 LEGURE	61
4.3	DOBIJANJE ČESTIČNIH ZA27/SiC KOMPOZITA KOMPOKASTING POSTUPKOM	64
4.4	TERMIČKA OBRADA LIVENE I TIKSOFORMIRANE ZA27 LEGURE I ZA27/SiC KOMPOZITA	68
<b>5</b>	<b><i>ISPITIVANJE OTPORNOSTI PREMA KOROZIJI, MIKROSTRUKTURE I MEHANIČKIH SVOJSTAVA ODLIVAKA ZA27 LEGURE I ČESTIČNIH ZA27/SiC KOMPOZITA</i></b>	<b>69</b>
5.1	UZORCI I PRIPREMA UZORAKA	69
5.2	ODREĐIVANJE BRZINE KOROZIJE	70
5.2.1	Metoda potapanja	71
5.2.2	Elektrohemijske metode	72
5.3	ISPITIVANJE MIKROSTRUKTURE	74
5.4	ISPITIVANJE MEHANIČKIH SVOJSTAVA	75
5.4.1	Granica tečenja pri ispitivanju pritiskivanjem	75
5.4.2	Tvrdoća	76
5.5	ISPITIVANJE PRODUKATA KOROZIJE	76

## **REZULTATI I DISKUSIJA**

<b>6</b>	<b><i>OTPORNOST PREMA KOROZIJI ODLIVAKA ZA27 LEGURE I ČESTIČNIH ZA27/SiC KOMPOZITA</i></b>	<b>77</b>
6.1	BRZINA KOROZIJE ODLIVAKA ZA27 LEGURE I ČESTIČNIH ZA27/ SiC KOMPOZITA	77
6.1.1	Metoda potapanja	77
6.1.2	Merenje polarizacione otpornosti	78
6.1.3	Ekstrapolacija Tafelovih pravih	81
<b>7</b>	<b><i>MIKROSTRUKTURA ODLIVAKA ZA27 LEGURE I ČESTIČNIH ZA27/SiC KOMPOZITA</i></b>	<b>86</b>
7.1	MIKROSTRUKTURA LIVENE I TERMIČKI OBRADENE ZA27 LEGURE	86
7.1.1	Mikrostruktura livene ZA27 legure	86
7.1.2	Uticaj procesa korozije na mikrostrukturu livene ZA27 legure	90



7.1.3	Mikrostruktura termički obrađene ZA27 legure	92
7.1.4	Uticaj procesa korozije na mikrostrukturu termički obrađene ZA27 legure	93
7.2	<b>MIKROSTRUKTURA TIKSOFORMIRANE I TERMIČKI OBRAĐENE ZA27 LEGURE</b>	96
7.2.1	Mikrostruktura tiksoformirane ZA27 legure	96
7.2.2	Uticaj procesa korozije na mikrostrukturu tiksoformirane ZA27 legure	99
7.2.3	Mikrostruktura tiksoformirane, pa termički obrađene ZA27 legure	101
7.2.4	Uticaj procesa korozije na mikrostrukturu tiksoformirane, pa termički obrađene ZA27 legure	102
7.3	<b>MIKROSTRUKTURA LIVENIH I TERMIČKI OBRAĐENIH ZA27/SiC KOMPOZITA</b>	105
7.3.1	Mikrostruktura livenih ZA27/SiC kompozita	105
7.3.2	Uticaj procesa korozije na mikrostrukturu livenih ZA27/SiC kompozita	111
7.3.3	Mikrostruktura termički obrađenih ZA27/SiC kompozita	117
7.3.4	Uticaj procesa korozije na mikrostrukturu termički obrađenih ZA27/SiC kompozita	119
<b>8</b>	<b><i>MEHANIČKA SVOJSTVA ODLIVAKA ZA27 LEGURE I ČESTIČNIH ZA27/SiC KOMPOZITA</i></b>	<b>125</b>
<b>9</b>	<b><i>PRODUKTI KOROZIJE NA ODLIVCIMA ZA27 LEGURE</i></b>	<b>129</b>

## **ZAVRŠNA RAZMATRANJA I ZAKLJUČCI**

<b>ZAVRŠNA RAZMATRANJA</b>	131
<b>ZAKLJUČCI</b>	139

<b>LITERATURA</b>	140
-------------------	-----

# ISPITIVANJE UTICAJA PROCESA KOROZIJE NA STRUKTURNE I MEHANIČKE KARAKTERISTIKE ODLIVAKA $Zn_{27}Al_{1,5}Cu_{0,02}Mg$ LEGURE OJAČANE ČESTICAMA SILICIJUM-KARBIDA

## IZVOD

Na osnovu izvršenih istraživanja ustanovljeno je da postoji međusobna povezanost mikrostrukture, mehaničkih svojstava i korozionog ponašanja čestičnih ZA27/SiC kompozita. Livena ZA27 legura predstavlja metalnu osnovu za dobijanje kompozita. Struktura legure je tipična dendritna. Trajna transformacija dendritne u ne-dendritnu strukturu izvršena je tiksoformiranjem, dok je poluočvrsti rastop legure bio izložen dejstvu sila smicanja. Kompoziti su dobijeni kompokasting postupkom, uz infiltraciju 1, 3 i 5 mas.% SiC čestica u metalnu osnovu ..

Otpornost prema koroziji matrične legure i ZA27/SiC kompozita određena je na osnovu vrednosti za brzinu korozije u rastvoru NaCl ( $pH=6,7$ ). Određivanje brzine opšte korozije izvršeno je metodom gubitka mase i elektrohemijskim metodama. Otpornost matrične legure prema koroziji veća je od otpornosti kompozita. Uticaj korozije na mikrostrukturu ispitan je primenom svetlosne i skenirajuće elektronske mikroskopije. Posle izlaganja uzoraka u rastvoru NaCl, promena granice tečenja (pri ispitivanju pritiskivanjem), uzeta je kao pokazatelj uticaja korozije na mehanička svojstva matrične legure i kompozita. U matričnoj leguri procesi korozije zahvataju oblast  $\eta$  faze i oblast smeše faza  $\alpha+\eta$ , a koroziona razaranja su površinskog karaktera. Zapaženo je da je u kompozitima sa većim sadržajem infiltriranih SiC čestica (3 i 5 mas.%) došlo do stvaranja nakupina SiC čestica, što je dovelo do obrazovanja mikroprslina i mikropora. Na ovim mestima proces korozije napreduje u dubinu materijala, što se negativno odrazilo na otpornost prema koroziji i mehanička svojstva čestičnih ZA27/SiC kompozita.

**Ključne reči:** kompoziti sa metalnom osnovom, ZA27 legura, tiksoformiranje, kompokasting, opšta korozija, brzina korozije, gustina korozione struje, polarizaciona otpornost, mikrostruktura, granica tečenja pri ispitivanju pritiskivanjem.

*Naučna oblast:*

*Metalurgija*

*Uža naučna oblast:*

*Korozija, elektrohemija*

**EXAMINATION OF THE CORROSION PROCESS IMPACT ON THE  
MICROSTRUCTURE AND MECHANICAL PROPERTIES OF  
Zn27Al1,5Cu0,02Mg ALLOY CASTINGS REINFORCED WITH SILICON  
CARBIDE PARTICLES**

***ABSTRACT***

On the basis of examination carried out, the mutual dependence of the microstructure, mechanical properties and corrosion behaviour of particulate ZA27/SiC composites was established. As-cast ZA27 alloy was the metal matrix for producing composites. The structure of as-cast ZA27 alloy is typically dendritic. A permanent transformation of the dendritic structure into nondendritic one was achieved through thixoforming during exposure of ZA27 alloy semi-solid melt to the influence of shear forces. Composites were obtained by compocasting process, through infiltration of 1, 3 and 5 wt.% SiC particles into the metal matrix.

Corrosion resistance of the metal matrix and ZA27/SiC composites was evaluated on the basis of corrosion rate in NaCl solution ( $pH=6.7$ ). Mass loss method and electrochemical polarization measurements were used to determine rate of general corrosion. Matrix alloy resistance to corrosion is higher than the resistance of the composites. The influence of corrosion on the microstructure was examined using light and scanning electron microscopy. After exposure of samples in NaCl solution, compressive yield strength was taken as an indicator of corrosion impact on the mechanical properties of the matrix alloy and the composites. Corrosion process in the matrix alloy takes place through  $\eta$  phase (interdendritic phase rich in zinc) and  $\alpha+\eta$  phase mixture, while corrosion damage is limited to the surface of samples. Agglomeration of reinforcing particles was noticed within composites with higher content of SiC particles (3 and 5 mas.% SiC) which resulted in formation of microvoids and microcracks. These were places where progress of corrosion processes in the depth of material was observed, which had a negative impact on the corrosion resistance and mechanical properties of particulate ZA27/SiC composites.

***Key words:*** metal matrix composites, ZA27 alloy, thixocasting, compocasting, general corrosion, corrosion rate, corrosion current density, polarisation resistance, microstructure, compressive yield strength.

*Naučna oblast:*

*Metallurgy*

*Uža naučna oblast:*

*Corrosion, electrochemistry*

## UVOD

Poznato je da se cink primenjuje za proizvodnju mesinga, izradu raznih dekorativnih predmeta, za zaštitu čelika od korozije (prevlake cinka), kao i za dobijanje legura cinka i aluminijuma. Livene legure cinka koje sadrže 2 do 5 mas.% aluminijuma (ZAMAK legure), razvijene su 20-ih godina prošlog veka i od tada se široko primenjuju. Proizvodnja legura sa povećanim sadržajem aluminijuma (ZA legure) započela je znatno kasnije (70-ih godina prošlog veka). Ovu grupu legura čine ZA8, ZA12 i ZA27 legura, pri čemu broj u nazivu označava nominalni sadržaj aluminijuma u leguri. ZA legure poseduju dobre mehaničke karakteristike (čvrstoća, tvrdoća, žilavost), lako se mašinski obrađuju i naročito su pogodne za izradu različitih vrsta ležajeva u mašinskoj industriji.

ZA27 legura se odlikuje najvećom čvrstoćom i najmanjom gustinom od svih ZA legura, kao i veoma povoljnom kombinacijom ostalih fizičkih, mehaničkih i tehnoloških svojstava. Legura se koristi za dobijanje velikog broja proizvoda primenom različitih tehnologija livenja (livenje u pesku i u kokile, centrifugalno livenje, livenje pod pritiskom itd.) [1-8]. U automobilskoj industriji, komponente od sivog liva sve više se zamenjuju komponentama od ZA27 legure, uz smanjenje težine za oko 30 % [9]. Mnoge livene aluminijumske legure takođe se zamenjuju ZA27 legurom koja, pored visoke čvrstoće, ima i veliku otpornost prema habanju i koroziji.

Tokom očvršćavanja ZA27 legure, veliki uticaj na njenu strukturu i morfološke karakteristike ima brzina hlađenja. S obzirom da brzina hlađenja zavisi od postupka livenja, struktura i mehanička svojstva ZA27 legure različite su za leguru dobijenu livenjem u pesku, kokili, pod pritiskom itd. Livena legura odlikuje se dendritnom strukturom, čija finoća zavisi od postupka livenja. Poznato je da odlivci dobijeni livenjem pod pritiskom imaju najfiniju dendritnu strukturu i da se odlikuju najvećom čvrstoćom.

Veliki doprinos proučavanju struktura ZA legura (posebno ZA27 legure) dao je Marfi (Murphy) sa saradnicima [10]. Primenom rendgenostrukturne analize i skenirajuće elektronske mikroskopije detaljno su ispitane strukture sistema Zn-Al-Cu. Ovo predstavlja polaznu osnovu za razumevanje faznih transformacija tokom očvršćavanja ZA27 legure i modifikovanje strukture termičkom obradom [10-13]. Prema ravnotežnom dijagramu stanja aluminijum–cink [2], ZA27 legura ima široku monofaznu oblast visokotemperaturne  $\beta$  faze, što omogućava izvođenje termičke obrade. Režim termičke obrade nije propisan standardom [14], pa se termička obrada ZA27 legure izvodi

različitim postupcima. Rezultati novijih ispitivanja pokazali su da se primenom T4 režima [15] može povećati duktilnost ZA27 legure, dok primena T6 režima [16] omogućava poboljšanje odnosa čvrstoća–duktilnost–tvrdoća. U temperaturnoj oblasti  $\beta$  faze moguća je prerada ZA27 legure ekstruzijom [17].

ZA27 legura se odlikuje visokom otpornošću prema habanju, što je potvrđeno radovima više istraživača [18-20]. To je omogućilo komercijalnu primenu ove legure kao značajnog tribomaterijala, pre svega za izradu kliznih ležajeva i čaura.

Na ravnotežnom dijagramu stanja aluminijum–cink [2] uočava se relativno širok temperaturni interval između likvidus i solidus temperatura za ZA27 leguru, što je nepovoljno sa livačke tačke gledišta (povećana poroznost, tople prsline). Međutim, ovo je veoma povoljno sa stanovišta prerade legure u poluočvrslom stanju [21].

Prerada legura u poluočvrslom stanju zasnovana je na reološkim ispitivanjima poluočvrslih rastopa legura [22-24]. Ispitivanja su izvršena na sistemima legura koje očvršćavaju dendritno, sa ciljem da se izvrši trajna transformacija dendritne u nedendritnu strukturu, uz primenu intenzivnog mešanja poluočvrstog rastopa legure [21, 25]. Međutim, ima veoma malo radova iz oblasti reoloških ispitivanja ZA legura. Reološka ispitivanja ZA27 legure koja je vršio Lej (Lehuy) sa saradnicima [26] omogućila su dalji razvoj postupaka za procesiranje ZA27 legure u poluočvrslom stanju, odnosno razvoj reokasting i tiksokasting postupka [27].

Pod uticajem sila smicanja, usled mešanja tokom tiksokasting postupka, poluočvrsti rastop legure ponaša se kao pseudoplastični ne-Njutnovski (Newton) fluid, čiji viskozitet može da se menja pod uticajem spoljnih sila (sile smicanja). U poluočvrsti rastop legure, čiji viskozitet se održava na željenom nivou (pomoću mešanja), mogu se infiltrirati čestice ili kratka vlakna keramičkih materijala ( $Al_2O_3$ , SiC i drugi). Kada se prekine mešanje, prestaje dejstvo sila smicanja na poluočvrsti rastop legure sa infiltriranim česticama, dolazi do naglog porasta viskoziteta i čestice ostaju "zarobljene" u metalnoj masi. Ova varijanta tiksokasting postupka naziva se kompokasting i primenjuje se za dobijanje kompozitnih materijala sa metalnom osnovom. Postupak je pogodan za dobijanje kompozita sa česticama ojačivača koje inače pokazuju lošu kvašljivost u rastopima legura [28, 29].

Kompokasting postupak je jedan od najperspektivnijih postupaka za dobijanje kompozita u oblasti tzv. ingot metalurgije [21]. Primenjuje se za proizvodnju kompozita sa osnovom od ZA27 legure, koja je zbog širokog temperaturnog raspona očvršćavanja

veoma pogodna kao metalna osnova za dobijanje kompozita navedenim postupkom [28, 30]. Za dobijanje kompozitnih materijala sa osnovom od ZA27 legure do sada su kao dispergovana faza najviše korišćene čestice  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , SiC,  $\text{ZrO}_2$ , staklena vlakna, čestice grafita. Mehaničke i tribološke karakteristike ovih kompozita su intenzivno ispitivane [20, 31-35].

Otpornost prema koroziji ZA legura u mnogim prirodnim sredinama ispitana je i detaljno opisana [36-38]. ZA legure su veoma otporne prema atmosferskoj koroziji, kao i prema koroziji u prirodnim vodama i vodenim rastvorima, gde brzina korozije prvenstveno zavisi od *pH* vrednosti rastvora. ZA27 legura se odlikuje najvećom otpornošću prema koroziji, što se objašnjava većim udelom aluminijuma u ovoj leguri u odnosu na ostale ZA legure. Najčešći oblik korozije koji se javlja kod ZA27 legure je opšta, ravnomerna korozija [37], pa se određivanje otpornosti prema ovom vidu korozionog razaranja može izvršiti na osnovu vrednosti za brzinu korozije. Određivanje brzine korozije u laboratorijskim uslovima često se vrši na osnovu gubitka mase uzoraka, koji su u toku određenog vremenskog perioda izloženi dejstvu korozione sredine. U rastvorima elektrolita moguće je primeniti elektrohemijske metode za određivanje brzine korozije [39-41].

Otpornost prema koroziji kompozita sa osnovom od ZA27 legure ispitana je u malom broju korozionih sredina [42-44]. Kompoziti su dobijeni kompokasting postupkom, odnosno infiltracijom čestica grafita [42], cirkonijum-silikata ( $\text{ZrSiO}_4$ ) [43] ili staklenih vlakana [44] u matričnu leguru. Međutim, nema podataka o izučavanju uticaja korozije na mikrostrukturu i mehanička svojstva kompozita sa osnovom od ZA27 legure.

Na osnovu do sada opisanog definisani su ciljevi ovoga rada:

- dobijanje odlivaka ZA27 legure konvencionalnim postupkom i obrada dobijenih odlivaka tiksoformiranjem
- dobijanje kompozita sa osnovom od ZA27 legure uz infiltraciju 1, 3 i 5 mas.% SiC čestica primenom kompokasting postupka
- ispitivanje otpornosti prema koroziji odlivaka matrične legure (liveno i tiksoformirano stanje) i čestičnih ZA27/SiC kompozita
- ispitivanje uticaja procesa korozije na mikrostrukturu i mehaničke karakteristike odlivaka osnovne legure i dobijenih kompozitnih materijala

- utvrđivanje povezanosti mikrostrukture, ponašanja u korozionoj sredini i mehaničkih svojstava odlivaka čestičnih ZA27/SiC kompozita.

Na strukturne i mehaničke karakteristike ZA27 legure, koje su od izuzetnog značaja za njenu primenu, može se uticati termičkom obradom. Primena T4 režima utiče na povećanje duktilnosti [15], pa se termički obrađena ZA27 legura može primeniti za izradu elemenata kao što su pužni prenosnici, zupčanici i td. Promene u strukturi, izazvane termičkom obradom, odražavaju se na otpornost prema koroziji. Prema našim saznanjima, do nedavno nije bilo objavljenih radova o uticaju T4 režima na otpornost ZA27 legure prema koroziji. Rezultati korozionih ispitivanja livene i termički obrađene (T4 režim) ZA27 legure, koja su izvršena u rastvoru NaCl [45], su od značaja za primenu ove legure u sredinama koje sadrže hloride.

Domaći kompozitni materijali sa osnovom od ZA27 legure, razvijani su sa ciljem da se kompokasting postupkom dobiju kompoziti sa dobrim mehaničkim svojstvima na sobnoj temperaturi, koji zadržavaju postojeći nivo mehaničkih karakteristika na povišenim temperaturama [15, 27]. Razvoj je takođe tekao u pravcu dobijanja kompozita sa boljim tribološkim karakteristikama u odnosu na matričnu ZA27 leguru, gde su kao dispergovana faza korišćene SiC čestice [15], Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> čestice i čestice grafita [20].

Prema rezultatima ranijih istraživanja [30, 35], kompoziti koji sadrže SiC čestice odlikuju se velikom tvrdoćom, visokom otpornošću prema habanju i dobrim tribološkim svojstvima. Pored triboloških karakteristika, ispitivana je mikrostruktura i mehanička svojstva navedenih kompozita na sobnoj i povišenim temperaturama [30, 35], dok ispitivanja otpornosti prema koroziji do sada nisu vršena.

Dobijanje i karakterizacija čestičnih ZA27/SiC kompozita u okviru ovoga rada, izvršeno je u sklopu razvoja domaćih kompozita sa osnovom od ZA27 legure. Kompoziti su dobijeni infiltracijom SiC čestica prosečne veličine 40 μm u poluočvrstli rastop ZA27 legure. Domaći ZA27/SiC kompoziti predstavljaju materijal sa značajnim tribološkim potencijalom.

S obzirom na značaj koji poznavanje otpornosti prema koroziji ima pri izboru i primeni kompozita, u ovom radu je izvršeno ispitivanje odlivaka čestičnih ZA27/SiC kompozita u rastvoru natrijum-hlorida. Ispitan je uticaj procesa korozije na mikrostrukturu kompozita i mikrostrukturu matrične legure u livenom i tiksoformiranom stanju, što je omogućilo da se utvrdi uticaj infiltriranih SiC čestica na otpornost prema koroziji.

Rezultati istraživanja, koja su izvršena u okviru ovog rada, predstavljaju osnovu za ocenu otpornosti prema koroziji odlivaka ZA27 legure ojačane česticama silicijum-karbida. Brzina korozije dobijenih kompozitnih materijala veća je od brzine korozije matrične legure. Na osnovu vrednosti za brzinu korozije, matrična ZA27 legura poseduju dobru otpornost prema koroziji u rastvorima koji sadrže hloride. Rezultati mehaničkih ispitivanja, koja su izvršena pre i posle izlaganja uzoraka kompozita i matrične legure dejstvu korozivne sredine, ukazuju na mali uticaj procesa korozije na mehaničke karakteristike navedenih materijala, u toku primenjenog perioda izlaganja .



# 1 LEGURA CINKA I ALUMINIJUMA Zn27Al1,5Cu0,02Mg (ZA27 LEGURA)

Legura cinka i aluminijuma Zn27Al1,5Cu0,02Mg, koja je polazna osnova za dobijanje čestičnih kompozita u okviru ovoga rada, po hemijskom sastavu odgovara ZA27 leguri [14], pa je u daljem tekstu označena kao ZA27 legura. Ova legura pripada grupi legura cinka sa visokim sadržajem aluminijuma (ZA legure). ZA legure su legure cinka za livenje, čiji su hemijski sastav i mehaničke karakteristike navedene u odgovarajućem standardu [14].

U ovom odeljku opisana je mikrostruktura ZA27 legure, njene fizičke, hemijske i mehaničke karakteristike, kao i tehnološka svojstva.

## 1.1 HEMIJSKI SASTAV I STRUKTURA ZA27 LEGURE

Hemijski sastav ZA27 legure prikazan je u tabeli 1.1.

Tabela 1.1 Hemijski sastav ZA27 legure [14]

Legirajući elementi	Al	Cu	Mg	Zn
(mas.%)	25,0–28,0	2,0–2,5	0,01–0,02	ostatak
Nečistoće	Fe	Pb	Cd	Sn
(mas.%)	0,1	0,006	0,006	0,003

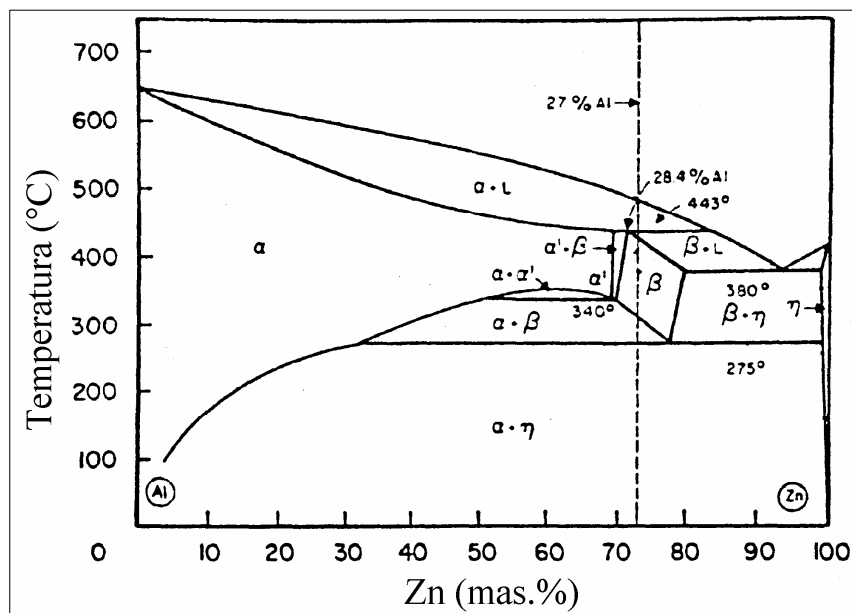
Kao što se vidi iz tabele 1.1, osnovni legirajući elementi u ZA27 leguri su aluminijum, bakar i magnezijum. Prisustvo aluminijuma povoljno utiče na čvrstoću, a povećava i tečljivost rastopa legure [3]. Dodatak malih količina magnezijuma ima pozitivan uticaj na otpornost prema koroziji i na povećanje čvrstoće ZA27 legure [3]. Ako je sadržaj Mg u leguri veći od 0,01 mas.%, to ne utiče značajno na njenu čvrstoću [3]. Prisustvo bakra se povoljno odražava na tvrdoću legure, zateznu čvrstoću i otpornost legure prema puzanju. Legura, koja je korišćena u ovom radu kao polazna osnova za dobijanje kompozita, sadrži nešto manje bakra nego što je navedeno u standardu [14], ali dovoljno da se održi visok nivo mehaničkih karakteristika.

Dozvoljen sadržaj nečistoća kao što su Fe, Pb, Cd i Sn, koje negativno utiču na kvalitet odlivaka od ZA27 legure, propisan je standardom [14]. Nemetalni uključci u leguri takođe nepovoljno utiču na otpornost prema koroziji, kvalitet mašinske obrade, izgled polirane površine i td. Poznato je da komercijalni metalni materijali nisu potpuno

čisti metali ili čiste binarne ili ternerne legure, jer uvek sadrže nečistoće koje mogu nepovoljno da utiču na osobine materijala. Međutim, sve dok taj uticaj nije izrazito negativan, prisustvo nečistoća u materijalu se toleriše, jer bi njihovo potpuno uklanjanje bilo neekonomično. Neke od nečistoća prisutne su u obliku čvrstog rastvora, dok druge egzistiraju kao uključci i ne mogu se ukloniti termičkom obradom. Mada nečistoće imaju zanemarljiv uticaj na mehaničke karakteristike, one mogu značajno da utiču na koroziono ponašanje metalnih materijala [50].

### 1.1.1 Struktura ZA27 legure u livenom i termički obrađenom stanju

Struktura i morfološke karakteristike livene ZA27 legure u realnim uslovima očvršćavanja zavise od načina livenja tj. od brzine hlađenja. Ako se legura posle livenja termički obrađuje, njena struktura i morfološke osobine zavise od režima termičke obrade. Očvršćavanje ZA27 legure može se pratiti na ravnotežnom dijagramu stanja cink–aluminijum (slika 1.1) [2].



Sl. 1.1 Ravnotežni dijagram stanja cink–aluminijum [2].

Veliki doprinos proučavanju struktura legura cink–aluminijum dao je Marfi sa saradnicima [10-13]. Detaljna ispitivanja strukture sistema legura Zn–Al–Cu omogućila su bolje razumevanje faznih transformacija tokom očvršćavanja i termičke obrade ovih legura.

U strukturi ZA27 legure prisutno je više faza. Na prikazanom dijagramu (slika 1.1) mogu se uočiti intervali u kojima su prisutne pojedine faze. Neke faze stabilne su samo na višim temperaturama, pa se prilikom hlađenja transformišu u faze koje su stabilne na nižim temperaturama. Na sobnoj temperaturi struktura legure sastoji se uglavnom od  $\alpha$  faze bogate aluminijumom (površinski centrirana kubna rešetka, u daljem tekstu pov.c.k.),  $\eta$  faze bogate cinkom (heksagonalno gusto pakovanje, u daljem tekstu h.g.p.) i metastabilne  $\varepsilon$  faze, tj. jedinjenja  $\text{CuZn}_4$ . Ovo jedinjenje nastaje usled dodavanja 0,85 do 3 mas.% bakra u leguru. Veći deo bakra još u rastopu reaguje sa cinkom stvarajući metastabilnu  $\varepsilon$  fazu. Zapreminski udeo ove faze u strukturi ZA27 legure je znatno manji u odnosu na udeo  $\alpha$  i  $\eta$  faze. U uslovima veoma sporog hlađenja (tzv. "izotermsko" hlađenje), kod masivnih odlivaka i termički obrađenih uzoraka, moguća je pojava stabilne  $T'$  faze, tj. jedinjenja sastava  $\text{Al}_4\text{Cu}_3\text{Zn}$ .

Poznavanje faznih transformacija i strukture značajno je za praktičnu primenu ZA27 legure. Ova legura u temperaturnom intervalu od 443 do 275 °C ima jednofaznu  $\beta$  oblast, pa se pogodnom termičkom obradom mogu vršiti modifikacije strukture, što znači da se tako može uticati na mehaničke karakteristike i druga svojstva ove legure.

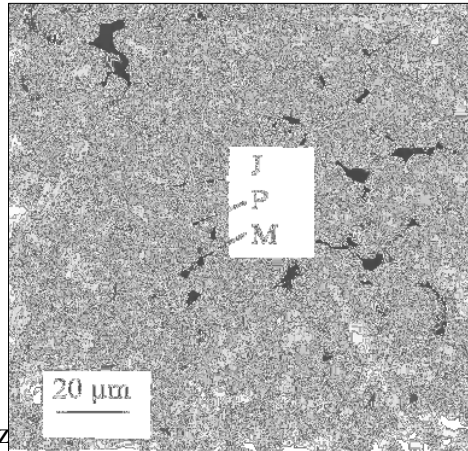
Najznačajnije faze u strukturi ZA27 legure predstavljene su u tabeli 2.

Tabela 1.2 Faze u strukturi ZA27 legure [2]

Faza	Tip kristalne rešetke
$\alpha$	pov.c.k. (bogata Al)
$\beta$	pov.c.k. (bogata Zn)
$\eta$	h.g.p. (bogata Zn)
$\varepsilon$ ( $\text{CuZn}_4$ )	h.g.p.
$T'$ ( $\text{Al}_4\text{Cu}_3\text{Zn}$ )	romboedarska

Prema dijagramu stanja na slici 1.1 [2] ZA27 legura počinje da očvršćava na oko 490 °C izdvajanjem čestica (dendrita)  $\alpha$  faze iz rastopa ( $L$ ). Na temperaturi od 443 °C odigrava se peritektička reakcija  $L+\alpha\rightarrow\beta$ , odnosno stvara se jednofazna  $\beta$  oblast koja je stabilna do 275 °C, tj. sve do eutektoidne temperature. Na eutektoidnoj temperaturi (275 °C)  $\beta$  faza se razlaže, tj.  $\beta\rightarrow\alpha+\eta$ . U uslovima veoma sporog hlađenja stvorila bi se dvofazna smeša  $\alpha+\eta$ , ali u realnim uslovima očvršćavanja struktura livene ZA27 legure je tipična dendritna. Peritektička reakcija ne odigrava se do kraja, odnosno samo deo  $\alpha$  dendrita reaguje sa rastopom stvarajući  $\beta$  fazu po obodima dendritnih grana. Na eutektoidnoj

temperaturi tako obrazovana  $\beta$  faza se razlaže, tj.  $\beta \rightarrow \alpha + \eta$ . Na taj način stvaraju se složeni dendriti koji se sastoje od jezgra ( $\alpha$  faza) i periferije, koju čini smeša faza  $\alpha + \eta$  (nastala kao rezultat razlaganja  $\beta$  faze). Prostor između dendrita popunjen je  $\eta$  fazom koja sadrži preko 90 mas.% cinka.



Sl. 1.2 Mikrostruktura livene ZA27 legure [8].

J – jezgro dendrita ( $\alpha$  faza)

P – periferija dendrita (smeša  $\alpha + \eta$  faza)

M – međudendritni prostor ( $\eta$  faza)

□

Iz livenu ZA27 leguru prikazan je na slici 1.2 [8].

Opšte je poznato da promene u strukturi utiču na mehanička svojstva legure. U slučaju ZA27 legure, na promene u strukturi može se uticati mikrolegiranjem sa elementima kao što su Ti, B, Mo, V, Ta i Zr [51], kao i legiranjem sa elementima iz grupe retkih zemalja (Nd, La, Ce) [52, 53]. Primena klasičnog ili elektromagnetskog mešanja, kao i primena mehaničkih ili ultrazvučnih vibracija takođe dovodi do promena u strukturi, odnosno do transformacije dendrita u tzv. "rozete", što se veoma povoljno odražava na mehaničke karakteristike legure.

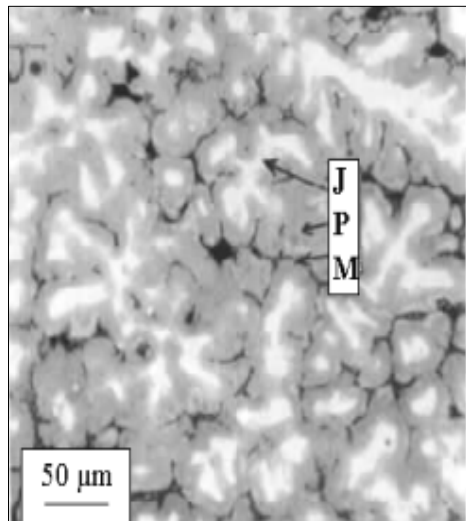
Termička obrada legure dovodi do promena u strukturi, koje utiču na mehanička i druga svojstva ZA27 legure. Standard [14] ne propisuje režim termičke obrade odlivaka od ZA27 legure, pa se termička obrada izvodi različitim postupcima. Najčešće se primenjuju:

- **Homogenizaciono žarenje**, sa ciljem da se razbije dendritna struktura legure putem difuzije. Naknadnim sporim hlađenjem iz oblasti iznad eutektoidne temperature ( $\beta$  oblast) izdvaja se neravnotežni talog bogat aluminijumom, s obzirom da je rastvorljivost aluminijum u cinku veoma mala na sobnoj temperaturi. Tokom daljeg hlađenja dolazi do promene morfologije taloga u finu perlitnu strukturu. Na ovaj način dobija se legura sa poboljšanom duktilnošću [3].
- **T4 režim**: Rastvarajuće žarenje (zagrevanje u oblasti  $\beta$  faze, tj. u temperaturnom intervalu od 320 do 370° C) i kaljenje u vodi. Na taj način izvrši se usitnjavanje

strukture (pre svega oblasti smeše faza  $\alpha+\eta$ ) i stvori presićeno, metastabilno, opšte stanje strukture. Time se postiže poboljšana, trajna duktilnost legure.

- **T6 režim:** Prva faza ovog režima termičke obrade identična je T4 režimu. U drugoj fazi, posle kaljenja, vrši se veštačko starenje, sa ciljem da se izdvajanjem taloga iz presićenih faza poveća tvrdoća legure. Starenje odlivaka ZA27 legure vrši se na temperaturama od 95 do 150 °C [10-13, 16].

Rezultati ranijih istraživanja [15, 54] pokazali su da primena rastvarajućeg žarenja (3 časa na 370 °C), a zatim kaljenje u vodi (bez naknadnog starenja), izuzetno povoljno utiče na duktilnost ZA27 legure (duktilnost se poveća za oko 3 puta u odnosu na liveno stanje). Na slici 1.3 prikazana je struktura ZA27 legure [8] koja je termički obrađena na opisan način. U poređenju sa livenom strukturom (slika 1.2), u termički obrađenoj strukturi povećan je udeo smeše faza  $\alpha+\eta$  na račun udela  $\alpha$  faze (jezgra dendrita).



Sl. 1.3 Mikrostruktura livene ZA27 legura posle termičke obrade (T4 režim) [8].

J – jezgro dendrita ( $\alpha$  faza)

P – periferija dendrita (smeša faza  $\alpha+\eta$ )

M – međudendritni prostor ( $\eta$  faza)

Prirodno starenje (na 20 °C) ne utiče na promenu čvrstoće, niti na promenu dimenzija odlivaka od ZA27 legure, što ukazuje na strukturnu i dimenzionu stabilnost legure u navedenim uslovima [2, 3].

U livenim strukturama ZA27 legure javlja se metastabilna  $\epsilon$  faza, još u rastopu (veći deo), dok manji deo nastaje faznom transformacijom  $\beta$  faze, tj.  $\beta \rightarrow \alpha+\eta+\epsilon$  [13, 55]. U uslovima izoternskog hlađenja, kao i pri naknadnoj termičkoj obradi, tj. pri dužem žarenju, dolazi do reakcije  $\alpha+\epsilon \rightarrow T'+\eta$  [12]. Obrazovana  $T'$  faza negativno utiče na duktilnost ZA27 legure. U uslovima realnog livenja ne dolazi do obrazovanja  $T'$  faze u strukturi [13].

## 1.2 SVOJSTVA ZA27 LEGURE

### 1.2.1 Fizičke i mehaničke karakteristike ZA27 legure

ZA27 legura poseduje niz dobrih fizičkih i mehaničkih karakteristika. U tabeli 1.3 prikazane su najznačajnije fizičke karakteristike ZA27 legure, na sobnoj temperaturi, dok su u tabeli 1.4 prikazane mehaničke karakteristike legure.

Tabela 1.3 Fizičke karakteristike ZA27 legure na 20 °C [14]

Gustina (g cm <sup>-3</sup> )	Oblast topljenja (°C)	Električna provodljivost (% IACS)	Toplotna provodljivost (W m <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup> )	Koeficijent toplotnog širenja (μm K <sup>-1</sup> )
5	377–484	30	126	26

ZA27 legura ima najmanju gustinu od svih Zn–Al legura (sadrži najviše Al), pa se njenom primenom može ostvariti značajno smanjenje ukupne težine konstrukcija (do 40 % u odnosu na železne materijale, 50 do 60 % ako zamenjuje proizvode od bronzе).

Temperatura topljenja ZA27 legure je znatno niža od temperature topljenja aluminijuma (660 °C) i aluminijumske bronzе, što predstavlja prednost pri dobijanju proizvoda od ove legure, zbog ušteda u energiji. Međutim, to se odražava na gubitak tvrdoće i čvrstoće ZA27 legure već na umereno povišenim temperaturama.

Legura poseduje dobru električnu i toplotnu provodljivost, pa se primenjuje u različitim sistemima za hlađenje.

Vrednosti mehaničkih karakteristika koje su date u tabeli 1.4 odnose se na odlivke od ZA27 legure koji su dobijeni livenjem u kokilu [14]. ZA27 legura poseduje najveću zateznu čvrstoću među svim ne-železnim materijalima, koja se može porediti sa zateznom čvrstoćom livenog gvožđa, dok je vrednost granice tečenja više nego dvostruko veća od vrednosti granice tečenja za aluminijunsku leguru A380.

Tabela 1.4 Mehaničke karakteristike ZA27 legure na 20 °C [14]

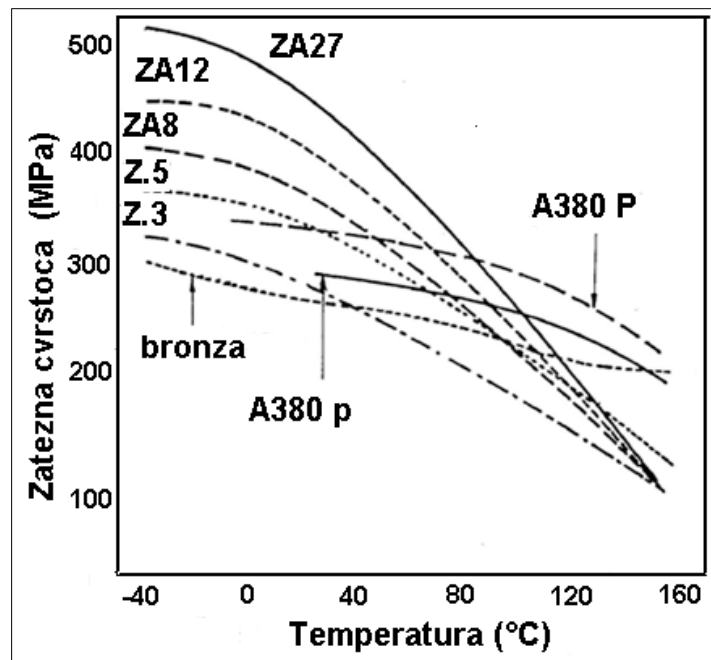
Zatezna čvrstoća (MPa)	Izduženje (mm) (%)	A (50	Tvrdoća Brinelu HBS 500-10-30	po	Modul elastičnosti (GPa)	Granica tečenja (MPa)
425	2,5		120		78	370

ZA27 legura odlikuje se većom tvrdoćom i većim modulom elastičnosti nego legure aluminijuma, što zajedno sa visokom čvrstoćom obezbeđuje visoku otpornost ZA27 legure prema abraziji i habanju.

### 1.2.1.1 Uticaj temperature na mehaničke karakteristike ZA27 legure

Relativno niska temperatura topljenja (493 °C) ZA27 legure predstavlja njenu prednost, jer su zbog manjeg utroška energije potrebne za topljenje i livenje, kao i zbog dužeg trajanja kalupa, proizvodni troškovi manji. Međutim, zbog niske temperature topljenja, već na umereno povišenim temperaturama dolazi do pogoršanja mehaničkih karakteristika legure, odnosno do smanjenja tvrdoće i čvrstoće i velikog porasta izduženja [3]. Ako je legura izložena dejstvu naprezanja na povišenim temperaturama u dužem vremenskom periodu, može doći do plastične deformacije ili puzanja.

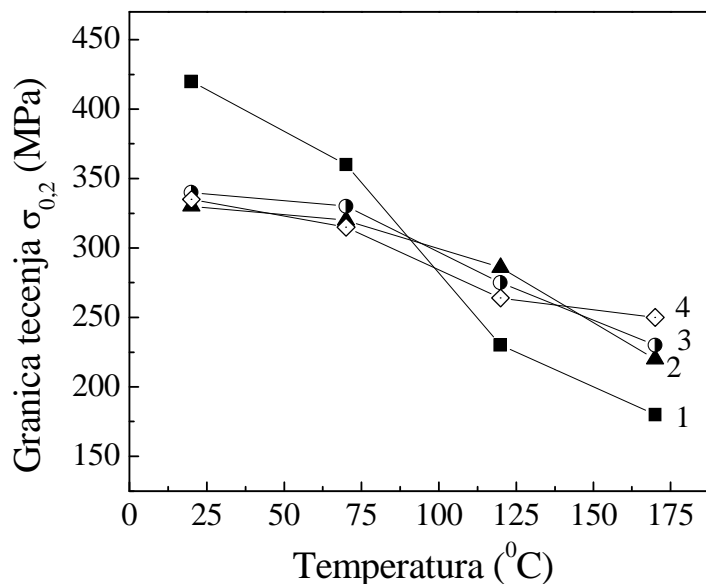
Na dijagramu na slici 1.4 prikazane su vrednosti zatezne čvrstoće u zavisnosti od temperature, za cink–aluminijum legure (ZAMAK 5, ZAMAK 3, ZA8, ZA12, ZA27) bronzu i aluminijumsku leguru A380. Na sobnoj temperaturi ZA27 legura poseduje najveću zateznu čvrstoću. Sa porastom temperature dolazi do naglog pada vrednosti zatezne čvrstoće ZA27 legure (kao i drugih legura cinka), dok bronza i aluminijumske legure zadržavaju vrednost zatezne čvrstoće blisku vrednosti na sobnoj temperaturi.



Sl. 1.4 Uticaj temperature na zateznu čvrstoću legura [5].

Jedan od načina da se umanju pogoršanje mehaničkih karakteristika ZA27 legure na povišenim temperaturama jeste izrada kompozita sa osnovom od ove legure.

Nedavno su objavljeni rezultati naših ispitivanja uticaja temperature na mehaničke karakteristike kompozita sa osnovom od Zn25Al3Cu legure [27]. Ova legura je po hemijskom sastavi i strukturi veoma slična ZA27 leguri. Kompoziti su dobijeni kompokasting postupkom, odnosno infiltracijom krupnih Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> čestica (250 μm) u metalnu osnovu u poluočvrsлом stanju. Određivanje granice tečenja, pri ispitivanju pritiskivanjem, izvršeno je na uzorcima matične legure i dobijenih kompozita, u oblasti temperatura od 70 °C do 170 °C [27]. Rezultati ispitivanja prikazani su na slici 1.5. U navedenoj temperaturnoj oblasti, vrednost granice tečenja opada kod svih ispitivanih materijala. Međutim, brzina kojom se odvija ovo smanjenje veoma je različita. Nagli pad vrednosti granice tečenja uočava se kod matične legure već iznad 70 °C, dok svi kompozitni materijali zadržavaju relativno visoke vrednosti granice tečenja u čitavom temperaturnom opsegu ispitivanja (70 °C do 170 °C) [27].



Sl.1.5 Uticaj temperature na vrednost granice tečenja pri ispitivanju pritiskivanjem [27].

- 1 – Zn25Al3Cu livena, 2 – Zn25Al3Cu/3% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 3 – Zn25Al3Cu/8% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>,  
4 – Zn25Al3Cu/16% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.



Prikazani rezultati [27] dobijeni su za kompozite sa krupnim ojačavajućim česticama (250  $\mu\text{m}$ ). U slučaju kompozita sa infiltriranim česticama veličine 40  $\mu\text{m}$  (kao u ovom radu) mogle bi se očekivati još bolje mehaničke karakteristike kompozita na povišenim temperaturama.

### **1.2.2 Tehnološka svojstva ZA27 legure**

Pored napred opisanih fizičkih i mehaničkih karakteristika, ZA27 legura odlikuje se i dobrim tehnološkim svojstvima, kao što su odlična livkost, laka mašinska obrada, dobre prigušne karakteristike, mogućnost primene različitih postupaka površinske zaštite na odlivcima i td. ZA27 legura se veoma lako mašinski obrađuje, uz minimalno trošenje alata, pri čemu se dobijaju predmeti sa čistim i glatkim površinama [3]. ZA27 legura je nemagnetična, što je čini pogodnom za upotrebu u elektronskim uređajima, a poseduje i visok prigušni kapacitet (veći od kapaciteta livenog gvožđa), pa se zbog dobre apsorpcije vibracija široko primenjuje za izradu raznih kućišta.

Za dobijanje odlivaka od ZA27 legure i izradu širokog spektra različitih proizvoda primenjuju se skoro sve poznate tehnologije livenja: livenje u peščane i metalne kalupe (kokile), centrifugalno livenje, livenje pod pritiskom, kontinualno livenje [1, 2, 5, 56-60]. Duktilnost dobijenih odlivaka može se značajno poboljšati odgovarajućom termičkom obradom. Poznato je, međutim, da se promene u strukturi, koje su izazvane termičkom obradom, odražavaju na koroziono ponašanje legure [50].

Predmeti od ZA27 legure poseduju dobru otpornost prema koroziji u atmosferskim uslovima. U cilju zaštite od korozije u agresivnijim korozionim sredinama (morska voda) na odlivke od ZA27 legure mogu se naneti elektrolitičke prevlake, ili se zaštita može ostvariti hromatizacijom, fosfatiranjem, bojenjem, lakiranjem i td.

U novije vreme, ZA27 legura korišćena je kao matrica za dobijanje kompozita. Infiltracija različitih keramičkih materijala ( $\text{SiC}$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{ZrO}_2$ ), grafita, staklenih vlakana, u metalnu osnovu, vršena je sa ciljem da se dobiju kompozitni materijali koji zadržavaju dobre mehaničke karakteristike na povišenim temperaturama [5, 30, 32-35], kao i kompoziti sa boljim tribološkim svojstvima u odnosu na matričnu leguru.

ZA27 legura je prihvatljiva i sa ekološkog stanovišta, jer prema EU zakonodavstvu nije klasifikovana kao opasan materijal.

### 1.2.3 Otpornost ZA27 legure prema habanju i koroziji

ZA27 legura odlikuje se visokom otpornošću prema habanju i dobrom otpornošću prema koroziji u mnogim prirodnim sredinama.

Visoka otpornost prema habanju posledica je visoke tvrdoće ZA27 legure i prirodne sposobnosti podmazivanja. Zahvaljujući tome, klizni ležajevi od ZA27 legure sve više se primenjuju kao direktna zamena za ležajeve od bronz, posebno kada se radi o ležajevima većih dimenzija. Najbolje ležajne karakteristike ZA27 legure dolaze do izražaja kod primene u uslovima visokih opterećenja i malih brzina klizanja, uz podmazivanje.

Nedavno su ispitivana tribološka svojstva domaćih cink–aluminijum legura [20] da bi se ustanovio njihov tribološki potencijal. Osnovni motiv takvih ispitivanja je ekonomski, jer su pomenute legure znatno jeftinije od bronz, koje se tradicionalno primenjuju u svojstvu materijala za ležajeve. Ustanovljeno je da ZA12 i ZA27 legura predstavljaju respektivne tribološke materijale za uslove graničnog podmazivanja koji su karakteristični za visoka opterećenja i male brzine klizanja. ZA27 legura pokazuje veću otpornost prema trenju i habanju nego legura ZA12. Dobra nosivost i otpornost prema habanju omogućili su primenu navedenih legura u različitim tribomehaničkim sistemima u električnim centralama (klizajući radijalni ležajevi), u motorima električnih lokomotiva i rudarskim tribomehaničkim sistemima.

Poznavanje otpornosti prema koroziji predstavlja značajnu karakteristiku, neophodnu za izbor adekvatnog materijala za primenu u određenim uslovima. Kao što je ranije navedeno, ZA27 legura se odlikuje dobrom otpornošću prema koroziji u različitim sredinama, a posebno u prirodnim atmosferama [36-38]. Pri izlaganju atmosferskim uticajima na površini legure se obrazuju slojevi produkata korozije, koji deluju kao barijera koja usporava ili sprečava dalje odvijanje procesa korozije. Tako, na primer, brzina korozije ZA27 legure u uslovima primorske klime iznosi 1,0 do 10,0  $\mu\text{m god}^{-1}$  [36]. Legura poseduje veću otpornost prema koroziji nego čist cink, pa se sa stanovišta otpornosti prema koroziji, može upotrebiti umesto cinka ili čelika zaštićenog prevlakom cinka.

Legura je takođe otporna prema koroziji u prirodnim vodama i u mnogim vodenim rastvorima (u određenoj oblasti  $pH$ ), kao i u raznim organskim hemikalijama. Ponašanje ZA27 legure u različitim korozionim sredinama detaljnije je prikazano u trećem poglavlju ovog rada.

### 1.3 PRIMENA ZA27 LEGURE

S obzirom na do sada izložene fizičke, hemijske i mehaničke karakteristike i tehnološka svojstva, kao i na visoku otpornost prema habanju i koroziji, ZA27 legura je našla široku primenu u raznim granama industrije, u vidu proizvoda različitih oblika, dimenzija i namene.

Odlivci od ZA27 legure, dobijeni livenjem pod pritiskom ili gravitacionim livenjem, primenjuju se u automobilskim motorima i pogonskim mehanizmima, za izradu mašinskih alata, presa, pumpi, uređaja za domaćinstvo, poljoprivrednih mašina, u hemijskoj, tekstilnoj i građevinskoj industriji, na železnici, u rafinerijama i td. Pored toga, proizvodi od ZA27 legure našli su svoju primenu u električnim centralama, termoelektranama, topionicama.

U našoj zemlji ZA27 legura proizvodi se u livnici RAR<sup>®</sup>, Batajnica, i plasira na tržištu pod nazivom "srpska bronza", jer su sve komponente za dobijanje legure domaćeg porekla. Na domaćem tržištu ova legura se široko primenjuje kao zamena za klasične bronzе (CuSn10, CuSn14, CuSn10Pb10 i td.), naročito za izradu kliznih ležajeva, zupčanika, kliznih letvi, pužnih točkova i slično, kada se zahtevaju dobra tribološka svojstva. Klizni ležajevi od ZA27 legure primenjuju se u brodogradnji (na kormilu broda), u železničkom transportu (za lokomotive), rudarstvu (za drobilice, bagere, mlinove, pumpe, bušilice), poljoprivredi, industriji gume i td.

Neki proizvodi od ZA27 legure prikazani su na slici 1.6.



Sl. 1.6 Proizvodi od ZA27 legure [61].

## 2 KOMPOZITI SA METALNOM OSNOVOM

Kompozitni materijal predstavlja spoj dva ili više materijala sa različitim karakteristikama, koji ima drugačija svojstva u odnosu na sastavne komponente. Cilj proizvodnje kompozita je, najčešće, da se dobije materijal sa boljim mehaničkim svojstvima u odnosu na svojstva polaznih komponenata, ali cilj mogu biti i kompoziti koji imaju veću otpornost prema habanju, koroziji, visokim temperaturama i td.

Prvi kompozitni materijali nastali su pre više hiljada godina u oblasti građevinarstva (razne vrste opeka, beton), dok su prvi savremeni kompoziti sa staklenim vlaknima proizvedeni kasnih četrdesetih godina prošlog veka. Proizvodnja kompozitnih materijala je u neprekidnoj ekspanziji počev od 70-tih godina prošlog veka, a očekuje se da sredinom 21-og veka ova proizvodnja dostigne maksimum. Kompoziti se primenjuju u avionskoj, automobilskoj i elektronskoj industriji, medicini, građevinarstvu i td.

Struktura kompozita sa metalnom osnovom je heterogena i čine je metalna matrica (legura) i dispergovana faza. Dispergovana faza, u vidu čestica ili vlakana, daje jačinu i tvrdoću kompozitu, dok kontinualna matrica okružuje i drži zajedno inkorporirana vlakna ili čestice. Svojstva kompozita zavise od svojstava konstitutivnih faza, njihovih relativnih udela i od geometrijskih parametara dispergovane faze (oblik, veličina, raspodela i orijentacija ojačivača). Pogodnim izborom metalne osnove, dispergovane faze i postupka proizvodnje mogu se dobiti kompoziti sa željenim svojstvima [62].

Kompoziti sa metalnom osnovom mogu biti kontinualno ili diskontinualno ojačani. Kontinualno ojačani kompoziti sadrže vlakna ojačavajuće faze, a diskontinualno ojačani čestice ili viskere. Elementi koji čine ojačavajuću fazu mogu biti ravnomerno raspoređeni u matrici (homogeni tip kompozita) ili mogu biti orijentisani u određenom pravcu. Pri tome, između strukturnih elemenata kompozita uvek postoji granični region. To može biti "interfejs" (interface), odnosno granična površina koju zajednički formiraju konstitutivni elementi kompozita, ili dodirni region čini faza koja je posebno dodata (međufaza) [62].

Za infiltraciju u metalnu osnovu koriste se metali (volfram, kobalt), nemetali (ugljenik, grafit, bor) ili keramičke čestice (silicijum-karbid, aluminijum-oksidi, bor-nitrid, volfram-karbid, titan-karbid, bor-karbid i td.). Mehanička svojstva diskontinualno ojačanih kompozita sa metalnom osnovom uslovljena su u velikoj meri svojstvima

matrične legure, jer čvrstoća kompozita ne zavisi samo od prenosa opterećenja sa matrice na ojačanje, već i od gustine dislokacija, kinetike ojačavanja i td.

Izbor postupka za proizvodnju kompozita zavisi od mehaničkih i hemijskih karakteristika osnove i ojačivača, kao i od oblika, veličine i raspodele ojačavajuće faze. Veliki broj različitih kompozitnih materijala sa metalnom osnovom može se dobiti primenom tehnologija metalurgije praha [28, 29]. Dobijeni kompoziti su dobrog kvaliteta, ali visoka cena proizvodnje ograničava primenu ovih tehnologija. Kvalitetni kompozitni materijali sa metalnom osnovom mogu se dobiti i postupcima livenja, uz znatno niže troškove proizvodnje. Ovi postupci su pogodni za masovnu proizvodnju odlivaka složenih oblika, kakvi se zahtevaju npr. u automobilskoj industriji [63].

Granična površina između matrice i ojačanja ima najveći uticaj na svojstva kompozita sa metalnom osnovom. Dobro vezivanje keramičke faze i rastopa legure koja čini osnovu kompozita je neophodno da bi se postupcima livenja dobili kvalitetni kompozitni materijali. Ovo se obično postiže mešanjem keramičkih disperzoida u rastopu legure ili infiltracijom pod pritiskom rastopa legure u prethodno pripremljenu keramičku fazu. Prilikom mešanja rastopa legure sa infiltriranim keramičkim česticama, dinamika kretanja čestica određuje raspored (raspodelu) čestica u rastopu. Infiltrirane čestice plutaju u rastopu koji očvršćava, sve dok ne budu "zarobljene" fazama koje kristališu u strukturi koja očvršćava [28].

Raspodela čestica ojačivača zavisi od velikog broja parametara kao što su: brzina hlađenja, viskozitet rastopa koji očvršćava, oblik, veličina i zapreminski udeo čestica ojačivača, specifična težina čestica i rastopa, toplotne osobine čestica i matrične legure, hemija i morfologija faza koje kristališu i njihova interakcija sa česticama, nukleacija primarnih faza na keramičkim česticama, zarobljavanje i potiskivanje čestica, obrazovanje nakupina čestica, prisustvo spoljašnjih sila u toku očvršćavanja i td. [64].

Livenje kompozitne smeše može se izvršiti konvencionalnim livačkim tehnikama kao što su gravitaciono livenje, livenje pod pritiskom i centrifugalno livenje, ili novijim tehnikama kao što je npr. livenje gječenjem. Izbor tehnike livenja i konfiguracija kalupa su od izuzetne važnosti za kvalitet livenih kompozita.

Primena kompozitnih materijala sa metalnom osnovom zavisi od njihovih fizičkih i mehaničkih svojstava, pre svega od svojstava metalne matrice. Mehanička svojstva matrice zavise od mikrostrukture (veličina zrna, raspodela faza, udeo druge faze), tipa kristalne strukture (raspored atoma) i hemijskog sastava (sadržaj legirajućih elemenata, nivo nečistoća). Za merenje mehaničkih svojstava kompozita sa metalnom osnovom

primenjuju se iste metode koje se koriste za merenje mehaničkih svojstava monolitnih metalnih materijala. Određuje se modul elastičnosti, zatezna čvrstoća, granica tečenja, tvrdoća, otpornost prema zamoru, žilavost loma [62]. Od primene kompozitnog materijala zavisi vrsta ispitivanja. Merenje tvrdoće i određivanje granice tečenja pri ispitivanju pritiskivanjem obično se vrši na legurama za izradu ležajeva i materijalima koji poseduju značajan tribološki potencijal, kao što su ZA27 legura i čestični ZA27/SiC kompoziti. Ponašanje monolitnih metalnih materijala pri ispitivanju pritiskivanjem identično je ponašanju pri ispitivanju zatezanjem, u pogledu elastične i plastične deformacije. Kod kompozita, međutim, postoje značajne razlike u ponašanju pri ispitivanju pritiskivanjem i zatezanjem [62].

Otpornost prema koroziji i otpornost prema habanju nisu karakteristike materijala (kompozita), već predstavljaju odziv sistema koji zavisi od svojstava materijala i svojstava korozivne sredine, odnosno od uslova habanja.

## 2.1 DISKONTINUALNO OJAČANI KOMPOZITI SA METALNOM OSNOVOM

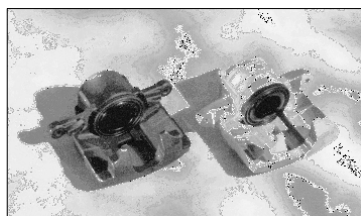
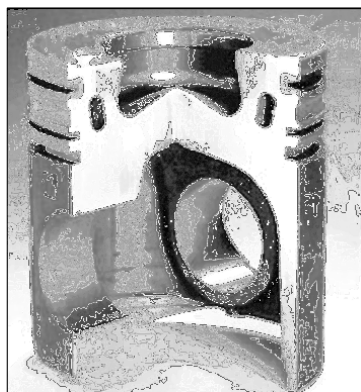
Diskontinualno ojačani kompoziti sa metalnom osnovom se danas široko primenjuju u automobilskoj i avio industriji, industriji naoružanja i drugim granama industrije. Ovi kompoziti poseduju čitav niz atraktivnih mehaničkih i fizičkih svojstava, koje su direktna posledica interakcije metalne matrice i čestičnog ojačanja [62]. Na slici 2.1 prikazani su neki primeri primene čestično ojačanih kompozita sa metalnom osnovom.

### Sl. 2.1 **Primena čestično ojačanih kompozita sa metalnom osnovom.**

a) avionska industrija, b) automobilska industrija, c) železnički transport.



a) Borbeni avion Boeing F-18: kućište pokretačkog klipa; Al 2009 + 15% SiC (T4).  
Karakteristike: smanjena težina, mali koeficijent toplotnog širenja; zamena za Al-bronzu.



b) Folksvagen, Tojota, Ford, Lotus: klipovi motora, kočioni diskovi i doboši, kočione čeljusti; Al-Si +20-30% SiC. Karakteristike: smanjena težina, visoka otpornost prema habanju, dobra toplotna svojstva.



c) Električni voz ICE-2: kočioni diskovi; AlSi7Mg + 20 mas.% SiC. Karakteristike: smanjena težina, visoka otpornost prema habanju, odvođenje toplote, produžen vek trajanja.

Kao metalna osnova najčešće se koriste legure aluminijuma, magnezijuma i titana, nerđajući čelici, pri čemu legure aluminijuma imaju najširu primenu. U svojstvu ojačanja najviše se koriste tvrde keramičke čestice (SiC, B<sub>4</sub>C, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, TiC). Njihovom infiltracijom poboljšava se krutost, čvrstoća, otpornost prema habanju i zamoru, a smanjuje se težina i toplotno širenje kompozita sa metalnom osnovom.

Povećanje čvrstoće diskontinualno ojačanih kompozita sa metalnom osnovom posledica je razlike u toplotnom širenju keramičkog ojačanja i metalne matrice [65]. U toku izrade kompozita, matrica i ojačanje zagrevaju se do procesne temperature, dovode u termomehaničku ravnotežu, a zatim ostave da se hlade. Toplotno skupljanje metalne matrice u toku hlađenja je mnogo veće nego kod ojačanja, što dovodi do geometrijske neusklađenosti. Na graničnoj površini metal/keramička čestica ovaj geometrijski disparitet stvara naprezanja, koja utiču na povećanje gustine dislokacija u matrici, u okolini čestice [65]. Pri izboru metalne osnove kompozita i ojačanja treba voditi računa o kompatibilnosti odabranih materijala, da u toku izrade kompozita ne bi došlo do odvijanja nepoželjnih hemijskih reakcija na graničnoj površini osnova/ojačanje. Produkti reakcija mogu biti intermetalna jedinjenja, koja nepovoljno utiču na prenos opterećenja sa metalne matrice na ojačanje, kao i na otpornost kompozita prema koroziji. Produkti reakcije mogu da budu mesta na kojima se obrazuju prsline u dobijenom kompozitnom materijalu [62].

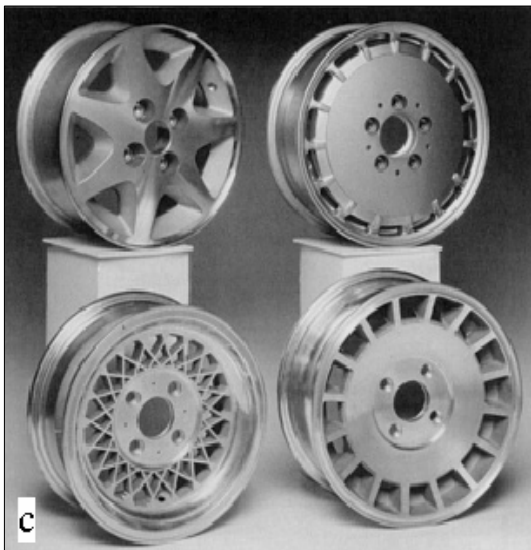
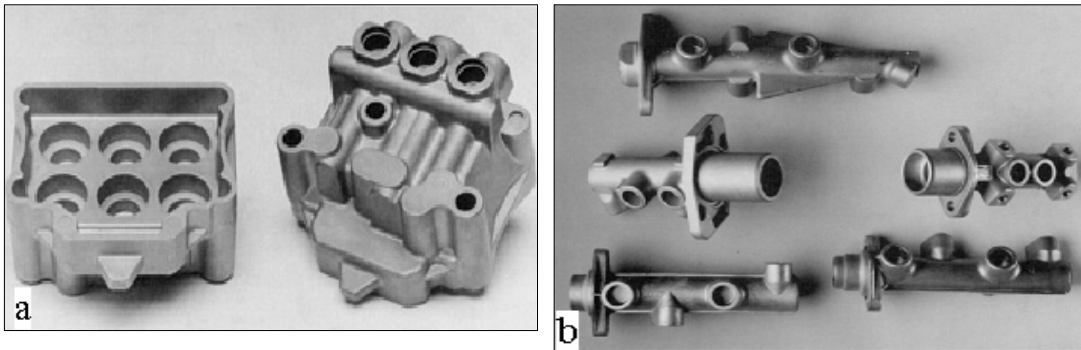
### **2.1.1 Dobijanje diskontinualno ojačanih kompozita sa metalnom osnovom postupcima prerade u poluočvrslom stanju**

Sve do nedavno, u komercijalnoj metaloprerađivačkoj industriji, metali i legure prerađivali su se u tečnom i čvrstom stanju, dok je prerada u poluočvrslom stanju bila nezatno zastupljena. Viskozitet poluočvrslih rastopa metala je veoma visok, pa se na ove rastope ne mogu primeniti klasični postupci livenja. Pored toga, većina komercijalnih legura očvršćava dendritno, pa primena postupaka prerade, kao što su npr. kovanje ili presovanje, na poluočvrslu (dendritni) rastop neke legure, dovodi do makrosegracija u vidu grupisanja dendrita po pojedinim segmentima proizvoda. Navedena pojava prouzrokuje nehomogenost strukture i pojavu naprezanja, što se negativno odražava na mehanička svojstva materijala.

Reološka istraživanja poluočvrslih rastopa raznih legura dovela su do razvoja novih procesa prerade metala, odnosno tehnologija prerade metala u poluočvrslom stanju. Ove tehnologije obuhvataju procese livenja poluočvrslih rastopa legura (reokasting postupci) i



postupke plastične prerade poluproizvoda koji su nastali obradom poluočvrstih rastopa legura (tikso ingoti) [25].



**Sl. 2.2 Neki proizvodi dobijeni preradom u poluočvrstom stanju.**  
a) ventil hidraulične kočnice,  
b) glavni kočioni cilindar,  
c) točkovi automobila.

Dobijanje kompozita sa metalnom osnovom u poluočvrstom stanju izvodi se na nižim temperaturama, u odnosu na postupke gde je metalna osnova u tečnom stanju, čime se ostvaruje ušteda u energiji i produženje radnog veka alata prilikom prerade kompozitnih masa.

Oblikovanje metala u poluočvrstom stanju zasniva se na radovima Flemingsa (Flemings) i saradnika 70-tih godina prošlog veka [25], koji su pokazali da za vreme očvršćavanja, pod uticajem spoljnih sila na poluočvrsti rastop legure, dolazi do

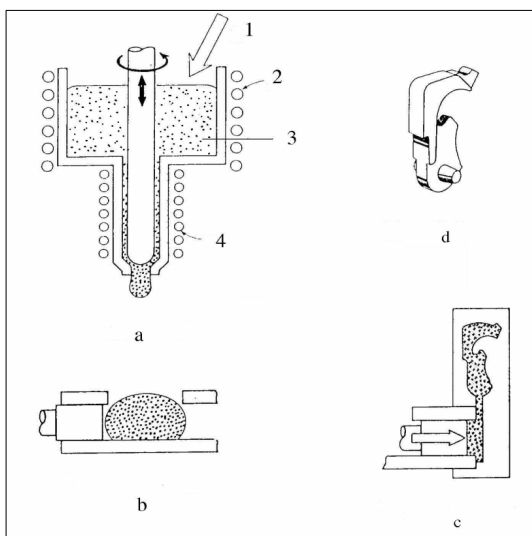
transformacija u strukturi. Poluočvrslu rastopi odlikuju se prividnim viskozitetom koji zavisi od brzine smicanja. Pri mehaničkom mešanju poluočvrstog rastopa neke legure, dendritna struktura trajno se transformiše u ne-dendritnu [21], odnosno legura pokazuje tiksotropno ponašanje. Pod tiksotropijom se podrazumeva pojava trajnog zadržavanja nove, transformisane strukture (koja je nastala pod dejstvom sila smicanja) i posle prestanka dejstva sila smicanja. Veličina i oblik transformisanih čestica zavise od brzine smicanja i brzine hlađenja poluočvrstog rastopa. Proces tokom koga dolazi do opisane promene u mikrostrukturi nazvan je reokasting postupkom (reo-livenje).

Pored reokasting postupka, razvijen je i tiksokasting postupak (tikso-livenje) za obradu metala u poluočvrstom stanju. Za razliku od reokasting postupka, gde se poluočvrste strukture stvaraju direktno iz tečnog stanja, kod tiksokasting postupka se polazi od ingota koji već poseduje nedendritnu strukturu. Ovaj ingot se ponovo zagreva do poluočvrstog stanja, neposredno pre ubrizgavanja u kalup.

### 2.1.1.1 Reokasting i tiksokasting postupak

#### *Reokasting postupak*

Kao što je napred navedeno, tokom reokasting postupka poluočvrslu dendritni rastop neke legure transformiše se u više ili manje ne-dendritnu dvofaznu smešu (čvrsto-tečno). Prividni viskozitet ove smeše može da se menja, što omogućava izlivanje smeše u određenu formu, pod pritiskom (u cilju dobijanja gotovih odlivaka), ili gravitaciono, u cilju dobijanja ne-dendritnih ingota. Ove ingote moguće je prerađivati postupcima plastične prerade kao što su ekstruzija, kovanje i valjanje [25]. Šematski prikaz reokastingpostupka dat je na slici 2.3.



**Sl. 2.3 Šematski prikaz reokasting postupka [25].**

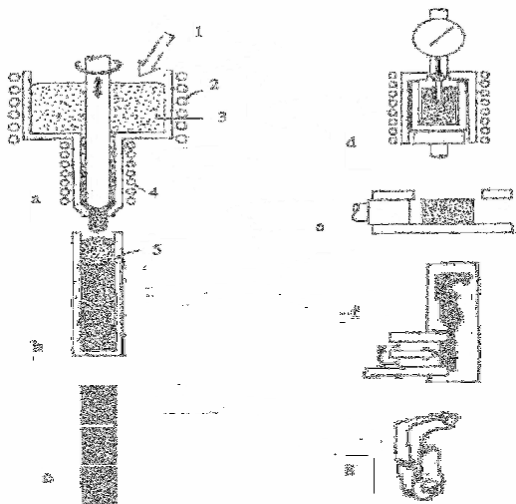
- (a) kontinuirani reokaster,
- (b) komora uređaja za livenje pod pritiskom,
- (c) ubrizgavanje poluočvrstog rastopa u alat,
- (d) odlivak. 1. ulaz rastopa, 2. grejač gornje

Pripremljen rastop legure uliva se u uređaj koji se naziva reokaster (a). Uređaj se sastoji iz dve komore. U prvu komoru, koja ima sopstveno zagrevanje, prihvata se rastop (3) i održava na nekoj temperaturi iznad likvidus temperature. Donja komora ima sistem za hlađenje, tako da se odnos čvrsto–tečno može menjati regulacijom temperature. Mešač u obliku valjka prolazi kroz obe komore, izazivajući smicajna naprezanja u donjoj komori, u kojoj se obrazuje poluočvrsti rastop. Primenom pogodne brzine mešanja moguće je postići željeni prividni viskozitet poluočvrstog rastopa, koji se potom izliva u komoru mašine za livenje pod pritiskom (b). Dalji postupak sličan je klasičnom livenju pod pritiskom, tj. aktivira se klip i poluočvrsti rastop ubrizgava u alat (c). Proces se završava dobijanjem gotovog odlivka (d).

Reokasting postupak je veoma pogodan za dobijanje kompozita sa metalnom osnovom, uz dodatak ojačivača u vidu čestica ili kratkih vlakana, zato što je moguće održavati optimalan viskozitet poluočvrstog rastopa tokom mešanja, uz istovremeno dodavanje čestica ojačivača [21, 66]. Ova varijanta reokasting postupka poznata je kao kompokasting.

#### *Tiksokasting postupak*

Druga varijanta reokasting postupka, koja se često naziva tiksokasting, primenjuje se za dobijanje poluproizvoda. Šematski prikaz tiksokasting postupka dat je na slici 2.4 [25]. Poluočvrsti rastop legure se reološki obrađuje u reokasteru (a) na isti način kao u prethodnom primeru, posle čega se izliva u kalup (b) i tako dobijaju ingoti (tikso-ingoti).



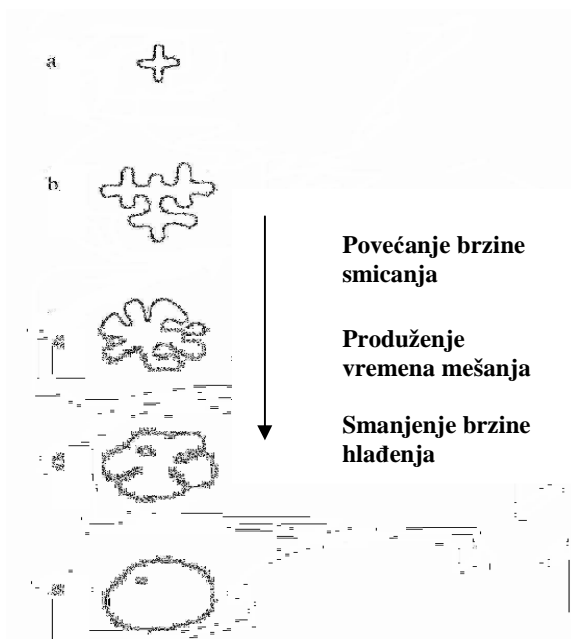
Slika 2.4 Šematski prikaz tiksokasting postupka [25].

(a) kontinuirani reokaster, (b) tikso-odlivak (ingot), (c) tikso-ingot isečen na manje delove, (d) dodatni uređaj za zagrevanje dela tikso-ingota, (e) komora uređaja za livenje pod pritiskom, (f) ubrizgavanje poluočvrstog rastopa u alat, (d) odlivak. 1. ulaz rastopa, 2. grejač gornje komore, 3. rastop, 4. grejač donje komore, 5. kalup.

Struktura dobijenih ingota je ne-dendritna i posledica je tiksotropskog ponašanja poluočvrstih smeša. Dobijeni tikso-ingoti mogu se dalje upotrebiti u procesima plastične prerade (kovanje, valjanje i td.). Ingoti većih dimenzija mogu se iseći na više manjih ingota (c) koji se zatim mogu upotrebiti na različite načine, na primer za livenje pod pritiskom.

Predviđanje strukture odlivaka dobijenih reokasting postupkom zasniva se na radovima Flemingsa i saradnika [21]. Poznato je da se u početnom stadijumu očvršćavanja (npr. pri ekvialsijalnom očvršćavanju) neke legure koja očvršćava dendritno stvaraju prvi, nepovezani elementi dendrita. Pri daljem hlađenju ove čestice narastaju po određenim kristalografskim pravcima i posle izvesnog vremena (u zavisnosti od brzine hlađenja) stvara se tzv. "mreža dendrita". Ova mreža se stvara na oko 18 mas.% čvrste faze u rastopu [21]. Tek kada udeo čvrste faze u rastopu postane veći od ove vrednosti, dolazi do transformacije dendrita usled dejstva sila smicanja [21].

Transformacija strukture tokom reokasting postupka može se, prema Flemingsu [21], šematski prikazati kao na slici 2.5. Na slici a prikazan je fragment dendrita, tj. početak dendritnog rasta. Pri spontanom procesu očvršćavanja došlo bi do narastanja dendrita (slika b). Međutim, pod dejstvom sila smicanja dolazi do interakcije između nakupina dendrita i kidanja pojedinih dendritnih grana, tako da se obrazuju nakupine deformisanih dendrita u obliku tzv. "primitivnih" rozeta, kao na slici c. Pri daljem dejstvu smicajnih sila formirane rozete (slika d) transformišu se u kružne ili eliptične čestice (slika e).



Slika 2.5 Šematski prikaz transformacije strukture tokom tiksokasting postupka [21].

(a) inicijalni fragment dendrita, (b) rast dendrita, (c) "primitivna" rozeta, (d) formirana rozeta, (e) završni izgled: kružna ili eliptična primarna čestica.

Prema prikazanom modelu, izgled primarnih čestica u očvrslom odlivku posle reokasting obrade zavisi od brzine smicanja, vremena mešanja i brzine hlađenja [21]. Pri povećanju brzine smicanja i produženju vremena mešanja, a uz smanjenje brzine hlađenja, oblik primarnih čestica se menja, od dendritnog u sferni oblik. Ovo ukazuje na mogućnost da se primenom određenih procesnih parametara dobije mikrostruktura sa primarnim česticama željenog oblika.

### ***2.1.1.2 Kompokasting postupak***

Kompokasting je jedan od postupaka koji se primenjuje za dobijanje kompozita sa metalnom osnovom. Čestice ili vlakna dispergovane faze dodaju se, uz mešanje, u metalnu osnovu koja se nalazi u poluočvrslom stanju. Prednost ovog postupka je što se čestice ojačivača ne moraju prethodno pripremati, tj. može se ostvariti sa česticama koje nisu kvašljive u rastopima metala. Kompozitni materijali koji su dobijeni kompokasting postupkom mogu se dalje prerađivati presovanjem, valjanjem i kovanjem [29, 67-70].

Reološka istraživanja pokazala su da se primenom određenih procesnih parametara (temperatura i brzina mešanja) može dobiti poluočvrsl rastop legure željenog viskoziteta [25, 70, 71]. Pri konstantnoj radnoj temperaturi i približno stalnom odnosu čvrste i tečne faze, usled uticaja smicajnih naprezanja proizvedenih mešanjem, dolazi do deformacije dendrita i promene njihovog oblika u eliptične ili kružne primarne agregate, kao i do ujednačavanja viskoziteta po celoj zapremini metalne osnove. Čestice ojačivača koje se dodaju u poluočvrsl rastop, raspoređuju se, usled mešanja, više ili manje homogeno u metalnoj osnovi. Pored toga, ove čestice stupaju u interakciju sa primarnim česticama čvrste faze metalne osnove (legure), koje nastaju u poluočvrslom rastopu tokom očvršćavanja (ispod likvidus temperature). Pod dejstvom sila smicanja, uz istovremenu interakciju sa primarnim česticama metalne osnove koje su statistički raspoređene u poluočvrslom rastopu, čestice ojačivača za vreme mešanja ne mogu da isplivaju na površinu. Po prestanku mešanja, prividni viskozitet poluočvrsl rastopa naglo raste i čestice ojačivača ostaju zarobljene u poluočvrslom rastopu [67]. Međutim, primenom opisanog postupka ne može se uvek postići ravnomerna raspodela ojačavajućih čestica, odnosno sprečiti njihova aglomeracija. Karni (Karni) i saradnici [35] su ovo prevazišli korišćenjem predlegura pri izradi kompozita.

Dodavanje čestica ojačivača tokom kompokasting postupka utiče na prividni viskozitet poluočvrste kompozitne smeše, tako što utiče na povećanje ukupnog udela

čvrste faze [29, 67]. Kada ukupni udeo čvrste faze (zbir udela primarnih čestica osnove i udela čestica ojačivača) postane veći od 30 vol.%, prividni viskozitet poluočvrstih kompozitnih smeša postaje niži od prividnog viskoziteta poluočvrstog rastopa legure bez dodatih čestica ojačivača.

Kompokasting postupak uspešno je primenjen za dobijanje kompozitnih materijala sa osnovom od legura aluminijuma (npr. AlSi, AlSiFe, AlMg, uz dodatak  $Al_2O_3$  i SiC čestica), cinka (ZA27 i ZA12, uz dodatak  $Al_2O_3$  i SiC čestica) i drugih metala [29, 67-70]. Ovaj postupak nalazi sve širu primenu u komercijalnoj proizvodnji kompozitnih materijala, s obzirom na uštede u energiji i materijalu, kao i relativno nisku temperaturu izlivanja poluočvrstog rastopa kompozita u alate.

## 2.2 KOMPOZITI SA OSNOVOM OD ZA27 LEGURE

Proizvodnja kompozita sa osnovom od legura cinka počela je relativno kasno u odnosu na proizvodnju kompozita sa osnovom od legura aluminijuma. Osvajanje i karakterizacija kompozitnih materijala sa matricom od legura cinka započeto je krajem 80-tih godina prošlog veka u Engleskoj (Round Oaks Laboratories, Aston University). Legura cinka ZnAl30Cu2 korišćena je kao osnova, a kratka vlakna  $Al_2O_3$  kao ojačivači [5]. Nešto kasnije, rad na dobijanju sličnih kompozita počeo je i na Loughborough University of Technology u Engleskoj, SAMIM Centro Ricerche Veneto u Italiji i na Massachusetts Institute of Technology (MIT) u SAD. Kao osnova za dobijanje kompozita korišćene su cink–aluminijum legure sa 27 do 30 mas.% Al, i legure sa 8 i 12 mas.% Al. Čestice  $Al_2O_3$ , vlakna i čestice SiC i grafit, primenjivane su kao ojačanje [15]. Značajan napredak u poboljšanju svojstava kompozita sa osnovom od ZA27 i ZA12 legure ostvaren je na MIT-u. ZA27/SiC kompoziti dobijeni su infiltracijom 10, 20 i 50 vol.% SiC čestica u metalnu osnovu (kompokasting), uz naknadno presovanje ili valjanje uzoraka [30]. Ispitivanjem mikrostrukture dobijenih kompozita utvrđeno je da je postignuta dobra raspodela SiC čestica u matričnoj leguri, dok su ispitivanja mehaničkih svojstava pokazala da je došlo do povećanja modula elastičnosti i smanjenja duktilnosti kod svih dobijenih kompozita u odnosu na osnovnu ZA27 leguru [30].

Grupa istraživača iz Izraela (Israel Institute of Metals, Israel Institute of Technology, Technion City, Haifa, Israel) takođe je koristila SiC čestice kao ojačavajuću fazu. ZA27/SiC kompoziti sa 10 i 20 vol.% SiC čestica dobijeni su kompokasting postupkom [35]. Ispitana je struktura kompozita, mehanička svojstva na sobnoj

temperaturi i na 150 °C, kao i otpornost prema habanju. Pokazano je da SiC čestice utiču na povećanje tvrdoće i poboljšavaju otpornost prema abraziji [35].

U poslednje vreme i kineski istraživači (College of Materials Science and Technology, Nanjing University of Aeronautics and Astronautics, Nanjing, China) pokazuju interes za dobijanje ZA27/SiC kompozita i njihovu karakterizaciju [72-75].

Doprinos razvoju kompozitnih materijala sa osnovom od legura cinka dala je i grupa istraživača iz Indije (Department of Mechanical Engineering, R.V. College of Engineering, Karnataka, India) [32-34]. Kao osnova za izradu kompozita korišćena je ZA27 legura, a kao dispergovana faza čestice SiC, grafita, staklena vlakna, čestice cirkona ( $ZrSiO_4$ ), raznih veličina i različitih masenih udela. Izvršena su ispitivanja mehaničkih svojstava (tvrdoća, zatezna čvrstoća, granica tečenja pri ispitivanju pritiskivanjem) kao i ispitivanja triboloških karakteristika (trenje i habanje) navedenih kompozitnih materijala. Pokazano je da se ZA27/SiC kompoziti karakterišu većim vrednostima zatezne čvrstoće i tvrdoće, ali manjom duktilnošću u odnosu na osnovnu leguru [76]. U slučaju kompozita sa grafitom, koji su dobijeni vorteks postupkom, sa porastom sadržaja grafita (1 do 5 mas.%) dolazi do značajnog povećanja duktilnosti, zatezne čvrstoće i granice tečenja pri ispitivanju pritiskivanjem, ali i do velikog pada tvrdoće kompozita [77]. Kompoziti sa kratkim staklenim vlaknima (1 do 5 mas.%), dobijeni kompokasting postupkom, karakterišu se većom tvrdoćom [78], većom zateznom čvrstoćom i većom vrednošću granice tečenja pri ispitivanju pritiskivanjem, ali manjom duktilnošću, u odnosu na matričnu ZA27 leguru. Mehanička svojstva čestičnih ZA27/ $ZrSiO_4$  kompozita (kompokasting) zavise od sadržaja  $ZrSiO_4$  čestica, koje utiču na povećanje zatezne čvrstoće, modula elastičnosti i tvrdoće. Međutim, u prisustvu ovih čestica dolazi do značajnog smanjenja duktilnosti i žilavosti kompozita [79].

Pored do sada navedenih vrsta diskontinualnih ojačanja, za dobijanje kompozita sa osnovom od ZA27 legure korišćene su čestice  $TiO_2$  [80], kao i čestice aluminata u cilju poboljšanja sposobnosti prigušivanja matrične legure [81]. Pokazano je da sa povećanjem sadržaja  $TiO_2$  raste vrednost modula elastičnosti, zatezne čvrstoće i tvrdoće, kao i vrednost granice tečenja pri ispitivanju pritiskivanjem, uz smanjenu duktilnost i žilavost kompozita [80].

Radovi koji su prikazani u ovom odeljku odnose se na procese dobijanja kompozita sa osnovom od ZA27 legure, ispitivanje njihove mikrostrukture, mehaničkih i triboloških svojstava. Korozija kompozita sa osnovom od ZA27 legure bila je retko

predmet istraživanja [42, 44], iako je poznato da je primena kompozitnih materijala sa metalnom osnovom ograničena njihovom otpornošću prema koroziji, koja je manja od otpornosti matične legure [82].

Istraživački rad, vezan za dobijanje kompozita sa osnovom od legura cinka u poluočvrstom stanju, započeo je u našoj zemlji sredinom 90-tih godina prošlog veka, u Laboratoriji za materijale Instituta za nuklearne nauke u Vinči i u neprekidnom je razvoju.

### **2.2.1 Struktura čestičnih kompozita sa osnovom od ZA27 legure**

Strukturu kompozita čini struktura osnovne legure u kojoj su raspoređene čestice ojačivača. Čestice ojačivača u metalnoj osnovi predstavljaju posebnu fazu, pa je pri ispitivanju strukture kompozita potrebno definisati njihov oblik, raspored i vezu sa metalnom osnovom. U tom cilju primenjuju se metode kvalitativne i kvantitativne metalografske analize.

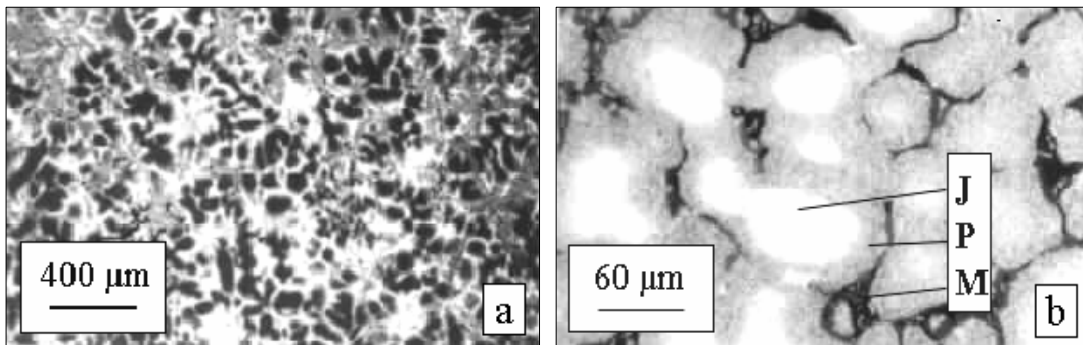
Rezultati ispitivanja strukture kompozita sa osnovom od ZA27 legure, u koju je primenom kompokasting postupka infiltrirano 10 vol.% SiC čestica (veličine 50  $\mu\text{m}$ ), detaljno su prikazani [35]. Dobijeni kompozit odlikuje se ravnomernom raspodelom ojačavajućih čestica. Pokazano je da nije došlo do promene koncentracije hemijskih elemenata na graničnoj površini matrica/čestica, odnosno do interakcije između SiC čestica i metalne osnove. Veza između matrice i čestica je mehanička, i ostvarena je tokom očvršćavanja kompozitne mase, kao posledica različitih koeficijenata toplotnog širenja ZA27 legure i silicijum-karbida ( $26 \mu\text{m m}^{-1} \text{K}^{-1}$  i  $3,4 \mu\text{m m}^{-1} \text{K}^{-1}$ , respektivno). Hemijska i termička stabilnost SiC čestica sprečava njihovo rastvaranje na temperaturi poluočvrstog stanja ZA27 legure tokom kompokasting postupka, tako da između čestica i rastopa nije zapaženo formiranje bilo kakvog intermedijarnog sloja, koji bi mogao da utiče na strukturu ili svojstva dobijenih kompozita. Iz navedenog se može zaključiti da SiC čestice ne utiču na proces očvršćavanja. Međutim, prisustvo SiC čestica utiče na mehanička svojstva kompozita i njihovu otpornost prema habanju [35].

Takođe je izučavan uticaj faktora kao što je vreme starenja [74], mehanička deformacija [75], postupak dobijanja kompozita [73], na mikrostrukturu čestičnih ZA27/SiC kompozita.

Legura  $\text{Zn}_{25}\text{Al}_{3}\text{Cu}$  korišćena je nedavno kao metalna osnova za dobijanje kompozita sa krupnim česticama  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (250  $\mu\text{m}$ ) [27]. U prvoj fazi postupka izvršeno je



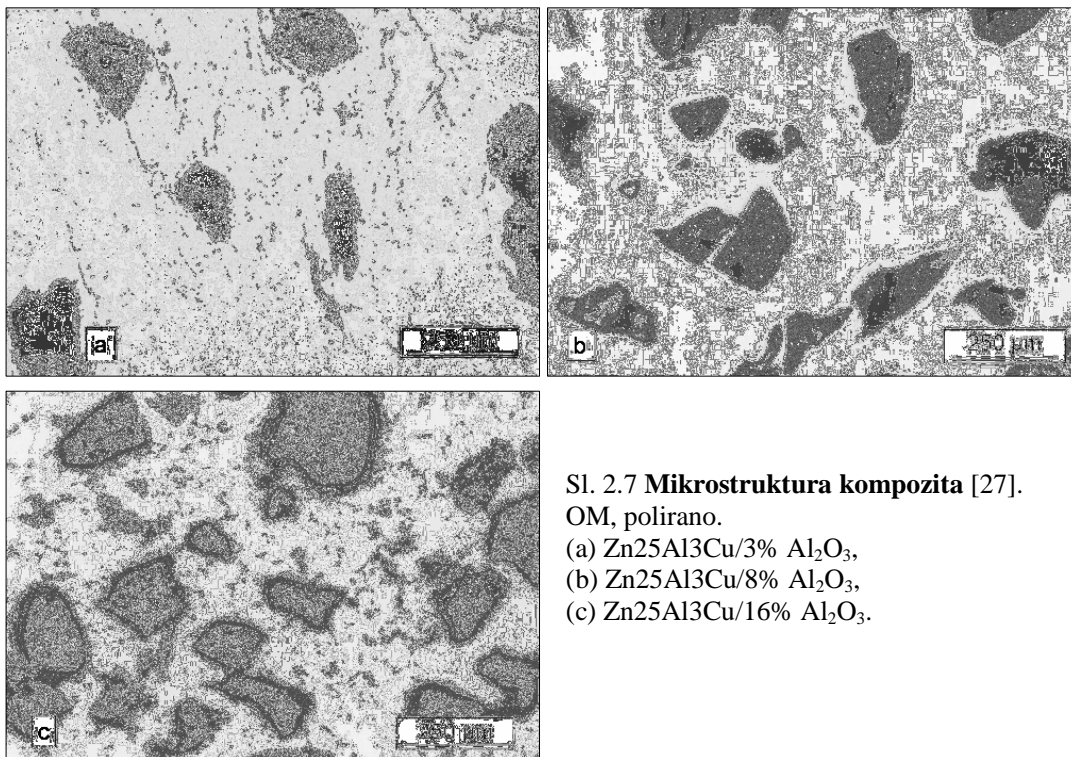
tiksoformiranje osnovne legure. Na slici 2.6 prikazana je mikrostruktura tiksoformirane Zn25Al3Cu legure. Na osnovu opšteg izgleda mikrostrukture (slika 2.6a) može se zaključiti da je reč o ne-dendritnoj strukturi, koja je relativno ujednačena. U toku tiksoformiranja dendriti su transformisani u krupne čestice približno eliptičnog oblika. Pri većem uvećanju (slika 2.6b) vidi se da se primarne čestice sastoje se od jezgra koje čini  $\alpha$  faza i periferije, koju čini smeša faza  $\alpha+\eta$ . Primarne čestice opkoljene su međufazom ( $\eta$  faza). Eliptičan oblik primarnih čestica i njihova veličina pokazuju da je transformacija mikrostrukture izvršena u skladu sa šemom koju je predložio Flemings [21]. U toku tiksoformiranja došlo je do aglomeracije primarnih čestica  $\alpha$  faze (slika 2.6a). Formirani aglomerati su zadržali eliptičan oblik zbog uticaj sila smicanja, tokom mešanja. Deaglomeracija obrazovanih aglomerata čestica  $\alpha$  faze sprečena je zbog trenutnog povećanja viskoziteta poluočvrstog rastopa po završetku mešanja i zbog početka hlađenja.



Sl. 2.6. Mikrostruktura tiksoformirane Zn25Al3Cu legure [15].  
(a) SEM, (b) OM, nagriženo.

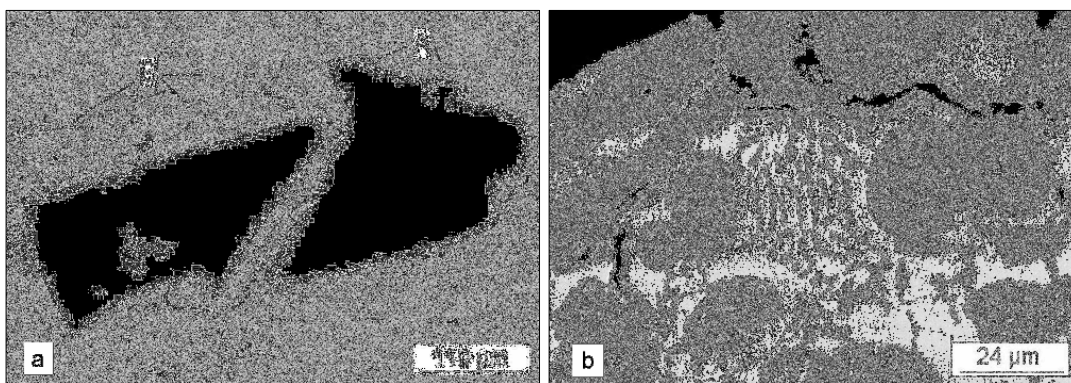
Raspodela hemijskih elemenata u livenoj i tiksoformiranoj strukturi Zn25Al3Cu legure veoma je slična [27], što znači da u toku tiksoformiranja nije došlo do promene hemijskog sastava unutar pojedinih mikrokonstituenata legure. Tokom tiksoformiranja povećana je veličina čestica  $\alpha$  faze i zapreminski udeo ove faze u strukturi, dok je zapreminski udeo smeše faza  $\alpha+\eta$  znatno smanjen, u odnosu na livenu strukturu [27].

U tiksoformiranu metalnu osnovu ifiltrirano je 3, 8 i 16 mas.%  $Al_2O_3$  čestica, respektivno [27]. Na slici 2.7 prikazana je mikrostruktura dobijenih kompozita. Krupne  $Al_2O_3$  čestice su ravnomerno raspoređene u metalnoj osnovi, bez obzira na njihov udeo u kompozitima. Nije zapažena tendencija ka obrazovanju nakupina  $Al_2O_3$  čestica. Može se uočiti da je veza između  $Al_2O_3$  čestica i metalne matrice mehanička, što znači da tokom infiltracije čestica (kompokasting) nije došlo do hemijske reakcije između ojačivača i metalne osnove.



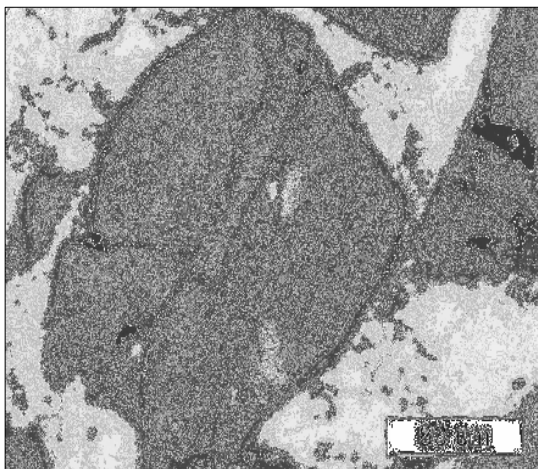
Sl. 2.7 Mikrostruktura kompozita [27].  
OM, polirano.  
(a) Zn25Al3Cu/3% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>,  
(b) Zn25Al3Cu/8% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>,  
(c) Zn25Al3Cu/16% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Na slici 2.8 prikazani su detalji u mikrostrukturi kompozita sa 3 mas.% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> čestica [27]. Duž granične površine matrica/čestica mogu se zapaziti mikroprrsline (A), kao i mikroprrsline koje počinju od ojačavajuće čestice prema osnovi kompozita (B). Mikroprrsline se takođe mogu zapaziti u graničnoj oblasti između  $\eta$  faze i smeše faza  $\alpha+\eta$  (slika 2.8b).



Sl. 2.8 Zn25Al3Cu/3% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, mikrostruktura (detalj) [27]. SEM, polirano.  
(a) A-granična površina osnova/čestica, B-mikroprrsline, (b) razvoj mikroprrsline.

Na slici 2.9 prikazan je detalj mikrostrukture kompozita koji sadrži 16 mas.% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> čestica.



Sl. 2.9 **Zn<sub>25</sub>Al<sub>3</sub>Cu/16% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, mikrostruktura (detalj)** [27].  
OM, polirano.

Metalna osnova drži na okupu fragmente polomljene ojačavajuće čestice. Ovi fragmenti mogu da obrazuju nakupine, koje se ponašaju kao izvor mikroprslina, što se negativno odražava na mehanička svojstva kompozita. Prsline koje se vide na ojačavajućoj čestici su verovatno posledica termičkog naprezanja, prilikom hlađenja kompozita, usled velike razlike koeficijenta toplotnog širenja matrice ( $26 \mu\text{m m}^{-1} \text{K}^{-1}$ ) i Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> čestica ( $7,6 \mu\text{m m}^{-1} \text{K}^{-1}$ ) [27].

### 2.2.2 Mehaničke karakteristike čestičnih kompozita sa osnovom od ZA27 legure

Unošenje tvrdih keramičkih čestica ili vlakana u metalnu osnovu utiče na poboljšanje mehaničkih karakteristika kao što su tvrdoća, čvrstoća i modul elastičnosti. Dobijeni kompoziti često pokazuju znatno bolja mehanička svojstva na povišenim temperaturama, u odnosu na neojačanu metalnu osnovu.

Izrada kompozitnih materijala sa osnovom od legura cink–aluminijum praćena je ispitivanjem mehaničkih karakteristika dobijenih kompozita [83-85]. Pokazano je da se kompoziti sa osnovom od ZA27 legure, u koju su dodate čestice ili vlakna SiC ili Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, ne odlikuju većom čvrstoćom od matične legure, na sobnoj temperaturi [30]. Međutim, za razliku od neojačane legure, čija čvrstoća i otpornost na puzanje znatno opadaju iznad 100 °C [5], ZA27 legura ojačana SiC vlaknima ili česticama zadržava dobre zatezne karakteristike na povišenim temperaturama, do 250 °C [30, 86].

Što se tiče uticaja veličine ojačavajućih čestica na mehanička svojstva kompozita, pokazano je [15] da su na sobnoj temperaturi vrednosti mehaničkih karakteristika ZA27/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> kompozita sa infiltriranim sitnim česticama bliske vrednostima za matičnu leguru (liveno stanje), dok su mehanička svojstva kompozita sa krupnim česticama slabija

u odnosu na matričnu ZA27 leguru. Na povišenim temperaturama (iznad 70 °C), mehanička svojstva kompozita sa krupnim česticama ojačivača bolja su nego svojstva livene ZA27 legure, što se ogleda u znatno sporijem opadanju vrednosti granice tečenja (određena u uslovima ispitivanja pritiskivanjem) kompozita, pri povećanju temperature [15, 27].

Infiltracijom SiC čestica veličine 50 μm u poluočvrsti rastop ZA27 legure (kompokasting), dobijeni su kompoziti čija je tvrdoća veća od tvrdoće matrične legure (113 HB), na sobnoj temperaturi [35]. Tvrdoća kompozita sa 10 vol. % SiC čestica je 144 HB, odnosno 148 HB za kompozit sa 20 vol. % SiC čestica [35]. Međutim, dobijene kompozite karakteriše krt prelom, na sobnoj temperaturi. Duktilnost kompozitnih materijala je, u većoj ili manjoj meri, niža od duktilnosti metalne osnove. Pokazano je da duktilnost kompozita opada sa povećanjem udela ojačavajućih čestica, bez obzira na veličinu čestica [68].

U tabelama 2.1 i 2.2 prikazani su rezultati mehaničkih ispitivanja čestičnih ZA27/SiC kompozita.

Tabela 2.1 Mehaničke karakteristike livenih ZA27/SiC kompozita [30]

Materijal	Zatezna čvrstoća (MPa)	Modul elastičnosti (GPa)	Izduženje (%)	Tvrdoća (HB)
ZA27	410	73	2	117
ZA27/10 vol.% SiC	396	92	0	121
ZA27/20 vol.% SiC	330	110	0	159
ZA27/50 vol.% SiC	310	220	0	225

Tabela 2.2 Mehaničke karakteristike valjanih ZA27/SiC kompozita [30]

Materijal	Zatezna čvrstoća (MPa)	Modul elastičnosti (GPa)	Izduženje (%)
ZA27 liveno	410	73	2
ZA27 valjano	393	85	16
ZA27/10 vol.% SiC	396	92	0
ZA27/20 vol.% SiC	330	110	0

Iz tabele 2.1 vidi se da sa porastom udela čestica ojačivača rastu vrednosti tvrdoće i modula elastičnosti. Vrednosti izduženja ukazuju na to da uzorci kompozita ne pokazuju plastično ponašanje. Može se konstatovati i pad vrednosti zatezne čvrstoće, koji je izraženiji pri povećanju udela SiC čestica u kompozitima [30].

Uticaj načina prerade na mehanička svojstva kompozita prikazan je u tabeli 2.2. Toplo valjan kompozit sa nižim zapreminskim udelom SiC čestica pokazuje izvesno plastično ponašanje. Sa povećanjem udela ovih čestica na 20 vol.%, dolazi do kidanja uzoraka kompozita u elastičnoj oblasti, uz povećanje vrednosti modula elastičnosti i pad zatezne čvrstoće [30].

Positivan uticaj dodavanja tvrdih keramičkih čestica ( $Al_2O_3$  ili SiC) u metalnu osnovu ogleda se u povećanoj otpornosti kompozita prema habanju, u odnosu na matričnu leguru, posebno na povišenim temperaturama. Habanje kompozitnih materijala je kompleksan proces na koji utiče veliki broj parametara: mikrostruktura i tvrdoća osnovne legure, veličina, oblik i zapreminski udeo čestica ojačivača, veza između čestica i osnove, karakter kontaktnog materijala i td. ZA27/SiC kompoziti sa infiltriranim SiC česticama veličine 50  $\mu m$  (kompokasting postupak) pokazuju znatno veću otpornost prema habanju od matrične legure [35], što je utvrđeno na osnovu gubitka mase i brzine gubitka mase ispitivanih kompozita. Isti efekat uočili su i drugi istraživači [87], pa se može zaključiti da navedeni kompoziti predstavljaju materijal sa značajnim tribološkim potencijalom.

### 2.3 DOMAĆI ČESTIČNI KOMPOZITI SA OSNOVOM OD ZA27 LEGURE

Istraživanja na području domaćih kompozitnih materijala sa osnovom od legura cinka, zasnovana na primeni kompokasting postupka, započela su sredinom 90-tih godina prošlog veka u Laboratoriji za materijale Instituta za nuklearne nauke u Vinči, u saradnji sa Tehnološko-metalurškim fakultetom u Beogradu. Cilj razvoja ovih materijala je dobijanje kompozita sa dobrim mehaničkim svojstvima na sobnoj temperaturi, koji zadržavaju postojeći nivo mehaničkih karakteristika na povišenim temperaturama, kao i dobijanje kompozita sa poboljšanim tribološkim svojstvima (otpornost prema habanju, koeficijent trenja), u odnosu na osnovnu leguru. Ostvarenje postavljenih ciljeva omogućava širenje oblasti primene ZA27 legure.

Kao osnova za dobijanje kompozita odabrana je legura  $ZnAl_{12}Cu_3$ , odnosno ZA27 legura. Kao što je ranije navedeno, legura se odlikuje dobrom kombinacijom fizičkih, mehaničkih i tehnoloških svojstava, pogodna je za termičku obradu i plastičnu preradu, tako da je moguće naknadno uticati na mehanička svojstva dobijenih proizvoda. Na osnovu analize očvršćavanja ZA27 legure procenjeno je da se za dobijanje kompozita može primeniti kompokasting postupak. Primenom ovog postupka do sada su dobijeni

kompozitni materijali koji sadrže čestice  $\text{Al}_2\text{O}_3$  [15, 27, 88], SiC čestice [15], čestice grafita [91] i  $\text{ZrO}_2$  čestice [89, 90].

Tokom rada [15] dobijene su dve vrste čestičnih kompozita: ZA27/ $\text{Al}_2\text{O}_3$  i ZA27/SiC, sa ciljem da se poboljšaju mehanička svojstva matrične legure na povišenim temperaturama. Primenom kompokasting postupka, u metalnu osnovu su infiltrirane  $\text{Al}_2\text{O}_3$  čestice veličine 12  $\mu\text{m}$  ili 250  $\mu\text{m}$ , odnosno SiC čestice prosečne veličine 15  $\mu\text{m}$ . Udeo sitnijih čestica ( $\text{Al}_2\text{O}_3$  i SiC) u kompozitima je 3 mas.%, dok je udeo krupnijih čestica  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (250  $\mu\text{m}$ ) 3, 8 i 16 mas.%, respektivno. Ispitivanja mikrostrukture kompozita pokazala su sklonost sitnijih čestice ka obrazovanju nakupina, dok se raspodela krupnijih ojačavajućih čestica u strukturi kompozita može smatrati povoljnom. Kao što je ranije navedeno, na sobnoj temperaturi su mehanička svojstva matrične legure i kompozita sa sitnim česticama slična, odnosno bolja od mehaničkih svojstava kompozita sa krupnim česticama [15]. Na povišenim temperaturama, međutim, kompoziti sa krupnim česticama zadržavaju postojeći nivo mehaničkih svojstava, za razliku od osnovne legure kod koje se uočava naglo pogoršanje mehaničkih svojstava pri umereno povišenim temperaturama (oko 70° C) [15, 27].

Grafit u čvrstom stanju ponaša se kao mazivo, pa se koristi za izradu kompozita sa metalnom osnovom, od kojih se proizvode ležajevi, klipovi automobilskih i drugih motora, košuljice cilindra i td. Navedeni proizvodi treba da poseduju dobra tribološka svojstva. Na osnovu nedavno izvršenih triboloških ispitivanja domaćih kompozita sa osnovom od ZA27 legure, u koji su infiltrirane  $\text{Al}_2\text{O}_3$  čestice i čestice grafita [20, 91] određena je optimalna veličina i udeo  $\text{Al}_2\text{O}_3$  čestica i čestica grafita u dobijenim kompozitima, s obzirom na tribološka svojstva kao što su otpornost prema habanju i koeficijent trenja. Kompozitni materijali sa česticama  $\text{Al}_2\text{O}_3$  pokazuju znatno manje habanje u odnosu na osnovni materijal [20]. Što se tiče kompozita sa grafitnim česticama, kompoziti sa većim masenim udelom i krupnijim česticama grafita pokazuju veću otpornost prema habanju, dok kompoziti sa manjim masenim udelom i sitnijim česticama grafita imaju bolja frikciona svojstva [20]. Dodavanje grafitnih čestica u osnovu od ZA27 legure [20] utiče na povećanje duktilnosti, modula elastičnosti, kao i na povećanje granice tečenja (pri ispitivanju pritiskivanjem), ali i na značajno smanjenje tvrdoće kompozita u odnosu na tvrdoću matrične leure [20].

U okviru razvoja domaćih kompozita sa osnovom od ZA27 legure izvršeno je ispitivanje uticaja parametara mešanja na kvalitet kompozita dobijenih kompokasting postupkom

[89, 90]. U osnovu od ZnAl<sub>2</sub>5Cu<sub>3</sub> legure infiltrirane su čestice ZrO<sub>2</sub>, odnosno grafita. Čestice ZrO<sub>2</sub>, veličine 10 μm i 100 μm, inkorporirane su u matričnu leguru sa udelom od 1 i 3 mas.%. Ispitivanja mikrostrukture dobijenih kompozita pokazala su da je došlo do obrazovanja nakupina ZrO<sub>2</sub> čestica. Ova pojava je više izražena kod kompozita sa sitnijim česticama (10 μm). Odlivci kompozita podvrgnuti su toplom presovanju, da bi se ostvarila bolja veza između matrice i čestica ojačivača, što se povoljno odrazilo na mehanička svojstva dobijenih kompozita. Poboljšanje mehaničkih svojstava kompozita u odnosu na svojstva matrične legure više je izraženo kod kompozita sa krupnim česticama ZrO<sub>2</sub> [89, 90].

Na osnovu pregleda prikazanih radova, koji se odnose na razvoj domaćih čestičnih kompozita sa osnovom od ZA27 legure, može se zaključiti da je karakterizaciju dobijenih kompozitnih materijala obuhvatila ispitivanja mikrostrukture, mehaničkih svojstava na sobnoj i povišenim temperaturama, kao i ispitivanja najvažnijih triboloških karakteristika. Ispitivanja korozionog ponašanja domaćih kompozita sa osnovom od ZA27 legure do sada vršena. S obzirom na ranije navedenu činjenicu da primena kompozita može biti ograničena njihovom otpornošću prema koroziji, u ovom radu su izvršena ispitivanja otpornosti prema koroziji domaćih čestičnih ZA27/SiC kompozita u korozionoj sredini koju karakteriše prisustvo hlorida.

### 3 KOROZIJA KOMPOZITA SA METALNOM OSNOVOM

Korozija metala predstavlja hemijsku ili elektrohemijsku interakciju metala sa okolnom sredinom, koja dovodi do razaranja metala. Analogno tome, korozija kompozita sa metalnom osnovom predstavlja interakciju sa okolinom, koja za posledicu ima pogoršanje ukupnih svojstava kompozita.

Kompoziti sa metalnom osnovom proizvode se sa ciljem da se dobije materijal sa željenim mehaničkim, toplotnim ili tribološkim svojstvima, dok je interakcija sa okolinom često od sekundarnog značaja [82]. Međutim, primena kompozita je ograničena njihovom otpornošću prema koroziji, odnosno uticajem ojačanja na brzinu korozije. Kompoziti sa metalnom osnovom često pokazuju manju otpornost prema koroziji nego monolitna matrična legura, a ponašanje kompozita u korozionoj sredini može da bude znatno drugačije nego što bi se moglo očekivati na osnovu otpornosti prema koroziji konstituenata kompozita.

#### 3.1 OBLICI KOROZIJE I FAKTORI KOJI UTIČU NA KOROZIJU KOMPOZITA SA METALNOM OSNOVOM

Korozija kompozita sa metalnom osnovom može da se ispolji u različitim vidovima, što zavisi od prirode kompozita, odnosno od matrice i ojačanja, kao i od primene u određenoj korozionoj sredini. Na primer, kompoziti sa osnovom od ZA legura najčešće podležu opštoj, ravnomernoj koroziji, dok je za kompozite sa osnovom od aluminijumskih legura karakteristična piting korozija. U ovom odeljku opisani su oblici korozije koji se mogu javiti kod kompozita sa metalnom osnovom, dok su klasifikacija, opis i mehanizmi različitih oblika korozije metalnih materijala detaljno prikazani u [50, 92, 94].

**Opšta korozija** se odvija ravnomerno po površini materijala, uz postepeno smanjenje njegove debljine [93]. U mnogim slučajevima ovaj oblik korozije je nepoželjan samo sa estetske tačke gledišta. Vek trajanja materijala može se predvideti bez teškoća, uz relativno jednostavno određivanje brzine korozije. Ovaj oblik korozije karakterističan je za ZA legure u atmosferskim uslovima i mnogim prirodnim sredinama (morska voda, zemljište).

**Piting korozija** je lokalizovan oblik korozije koji se odvija uz obrazovanje karakterističnih jamica ("pitova") u materijalu [93]. Iako je gubitak metala minimalan, piting korozija dovodi do ozbiljnih oštećenja (perforacija) na konstrukcijama. Osim toga,



korozioni pitovi mogu da deluju kao koncentratori naprezanja. Proces naponske korozije i korozioni zamor često počinju na dnu korozionih pitova [93].

**Galvanska korozija** se odvija kada različiti metalni materijali dođu u kontakt u prisustvu elektrolita [93]. Obrazuje se elektrohemijska koroziona ćelija u kojoj manje plemenit metal podleže anodnom rastvaranju. Ovaj oblik korozije se javlja i pri kontaktu metala sa drugim provodnim materijalima kao što su ugljenik i grafit. Na primer, kod kompozita sa osnovom od aluminijumskih legura, u koju su inkorporirane grafitne čestice, galvanska korozija se javlja kao primarni oblik korozije u rastvorima koji sadrže rastvoren kiseonik iz vazduha.

**Korozija u zazorima** je lokalizovan oblik korozije koji se javlja kada se metal nalazi u nepokretnom rastvoru (na mikro nivou) [93]. Usled ograničene difuzije kiseonika obrazuje se koncentraciona koroziona ćelija, u kojoj zazor poprima anodni karakter, dok se katodna redukcija kiseonika odvija na spoljnoj površini metala.

**Naponska korozija** nastaje usled zajedničkog dejstva zateznih naprezanja i korozione sredine [93]. Zatezna naprezanja mogu biti spolja nametnuta ili mogu poticati od preostalih naprezanja u metalu, usled hladne deformacije, zavarivanja, termičke obrade i td. Ovaj oblik korozije karakteriše se pojavom finih prslina (interkristalnih, transkristalnih) koje prodiru u dubinu metala.

**Korozioni zamor** se javlja usled delovanja promenljivog ili cikličnog naprezanja [94] na metalni materijal koji se nalazi u korozionoj sredini.

**Mikrobiološka korozija** je usko povezana sa nastankom i razvojem mikrobioloških filmova na površini metala [94], što dovodi do obrazovanja koncentracionih korozionih ćelija usled diferencijalne aeracije.

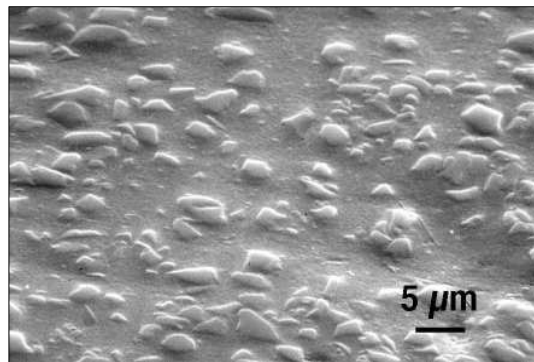
**Tribokorozija** predstavlja ireverzibilnu transformaciju metala koja je posledica mehaničkih i hemijskih ili elektrohemijskih interakcija između površina u kontaktu, koje se nalaze u relativnom kretanju, u prisustvu korozione sredine [95].

Prisustvo ojačavajuće faze i postupak dobijanja kompozita često su uzrok ubrzane korozije metalne matrice. Korozija može da bude posledica elektrohemijske i/ili hemijske interakcije između konstituenata kompozita ili posledica mikrostrukturnih efekata, kao što su segregacije, stvaranje dislokacija i obrazovanje mikroprslina [82]. Primarni faktori koji utiču na pojavu korozije u kompozitima sa metalnom osnovom su:

- galvanski kontakt između ojačanja i matrice
- obrazovanje međufaze na graničnoj površini matrica/ojačanje

- kontaminacija na mikrostrukturnom nivou, prouzrokovana postupkom dobijanja kompozita
- promene u mikrostrukтури prouzrokovane prisustvom ojačavajuće faze.

**Galvanska korozija kompozita** se javlja kao posledica interakcije osnovnog metala (matrice), ojačanja i međufaza. Stepem galvanske korozije zavisi od elektrohemijskih svojstava metalne osnove, prisutnih međufaza i ojačanja, od korozione sredine, kao i od odnosa anodnih i katodnih površina. Do galvanske korozije kompozita koji su ojačani provodnim, plemenitim ojačivačem, dolazi u korozionim sredinama u kojima matrični metal aktivno korodira. Pri tome, najveći uticaj na proces korozije imaju hloridi i kiseonik, prisutni u korozionoj sredini. Na slici 3.1 prikazano je rastvaranje matrične legure, koje je posledica galvanske korozije.

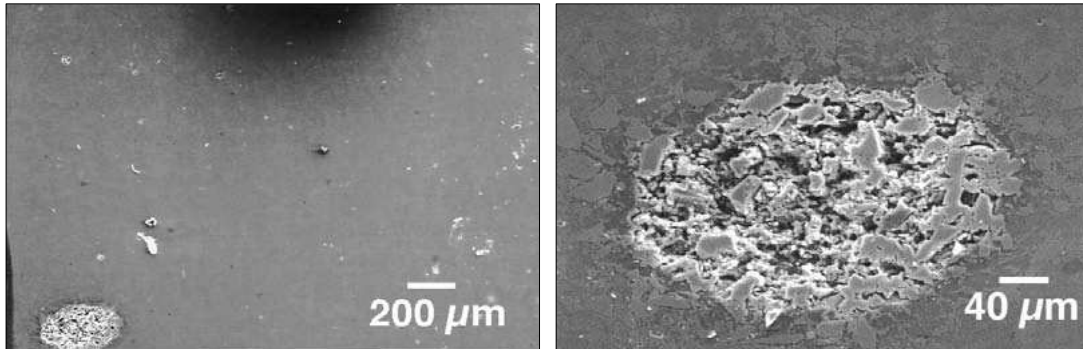


Sl. 3.1 Galvanska korozija kompozita [82].

**Hemijska degradacija međufaza ili ojačavajuće faze** može da utiče na degradaciju kompozita. Na primer, kod kompozita sa osnovom od aluminijumskih legura,  $Al_4C_3$  međufaza podleže hidrolizi uz izdvajanje metana, što ima za posledicu pojavu pitting korozije i korozije u zazorima [82].

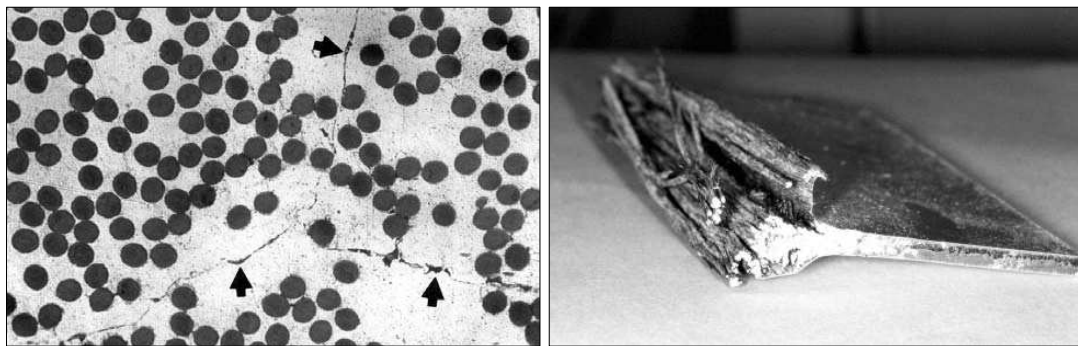
**Mikrostrukturna korozija kompozita** sa metalnom osnovom je posledica prisustva ojačavajuće faze, u vidu čestica ili vlakana, u metalnoj osnovi. Zbog različitih vrednosti koeficijenta toplotnog širenja ojačanja i matrice, može doći do obrazovanja dislokacija u toku očvršćavanja kompozita [65]. Povećana gustina dislokacija može da bude uzrok intenzivnije korozije [94]. Pored toga, u toku očvršćavanja mogu da se formiraju intermetalne faze [96] oko čestica ojačanja, sa različitom otpornošću prema koroziji u odnosu na matricu. Plemenite i inertne intermetalne faze utiču na galvansku koroziju matrice, dok aktivne intermetalne faze, koje korodiraju velikom brzinom, dovode do obrazovanja prslina i zazora. Usled odvijanja elektrohemijskih reakcija u prslinama, može

doći do povećanja kiselosti korozivne sredine, odnosno do intenzivne lokalizovane korozije, kao što se vidi na slici 3.2.



Sl. 3.2 Mikrostrukturna korozija kompozita [82].

Korozija kompozita sa metalnom osnovom, koja nije prouzrokovana interakcijom ojačanja i matrice, obično je posledica načina dobijanja kompozita [82] (slika 3.3). Određeni postupci termičke obrade, kao i ekstruzija, utiču na povećanje otpornosti kompozitnih materijala prema koroziji. Ekstruzija dovodi do povećanja otpornosti prema koroziji livenih Al/SiC kompozita [82], jer se tim postupkom smanjuje količina pora i nakupina SiC čestica u kompozitima.



Sl. 3.3 Korozija kompozita prouzrokovana postupkom izrade [82].

Kompoziti sa metalnom osnovom su relativno novi i specifični materijali, tako da su koroziona istraživanja ograničena i najčešće usmerena na ispitivanje uticaja ojačavajuće faze na koroziono ponašanje kompozita. Rezultati ispitivanja korozionog ponašanje kompozita sa osnovom od Al, Mg, Pb, nerđajućih čelika, Ti, Cu i Zn prikazani su u [82]. Kao ojačanje u navedenim kompozitima korišćeni su bor, grafit, SiC, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, kvarc,

cirkon, volfram, itrijum. Uticaj vrste i količine ojačavajuće faze na korozione karakteristike kompozita ispitan je u različitim korozionim sredinama (najčešće u 3,15 mas.% NaCl). Koroziona istraživanja usmerena su uglavnom na kompozite sa osnovom od aluminijuma i aluminijumskih legura, koji imaju široku komercijalnu primenu, dok je ispitivanje otpornosti prema koroziji kompozitnih materijala sa osnovom od legura cink–aluminijum izvršeno u daleko manjem obimu, s obzirom da su ove legure počele znatno kasnije da se koriste kao matrični materijal za izradu kompozita.

### 3.2 OTPORNOST PREMA KOROZIJI KOMPOZITA SA METALNOM OSNOVOM

Otpornost prema koroziji kompozita sa metalnom osnovom može se do izvesnog stepena proceniti na osnovu otpornosti prema koroziji koja je svojstvena matričnoj leguri. Unutar jedne određene grupe kompozita, otpornost prema koroziji se može dalje rangirati na osnovu poznavanja karakteristika dispergovane faze. Na primer, može se očekivati da kompoziti sa osnovom od aluminijumskih legura, koji sadrže grafit kao dispergovanu fazu, pokazuju manju otpornost prema koroziji u odnosu na kompozite gde je  $Al_2O_3$  ojačavajuća faza, zbog galvanske korozije između grafita i matrične legure. Međutim, prilikom rangiranja treba voditi računa i o tome da otpornost prema koroziji veoma zavisi od procesnih uslova u postupku dobijanja kompozita. Obrazovanje međufaza, prisustvo nečistoća na mikrostrukturnom nivou i promene u mikrostrukтури matrice usled prisustva ojačavajuće faze, mogu negativno da utiču na otpornost prema koroziji.

Uopšte uzevši, kompoziti sa osnovom od titana poseduju najveću otpornost prema koroziji, zbog visoke otpornosti titana prema opštoj i lokalizovanoj koroziji. U odnosu na ove kompozite, kompoziti sa osnovom od aluminijuma i ojačanjem od poluprovodnika ili izolatora (SiC,  $Al_2O_3$ , liskun) imaju manju otpornost prema koroziji, ali veću otpornost od aluminijumskih kompozita koji sadrže provodnu dispergovanu fazu (grafit). Kompoziti sa osnovom od magnezijuma imaju najmanju otpornost prema koroziji, zbog veoma reaktivne matrice. Rangiranje kompozita sa osnovom od olova, nerđajućih čelika, bakra ili cinka nije izvršeno, s obzirom na ograničen broj ispitivanja [82].

Otpornost prema koroziji, u okviru iste grupe kompozitnih materijala, može znatno da varira u zavisnosti od kvaliteta matrične legure i ojačavajuće faze, postupka dobijanja (npr. metalurgija praha ili livenje), naknadne termomehantičke obrade i td., tako da nije moguće donošenje opštih zaključaka, odnosno stvaranje baze podataka o

otpornosti prema koroziji kompozita sa metalnom osnovom, sve dok ne budu razvijeni standardi za njihovu proizvodnju i kasniju obradu (termičku, mehaničku i td.).

### 3.3 ISPITIVANJE KOROZIJE KOMPOZITA SA METALNOM OSNOVOM

Da bi kompozitni materijal sa određenim mehaničkim, tribološkim ili termičkim svojstvima mogao uspešno da se primeni, neophodno je poznavati i njegove korozione karakteristike, odnosno otpornost prema koroziji u konkretnoj korozionoj sredini. Ispitivanje korozije kompozita sa metalnom osnovom ima veliki značaj za razvoj ovih materijala, počev od izbora metalne matrice i ojačavajuće faze, preko kontrole kvaliteta dobijenih kompozita, do predviđanje veka njihove upotrebe. S obzirom na veliki broj faktora koji mogu da utiču na ponašanje u korozionoj sredini, ne postoji univerzalan test za ispitivanje korozije kompozita sa metalnom osnovom.

#### 3.3.1 Ocena korozionih oštećenja na kompozitima sa metalnom osnovom

Metode koje se primenjuju za ocenu korozionih oštećenja na konvencionalnim metalnim materijalima ne mogu se uvek primeniti na kompozitne materijale. U nekim slučajevima dolazi do intenzivne korozije metalne osnove kompozita, tako da dispergovana faza koja ostaje u strukturi može da utiče na rezultate merenja. Na primer, merenje dubine prodiranja korozije u kompozitima je otežano, jer čestice ili vlakna ojačivača mogu da spreče kontakt merne sonde sa površinom matrice i tako onemoguće merenje stvarne dubine. U tom slučaju, dubina prodiranja korozije može se odrediti na osnovu metalografskih ispitivanja.

Za ocenu oštećenja kompozita, koja su posledica korozije, primenjuju se i gravimetrijske metode, kao i metode koje omogućavaju da se utvrdi promena (pogoršanje) mehaničkih svojstava kompozita. Rezultati dobijeni gravimetrijskim metodama mogu biti pogrešni, jer je korozija kompozita ponekad praćena povećanjem mase, usled zadržavanja vlage ili produkata korozije u mikrostrukturi, što se manifestuje kao bubrenje kompozita. Ova pojava je češća kod kontinualno ojačanih kompozita, odnosno kompozita sa vlaknima, u odnosu na diskontinualno ojačane kompozite.

Merenje gubitka čvrstoće kompozita, posle izlaganja dejstvu korozivne sredine, takođe se primenjuje za ocenu oštećenja koja su posledica odvijanja procesa korozije. Ovakva ispitivanja su pogodna za ocenu otpornosti prema koroziji kompozitnih materijala, kod kojih procesi korozije prodiru duboko u unutrašnjost materijala, duž granične površine matrica/ojačanje [82].

### 3.3.2 Metode za ispitivanje korozije kompozita sa metalnom osnovom

Korozija kompozita sa metalnom osnovom najčešće je posledica odvijanja kompleksnih elektrohemijskih interakcija. Razumevanje ovih interakcija i mehanizama korozije bitno je za kontinualan razvoj kompozita otpornih prema koroziji [82]. S obzirom da se procesi korozije odvijaju prema elektrohemijskim mehanizmima, za dobijanje podataka o mehanizmu i kinetici procesa korozije primenjuju se elektrohemijske metode, koje se zasnivaju na određivanju specifičnih osobina granice faza metal/rastvor, odnosno na određivanju strujno-naponskih karakteristika određenog korozionog sistema. Da bi se dobile informacije o ponašanju kompozita u specifičnoj korozionoj sredini koriste se odgovarajuće metode, elektrohemijske i ne-elektrohemijske. To su iste metode koje se primenjuju za ispitivanje monolitnih metalnih materijala, mada se u slučaju kompozita ne mogu uvek primeniti sa uspehom [82].

Elektrohemijska polarizaciona merenja se često primenjuju za ispitivanje korozije kompozita sa metalnom osnovom, a naročito anodna, ciklična i potenciodinamička polarizacije. Ispitivanje korozije kompozita sa osnovom od aluminijumskih legura, koja se najčešće javlja u vidu pitinga, često se vrši tehnikom ciklične polarizacije.

Ispitivanje anodnog rastvaranja kompozita, kao i ispitivanje galvanske korozije između matrice i ojačanja u rastvorima, zasniva se na primeni elektrohemijske polarizacije na uzorke kompozita, odnosno na dobijanju anodnih krivih polarizacije.

Od ne-elektrohemijskih metoda, za ispitivanje opšte korozije kompozita najčešće se primenjuje metoda potpunog potapanja, uz određivanje gubitka mase uzorka kompozita tokom izlaganja. Usled korozije metalne matrice može doći i do ispadanja čestičnih ojačanja iz metalne osnove. Pored toga, za određivanje brzine opšte korozije mogu se primeniti i elektrohemijska polarizaciona merenja. Kao rezultat ovih merenja dobija se brzina korozije izražena gustinom struje korozije  $j_{kor}$ , koja se može izraziti kao dubina prodiranja procesa korozije [97].

Piting korozija javlja se kod kompozita sa metalnom osnovom u korozionim sredinama koje inače izazivaju pojavu pitinga u matričnoj leguri i to su najčešće sredine u kojima su prisutni halogenidi. Kod kompozita koji sadrže ojačanja koja su plemenitija od osnove, pojava pitinga može biti ubrzana usled galvanske korozije, u odnosu na pojavu pitinga u matričnoj leguri. Prisustvo ojačanja takođe može da utiče na pojavu pitinga, s obzirom da utiče na mikrostrukturu metalne matrice. Ispitivanje ovog vida korozije izvodi se tako što se uzorci kompozita izlože dejstvu korozione sredine u toku određenog vremena, posle čega se daje ocena o stepenu piting korozije (u skladu sa [98]). Pored

toga, vrednost potencijala pitinga za određen kompozitni materijal može se dobiti iz anodne krive polarizacije.

Ispitivanja naponske korozije i korozionog zamora su vršena uglavnom na kompozitima sa osnovom od Al ili Mg, odnosno na čestično ojačanim kompozitima Al/grafit i Al/SiC. Vrsta testa koji se primenjuje za ispitivanje naponske korozije zavisi u izvesnoj meri od oblika proizvedenog kompozitnog materijala (tanki paneli, šipke, cevi). Ispitivanje korozionog zamora kompozita u vodenim rastvorima može se vršiti u skladu sa [99].

### 3.4 METODE ZA ODREĐIVANJE BRZINE KOROZIJE

Brzina korozije određuje se kod kompozita sa metalnom osnovom koji podležu opštoj ravnomernoj koroziji. Određivanje brzine korozije može se izvršiti na uzorcima koji se izlažu dejstvu klimatskih faktora na atmosferskim korozionim stanicama (dugotrajna ispitivanja), u laboratorijskim komorama koje simuliraju i ubrzavaju uslove u prirodnim sredinama [100], ili potapanjem uzoraka u rastvore koji su po sastavu slični korozionim sredinama u realnim uslovima primene kompozita. Testovi u komorama i testovi sa potapanjem obično se koriste za rangiranje u okviru grupe srodnih materijala. U idealnom slučaju ovi testovi bi trebalo da se izvode u stvarnim uslovima primene kompozita ali se najveći broj izvodi u kiselim ili hloridnim rastvorima, gde je koncentracija agresivnih vrsta (hloridni ili vodonični joni) veća nego u očekivanim realnim uslovima [101]. Za ispitivanje korozije kompozita sa metalnom osnovom u hloridnim rastvorima često su korišćeni rastvori natrijum-hlorida (3,5 ili 5 mas.% NaCl). Stepem ubrzanja procesa korozije u ovakvim rastvorima nije poznat, a ne postoji ni konsenzus u pogledu vrste i koncentracije rastvora za ispitivanje [101]. Za određivanje brzine opšte korozije kompozita u rastvorima elektrolita mogu se primeniti i elektrohemijske metode.

#### 3.4.1 Metoda potapanja

Metoda potapanja je standardana laboratorijska metoda za ispitivanje opšte korozije metalnih materijala. Postupak ispitivanja propisan je standardom [101], kao i priprema uzoraka, aparatura, uslovi ispitivanja, uklanjanje produkata korozije posle ispitivanja, izračunavanje brzine korozije.

Vreme izlaganja uzoraka dejstvu korozivne sredine treba da bude dovoljno dugo da bi gubitak mase usled korozije bio merljiv, kao i da bi do izražaja mogla da dođe

zaštitna sposobnost adherentnih slojeva produkata korozije. Dužina izlaganja se određuje na osnovu procenjene brzine korozije. Za umerene i niske vrednosti brzine korozije predložen je izraz [102] na osnovu koga se može izračunati vreme izlaganja:

$$\text{Trajanje izlaganja (h)} = 50/\text{brzina korozije (mm god}^{-1}\text{)} \quad (1)$$

Po završetku ispitivanja i uklanjanja produkata korozije sa uzoraka [102], dobija se gubitak mase uzoraka usled odvijanja procesa korozije tokom izlaganja  $\Delta m = m_1 - m_2$ , gde  $m_1$  i  $m_2$  označava masu uzorka pre i posle izlaganja dejstvu korozione sredine, respektivno.

Za izračunavanje brzine korozije, izražene kao dubina prodiranja procesa korozije, primenjuje se sledeći izraz

$$v_{kor} = \frac{8,76 \cdot \Delta m}{d \cdot A \cdot \tau} \quad (2)$$

gde je:  $v_{kor}$  – srednja brzina korozije (mm god<sup>-1</sup>),  $d$  – gustina metala (g cm<sup>-3</sup>),  $\Delta m$  – gubitak mase uzorka (mg),  $A$  – površina uzorka (cm<sup>2</sup>),  $\tau$  – vreme izlaganja (h).

Opisana metoda primenjuje se za određivanje brzine opšte korozije kompozita sa metalnom osnovom. Na taj način mogu se dobiti informacije o gubitku mase uzoraka usled odvijanja procesa korozije, kao posledice razaranja određenih mikrokonstituenata u strukturi kompozita. Metoda potapanja se najčešće koristi za preliminaran izbor kompozitnih materijala, mada se vek upotrebe kompozita ne može proceniti samo na osnovu rezultata dobijenih ovakvim ispitivanjem.

Metoda potapanja ponekad se primenjuje zajedno sa drugim metodama, kao što su ispitivanja mehaničkih svojstava kompozita, da bi se dobila kompletnija slika o otpornosti prema koroziji.

Metoda potapanja je direktna metoda za određivanje brzine opšte korozije, pouzdana, jer relativno jednostavna procedura smanjuje mogućnost sistematske greške, ali zahteva znatno duže vreme ispitivanja nego elektrohemijske metode [103].

### 3.4.2 Elektrohemijske metode za određivanje brzine korozije

Elektrohemijske metode za određivanje brzine korozije metalnih materijala zasnivaju se na primeni jednosmerne ili naizmernične struje (ili potencijala) na korozioni sistem (uzorak u rastvoru elektrolita) i merenju odziva sistema. U slučaju primene jednosmerne struje, brzina korozije određuje se metodom merenja polarizacione otpornosti i metodom ekstrapolacije Tafelovih (Tafel) pravih. Brzina korozije izražena kao gustina struje



korozije  $j_{kor}$ , može se, na osnovu Faradejevog (Faraday) zakona, izraziti kao dubina prodiranja procesa korozije [97].

Teorijski osnovi elektrohemijjskih metoda za određivanje brzine opšte korozije i njihova eksperimentalna realizacija detaljno su opisani u odgovarajućoj literaturi [39, 40, 50, 92], pa je u sledećem odeljku prikaz ovih metode u obimu koji je potreban za razumevanje elektrohemijjskih polarizacionih merenja koja su izvršena u okviru ovog rada i analizu dobijenih eksperimentalnih rezultata.

Polaznu osnovu za određivanje brzine korozije predstavljaju krive polarizacije, dobijene pri niskim ili visokim vrednostima polarizacije, koja se primenjuje na korozioni sistem u stacionarnom stanju. Odmah po uranjanju uzorka (radna elektroda) u korozionu sredinu, na granici metal/elektrolit uspostavlja se potencijal otvorenog kola, odnosno korozioni potencijal  $E_{kor}$  koji se brzo menja. Sa približavanjem stacionarnom stanju promena  $E_{kor}$  sa vremenom postaje sve sporija. Pre početka elektrohemijjskih polarizacionih testova prati se promena vrednosti  $E_{kor}$  u dovoljno dugom vremenskom periodu da se obezbedi postizanje stacionarnih uslova. Smatra se da je stacionarno stanje postignuto ako se vrednost  $E_{kor}$  promeni manje od 5 mV, za vreme od 10 minuta [104]. Da bi se tokom ispitivanja održali stacionarni uslovi, treba primeniti malu brzinu polarizacije [104].

Elektrohemijjske polarizacione metode za određivanje brzine korozije zasnivaju se na primeni osnovne jednačine kinetike elektrodnih procesa, odnosno Butler–Folmerove (Butler, Volmer) jednačine, na procese korozije. Za elektrodu koja korodira, ova jednačina opisuje zavisnost između struje  $j$  i potencijala  $E$ , pod pretpostavkom da su anodna i katodna reakcija kontrolisane prenosom naelektrisanja [104]:

$$j = j_{kor} \cdot \left[ \exp\left(\frac{E - E_{kor}}{\beta_a}\right) - \exp\left(\frac{E - E_{kor}}{\beta_c}\right) \right] \quad (3)$$

gde je:  $j_{kor}$  – gustina struje korozije,  $E_{kor}$  – korozioni potencijal,  $\beta_a$  i  $\beta_c$  su anodna i katodna Tafelova konstanta, koje zavise od mehanizma reakcije.

Pri niskim vrednostima primenjene polarizacije ( $\Delta E = E - E_{kor}$ ) jednačina (3) poprima oblik linearne zavisnosti između struje i potencijala, što predstavlja osnovu metode merenja polarizacione otpornosti.

$$j_{kor} = \left( \frac{\Delta i}{2,303 \cdot \Delta E} \right) \cdot \left( \frac{b_a \cdot b_c}{b_a + b_c} \right) \quad (4)$$

Anodni i katodni Tafelov nagib  $b_a$  i  $b_c$  u gornjoj jednačini povezani su sa anodnom i katodnom Tafelovom konstantom, respektivno:  $b_a = 2,303 \cdot \beta_a$  i  $b_c = 2,303 \cdot \beta_c$ .

Pri visokim vrednostima polarizacije (anodne ili katodne) jednačina (3) transformiše se u Tafelovu jednačinu opšteg oblika

$$\Delta E = a + b \cdot \log j \quad (5)$$

gde su  $a$  i  $b$  konstante za datu korozionu reakciju i temperaturu. Jednačina (5) predviđa linearnu zavisnost između primenjene polarizacije i logaritma gustine struje [104].

Elektrohemijska polarizaciona merenja su veoma brza, ako se uporede sa metodom gubitka mase, koja zahteva dugotrajno izlaganje uzoraka dejstvu korozione sredine (nedelje, meseci, godine). Primenjena polarizacija ubrzava procese korozije. Međutim, primenjena polarizacija može izazvati ireverzibilne promene na radnoj elektrodi (promena mikroprofila površine, stepena pokrivenosti površine, i td.). Elektrohemijske metode su veoma osetljive, jer se njima mogu odrediti vrlo male brzine korozije, odnosno male gustine struje, sa velikom tačnošću [41]. Elektrohemijske tehnike omogućavaju određivanje trenutne brzine korozije, odnosno praćenje promene brzine korozije sa vremenom, dok metoda gubitka mase daje srednju vrednost brzine korozije za ukupan period izlaganja.

Gustina struje korozije  $j_{kor}$ , koja se dobija elektrohemijskim metodama, predstavlja merilo brzine korozije. Uobičajeno je da se gustina struje korozije izrazi kao dubina prodiranja procesa korozije, pa se može izvršiti poređenje sa vrednostima za brzinu korozije koje su dobijene na osnovu gubitka mase uzoraka. Konverzija brzine korozije, koja je izražena kao gustina struje korozije, u brzinu korozije, koja je izražena dubinom prodiranja procesa korozije, izvodi se na osnovu Faradejevog zakona. Ovim zakonom uspostavljena je linearna zavisnost između brzine rastvaranja metala  $R_M$  i gustine struje korozije  $j_{kor}$  [41]:

$$R_M = \frac{M}{n \cdot F \cdot d} \cdot j_{kor} \quad (6)$$

gde je:  $M$  – atomska masa metala,  $n$  – broj elektrona koji su razmenjeni u reakciji rastvaranja,  $F$  – Faradejeva konstanta ( $96485 \text{ C mol}^{-1}$ ),  $d$  – gustina metala ( $\text{g cm}^{-3}$ ).

Preuređivanjem jednačine (6) dobija se izraz na osnovu koga se može izvršiti direktna konverzija gustine struje korozije  $j_{kor}$  ( $\mu\text{A cm}^{-2}$ ) u dubinu prodiranja procesa korozije  $D_p$  ( $\text{mm god}^{-1}$ ) [97]:

$$D_p = \frac{3,27 \cdot 10^{-3} \cdot j_{kor} \cdot E_W}{d} \quad (7)$$

gde je  $E_W$  – ekvivalentna težina metala.

U slučaju korozije legure, simboli  $E_W$  i  $d$  u jednačini (7) odnose se na leguru. Ekvivalentna težina legure može se izračunati na osnovu izraza

$$E_W = \frac{I}{\sum \frac{f_i \cdot n_i}{M_i}} \quad (8)$$

gde je:  $f_i$  – maseni udeo elementa  $i$  u leguri,  $n_i$  – valenca elementa  $i$  u leguri,  $M$  – atomska masa elementa  $i$ . Pri izračunavanju ekvivalentne težine legure uzimaju se u obzir elementi čiji je udeo u leguri veći od 1 mas.% [97].

### 3.4.2.1 Merenje polarizacione otpornosti

Merenje polarizacione otpornosti se već decenijama primenjuje u laboratorijskim uslovima i na terenu (monitori korozije) u cilju određivanja brzine korozije. Zapaženo je da pri malim vrednostima polarizacije, tj. u neposrednoj blizini  $E_{kor}$ , postoji linearna zavisnost između struje i potencijala. Polarizaciona otpornost  $R_p$  ( $\Omega \text{ cm}^2$ ) definiše se kao nagib eksperimentalno dobijene zavisnosti potencijal – struja na korozionom potencijalu:

$$R_p = \left( \frac{\Delta E}{\Delta j} \right)_{E \rightarrow E_{kor}} \quad (9)$$

Unošenjem jednačine (9) u jednačinu (3) i sređivanjem, dobija se:

$$j_{kor} = \left( \frac{I}{2,303 \cdot R_p} \right) \cdot \left( \frac{b_a \cdot b_c}{b_a + b_c} \right) = \frac{B}{R_p} \quad (10)$$

odnosno:

$$R_p = \frac{b_a \cdot b_c}{2,303 \cdot j_{kor} \cdot (b_a + b_c)} \quad (11)$$

Ovaj izraz, poznat kao Štern–Gerijeva (Stern, Geary) jednačina [106], pokazuje da je polarizaciona otpornost obrnuto proporcionalna gustini struje korozije, odnosno brzini korozije.

$$j_{kor} = \frac{B}{R_p} \quad (12)$$

Kao što se vidi iz jednačine (11) i (12), parametar  $B$  zavisi od vrednosti anodnog i katodnog Tafelovog nagiba,  $b_a$  i  $b_c$ . To su empirijske konstante, karakteristika određenog korozionog sistema i moraju se eksperimentalno odrediti.

$$B = \frac{b_a \cdot b_c}{2,303 \cdot (b_a + b_c)} \quad (13)$$

Prema tome, brzina korozije izražena gustinom struje korozije, data je sledećom jednačinom:

$$j_{kor} = \frac{b_a \cdot b_c}{2,303 \cdot (b_a + b_c) \cdot R_p} \quad (14)$$

Ovaj izraz izveden je pod pretpostavkom da su i anodna i katodna reakcija kontrolisane prenosom naelektrisanja i da je omska polarizacija  $iR$  zanemarljiva [50].

Za proces korozije kod koga je anodna reakcija pod aktivacionom kontrolom, a katodna reakcija kontrolisana difuzijom katodnog reaktanta (transport mase) primenjuje se modifikovana Štern–Gerijeva jednačina [50]:

$$j_{kor} = \frac{b_a}{2,303 \cdot R_p} \quad (15)$$

Da bi merenje polarizacione otpornosti moglo uspešno da se primeni za određivanje brzine korozije, potrebno je da budu ispunjeni sledeći uslovi [39]:

- korozija je opšta, ravnomerna
- korozioni potencijal je stabilan u toku merenja
- mehanizam korozije ne menja se za vreme merenja
- jedina anodna reakcija je rastvaranje (korozija) metala
- omska otpornost sistema je mala u poređenju sa polarizacionom otpornošću.

Posle unošenja uzorka u rastvor za ispitivanje, eksperimentalni postupak za određivanje brzine korozije metodom polarizacione otpornosti obuhvata sledeće aktivnosti:

- praćenje promene  $E_{kor}$  u zavisnosti od vremena, do uspostavljanja relativno stabilnog stacionarnog stanja
- polarizacija radne elektrode primenom potencijala koji je za 10 do 15 mV negativniji od uspostavljenog  $E_{kor}$
- polarizacija radne elektrode u oblasti potencijala od  $-10$  do  $+10$  mV u odnosu na  $E_{kor}$ , pri maloj brzini promene potencijala i merenje strujnog odziva sistema
- predstavljanje eksperimentalnih vrednosti struje i potencijala u obliku  $E-j$  zavisnosti
- određivanje nagiba eksperimentalno dobijene  $E-j$  zavisnostia na  $E_{kor}$ , odnosno određivanje vrednosti polarizacione otpornosti  $R_p$
- proračun gustine struje korozije  $j_{kor}$  prema datom izrazu (12), uz poznate vrednosti Tafelovih nagiba  $b_a$  i  $b_c$
- konverzija  $j_{kor}$  u dubinu prodiranja procesa korozije  $D_p$  (mm god<sup>-1</sup>), prema datoj jednačini (7).

Na osnovu merenja polarizacione otpornosti dobija se trenutna vrednost brzine korozije, pa se ovom metodom može pratiti vremenska zavisnost brzine korozije. Zbog niskih vrednosti polarizacije koja se primenjuje na uzorak (radna elektroda), poremećaj korozionog sistema koji se ispituje je minimalan, pa se merenje  $R_p$  može ponoviti više puta na istoj elektrodi, u cilju određivanja brzine korozije [41].

Metoda za određivanje brzine korozije na osnovu merenja merenja polarizacione otpornosti je standardizovana [107].

#### **3.4.2.2 Ekstrapolacija Tafelovih pravih**

Ova metoda je do sada široko primenjivana za određivanje brzine opšte korozije metala, u laboratorijskim uslovima. Teorijske osnove metode opisane su u relevantnim publikacijama [40, 41, 50].

Batler–Folmerova jednačina (3) pokazuje da struja eksponencijalno zavisi od primenjene polarizacije. Pri visokim vrednostima anodne ili katodne polarizacije jedan član u jednačini (3) postaje zanemarljivo mali u odnosu na drugi [40], pa se jednačina može prikazati u obliku:

$$j = j_a = j_{kor} \cdot \exp\left(\frac{\Delta E_a}{\beta_a}\right) \quad \text{za } \Delta E_a/\beta_a \gg 1 \quad (16)$$

odnosno:

$$j = j_c = -j_{kor} \cdot \exp\left(\frac{-\Delta E_c}{\beta_c}\right) \quad \text{za } \Delta E_c/\beta_c \ll 1 \quad (17)$$

Logaritmovanjem izraza (16) dobija se:

$$\Delta E_a = -\beta_a \cdot \ln j_{kor} + \beta_a \cdot \ln j_a \quad (18)$$

Uvođenjem logaritma sa osnovom 10 u ovu jednačinu dobija se Tafelova jednačina za anodnu reakciju, poznata kao anodna Tafelova prava

$$\Delta E_a = a_a + b_a \cdot \log j_a \quad (19)$$

gde je:

$$a_a = -2,303 \cdot \beta_a \cdot \ln j_{kor} \quad \text{i} \quad b_a = 2,303 \cdot \beta_a \quad (20)$$

Analogno, dobija se Tafelova jednačina za katodnu reakciju, odnosno katodna Tafelova prava

$$\Delta E_c = a_c - b_c \cdot \log j_c \quad (21)$$

gde je:

$$a_c = 2,303 \cdot \beta_c \cdot \ln j_{kor} \quad \text{i} \quad b_c = 2,303 \cdot \beta_c \quad (22)$$

Tafelove jednačine (19) i (21) predviđaju postojanje linearne zavisnosti između primenjene polarizacije i logaritma gustine struje, pri čemu konstanta  $b_a$  i  $b_c$  predstavlja nagib anodne i katodne Tafelove prave, respektivno.

Tafelove jednačine važe u slučaju aktivacione kontrole anodne i katodne reakcije [40, 50, 105]. Međutim, u realnim uslovima katodna reakcija može biti pod mešovitom kontrolom ili potpuno difuziono kontrolisana, posebno ako je katodna reakcija redukcija kiseonika. U slučaju korozionog sistema sa difuzionom kontrolom gustina struje korozije  $j_{kor}$  jednaka je gustini granične struje  $j_L$  [105].

Opisana metoda se koristi u laboratorijskim uslovima za određivanje brzine korozije metalnih materijala, uz određena ograničenja. Metoda se može primeniti ako su ispunjeni sledeći uslovi [108]:

- korozija je opšta, ravnomerna

- bar jedna kriva polarizacije (anodna ili katodna) odgovara aktivaciono kontrolisanoj reakciji
- primenjena polarizacija ne dovodi do odvijanja drugih elektrohemijskih reakcija osim onih koje teku na  $E_{kor}$
- na krivoj polarizacije postoji postoji dobro definisana Tafelova oblast u najmanje jednoj strujnoj dekadi
- ekstrapolacija počinje od potencijala koji je najmanje 50 mV udaljen od  $E_{kor}$ .

Posle postavljanja radne elektrode u elektrohemijsku ćeliju sa elektrolitom, eksperimentalni postupak za određivanje brzine korozije opisanom metodom obuhvata:

- praćenje promene potencijala otvorenog kola u zavisnosti od vremena, do uspostavljanja relativno stabilnog  $E_{kor}$
- polarizaciju radne elektrode u oblasti potencijala  $\pm 300$  mV u odnosu na uspostavljeni  $E_{kor}$ , uz registrovanje odgovarajućih vrednosti struje
- predstavljanje eksperimentalnih vrednosti struje i potencijala u obliku  $E-\log j$  zavisnosti
- ekstrapolaciju linearnih delova anodne i/ili katodne polarizacione krive do međusobnog preseka, odnosno do preseka sa pravom koju određuje vrednost  $E_{kor}$
- određivanje vrednosti  $\log j_{kor}$  na  $E_{kor}$ , odnosno gustine struje korozije  $j_{kor}$
- konverziju dobijene vrednosti za  $j_{kor}$  u dubinu prodiranja procesa korozije  $D_p$  (mm  $\text{god}^{-1}$ ), prema jednačini (7).

Nagibi Tafelovih pravih,  $b_a$  i  $b_c$ , mogu se odrediti iz dobijenih krivih polarizacije.

Logaritamska zavisnost struje od potencijala može da bude uzrok značajne greške pri određivanju  $j_{kor}$  [41, 105]. Na tačnost merenja može da utiče i nekompenzovana otpornost elektrolita. Omski gubici u rastvoru odražavaju se kao zakrivljenost Tafelove oblasti na krivoj polarizacije, što može dovesti do veoma pogrešnih procena brzine korozije, ukoliko se ne izvrši odgovarajuća korekcija.

U mnogim objavljenim radovima je izvršeno upoređivanje vrednosti za brzinu korozije dobijenih ekstrapolacijom Tafelovih pravih sa vrednostima koje su dobijene nekom nezavisnom metodom, kao što je metoda gubitka mase, ili analiza rastvora [104].

Velike gustine struje pri visokim vrednostima primenjene polarizacije ne odražavaju stanje sistema na korozionom potencijalu, posebno u slučaju anodne polarizacije, jer može doći do ireverzibilnih promena korozionog sistema koji se ispituje. S obzirom na brojna ograničenja metode i uticaj različitih faktora na vrednost gustine

struje korozije, metoda ekstrapolacije Tafelovih pravih za određivanje brzine korozije nije standardizovana.

### 3.5 KOROZIONA SVOJSTVA ZA LEGURA

Korozija ZA legura u mnogim prirodnim i različitim hemijskim sredinama ispitana je i detaljno opisana [36-38]. Uopšte uzev, navedene legure poseduju visoku otpornost prema koroziji u različitim korozionim sredinama [37], pri čemu prisustvo aluminijuma u legurama povoljno utiče na otpornost prema koroziji. Od svih ZA legura, ZA27 legura se odlikuje najvećom otpornošću prema koroziji.

**Atmosferska korozija.** ZA legure podležu opštoj, ravnomernoj koroziji u atmosferskim uslovima. Visoka otpornost prema koroziji je posledica obrazovanja zaštitnog sloja produkata korozije na površini legure [36]. Sastav ovog sloja (oksidi, hidroksidi, karbonati, simonkolit i td.) zavisi od hemijskog sastava atmosfere (ruralna, industrijska, primorska) [36]. Sa stanovišta korozije cinkovih legura, sumpor-dioksid je najštetnija zagađujuća materija u atmosferi, jer povećava kiselost atmosferskih padavina, što dovodi do delimičnog rastvaranja zaštitnog sloja produkata korozije. Hloridi talože negativno utiču na otpornost legura cinka prema koroziji.

Zavisnost brzine atmosferske korozije od vremena je približno linearna. Tipične vrednosti za brzinu korozije cinka i cinkovih legura u različitim atmosferskim uslovima date su u tabeli 3.1.

Tabela 3.1 Brzina korozije cinka i legura cinka u atmosferskim uslovima [36, 38]

Atmosfera	Brzina korozije ( $\mu\text{m god}^{-1}$ )
ruralna	0,1 – 2
primorska	1 – 10
urbana	2 – 10
industrijska	4 – 20

Ispitivanja u slanoj magli simuliraju atmosferske uslove u oblastima sa primorskom klimom (prisustvo hlorida, povišena vlažnost i temperatura vazduha) i često se koriste za ocenu relativne otpornosti prema koroziji ZA legura. Legure koje sadrže do 12 mas.% Al ponašaju se slično kao cink, dok ZA27 legura pokazuje znatno veću otpornost prema koroziji, slično aluminijumskoj leguri A 380 [36,37].

Korozija odlivaka od domaćih ZA legura, RAR<sup>®</sup>-12 i RAR<sup>®</sup>-27, nedavno je ispitivana u komori sa slanom maglom [100]. Obe legure podležu opštoj koroziji, koja



mestimično ima jamičasti karakter. Pokazano je da je brzina opšte korozije ZA12 legure veća od brzine korozije ZA27 legure [100], što se objašnjava različitim sadržajem aluminijuma u legurama.

**Korozija u vodi i vodenim rastvorima.** Ponašanje ZA legura u vodi je veoma slično ponašanju cinka. Legure podležu opštoj koroziji, pri čemu je brzina korozije u hladnoj pijaćoj vodi veoma niska, dok je u toploj vodi (50 do 70 °C) brzina korozije veća.

U morskoj vodi brzina korozije cinka je oko 25  $\mu\text{m god}^{-1}$  u tropskim morima, odnosno upola manja u morima i okeanima umerenog klimatskog pojasa. Na brzinu korozije u morskoj vodi takođe utiču plima i oseka, dubina na kojoj se legura primenjuje, kao i stepen zagađenosti morske vode [36].

Brzina korozije ZA legura u vodenim rastvorima elektrolita uglavnom zavisi od  $pH$  vrednosti rastvora. Uopšte, korozija je veoma izražena u rastvorima sa  $pH < 5$  i  $pH > 11,5$  [36, 37]. U slabo kiselim rastvorima ( $pH$  od 4,0 do 7,0) ZA27 legura poseduje veću otpornost prema koroziji nego cink, dok u alkalnim rastvorima ova legura počinje značajno da korodira kada  $pH \rightarrow 12$ . Ispitivanja korozije odlivaka od ZA27 legure, po metodi potpunog potapanja, pokazala su da legura podleže opštoj koroziji u  $pH$  oblasti od 6 do 11,5 (kao čist cink), uz malu brzinu korozije. Pri  $pH=4$ ,  $\beta$  faza u leguri je napadnuta korozijom, dok pri  $pH=12,8$  dolazi do selektivnog rastvaranja aluminijumom bogatih dendrita [50].

Otpornost ZA legura prema koroziji u različitim hemijskim sredinama, zemljištu, organskim hemikalijama i td. opisana je u [37].

U mnogim korozionim sredinama, korozija ZA legura je opšta, ravnomerna, pa se određivanje otpornosti prema koroziji vrši na osnovu vrednosti za brzinu korozije. Određivanje brzine korozije može se izvršiti na uzorcima koji se izlažu dejstvu korozije na atmosferskim korozionim stanicama (dugotrajna ispitivanja), u laboratorijskim komorama koje simuliraju i ubrzavaju uslove u prirodnim sredinama [100], ili potapanjem uzoraka u rastvore koji su po sastavu slični korozionim sredinama u realnim uslovima primene. U rastvorima elektrolita mogu se primeniti elektrohemijske metode za određivanje brzine korozije ZA legura.

### 3.5.1 Elektrohemijsko ponašanje i korozija cinka

Korozija ZA legura u vodenim rastvorima veoma je slična koroziji čistog cinka. Korozija cinka u drugim sredinama (atmosfera, zemljiše, organske i neorganske hemikalije i td.) detaljno je prikazana u [36,38].

Cink, kao amfoteran metal, pokazuje visoku otpornost prema koroziji u vodenim sredinama koje imaju približno neutralnu  $pH$  vrednost. Brzine korozije najmanje su u oblasti  $pH$  od 5,5 do 12, dok je za ZA legure brzina korozije najmanja u sredinama sa  $pH$  vrednošću od 5,0 do 11,5. U mnogim prirodnim vodama ( $pH$  od 5,0 do 8,5), brzina korozije cinka zavisi ne samo od vrednosti  $pH$ , nego i od prisutnih nečistoća, temperature vode, brzine kretanja vode i td. Tvrdoća vode je takođe značajan faktor. Tvrde vode su manje korozivne prema cinku, jer u njima dolazi do obrazovanja zaštitnih slojeva produkata korozije na površini metala. Sa povišenjem temperature povećava se brzina rastvaranja cinka (i brzina korozije ZA legura), što je naročito izraženo na 60 °C [36].

Korozija cinka u kiselim rastvorima je elektrohemijski proces u kome se cink anodno rastvara (oksiduje) prema reakciji:



Standardni potencijal ove reakcije je  $-0,763 \text{ V vs SHE}$ , odnosno  $-1,004 \text{ V vs ZKE}$ .

Za reakciju anodnog rastvaranja cinka u literaturi se najčešće navode vrednosti anodnog Tafelovog nagiba  $b_a$  od 25 do 40  $\text{mV dek}^{-1}$  [109], u zavisnosti od uslova eksperimenta. U nedavno objavljenom radu, koji tretira koroziju cinka u približno neutralnim rastvorima NaCl, u prisustvu atmosferskog kiseonika, nađeno je da se vrednosti anodnog Tafelovog nagiba kreću od 7 do 34  $\text{mV dek}^{-1}$  [110].

Istovremeno sa anodnim rastvaranjem cinka, u kiselim rastvorima odvija se redukcija vodoničnih jona [50]. Koncentracija  $\text{H}_3\text{O}^+$  jona je visoka, a brzina njihove difuzije velika, tako da je katodna reakcija kontrolisana prenosom naelektrisanja:



Sa povećanjem  $pH$  vrednosti rastvora ( $pH > 4,5$ ) koncentracija vodoničnih jona se smanjuje i reakcija izdvajanja vodonika postaje kinetički otežana. U tom slučaju atmosferski kiseonik u rastvoru deluje kao katodni reaktant, pa je brzina reakcije kontrolisana količinom raspoloživog kiseonika u rastvoru i njegovom difuzijom ka površini metala. Pri koroziji cinka u približno neutralnim rastvorima katodna reakcija je redukcija molekuskog kiseonika [38]:



Oslobađanje  $\text{OH}^-$  jona može da dovede do lokalnog povećanja  $pH$  vrednosti na katodnim mestima i do taloženja  $\text{Zn}(\text{OH})_2$  na površini elektrode. Proizvod rastvorljivosti cink-hidroksida je veoma nizak ( $3 \times 10^{-17}$ ) [38], tako da se  $\text{Zn}(\text{OH})_2$  taloži na površini metala i postepeno prelazi u cink-oksidi:



Rastvorljivost kiseonika u vodi je relativno niska ( $10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$  na  $25 \text{ }^\circ\text{C}$ ) [94], pa je transport kiseonika ka površini metala ograničen. Transport i elektrohemijaska redukcija kiseonika odvijaju se konsektivno, tako da sporiji stupanj određuje brzinu ukupne reakcije, odnosno brzinu korozije. Katodna redukcija kiseonika kontrolisana je brzinom difuzije kiseonika. Gustina struje korozije u ovom slučaju jednaka je gustini granične struje za redukciju kiseonika [94]. Ovo je tipično ne samo za koroziju cinka, nego i za koroziju drugih metala u neutralnim rastvorima, u prisustvu kiseonika. Pored toga, u približno neutralnim rastvorima čvrsti produkti korozije cinka su termodinamički stabilni i mogu da utiču na brzinu korozije tako što obrazuju barijeru koja ometa transport kiseonika do površine metala.

Hloridni joni negativno utiču na koroziju cinka u vodenim rastvorima, naročito ako su prisutni u količini većoj od  $50 \text{ mg dm}^{-3}$  [36]. Proces korozije obično počinje na površini cinka, na mestima gde su prisutne nečistoće ili površinski defekti (ogrebotine, abrazija) i odatle se širi bočno po površini metala, što se objašnjava rastvaranjem zaštitnog sloja cink-oksida pod dejstvom cink-hlorida i obrazovanjem baznog cink-hlorida koji ostaje u rastvoru [50].

U prisustvu legirajućih elemenata, menjaju se elektrohemijske osobine cinka kao što su elektrodni potencijal, kinetika rastvaranja, prenapetost za redukciju kiseonika ili izdvajanje vodonika, što se odražava na otpornost prema koroziji [36].

Visoka otpornost legura cinka prema koroziji u atmosferskim uslovima posledica je obrazovanja kompaktnog sloja produkata korozije, koji čvrsto prijanjaju za površinu legure. U produktima korozije koji nastaju u različitim tipovima atmosfere identifikovani su oksidi, hidroksidi i karbonati cinka [38]. U primorskim oblastima cink-hidroksi-hlorid je jedna od glavnih komponenata u produktima korozije cinka, dok se u industrijskim atmosferama javljaju cink-sulfat i bazni cink-sulfat.

Korozija odlivaka od legura cinka izučavana je tokom 20 godina izlaganja u različitim prirodnim atmosferama [111]. S obzirom da od mehaničkih svojstava zavisi

praktična primena odlivaka, praćena je promena mehanićkih karakteristika (zatezna ćvrstoća, izduženje, tvrdoća, udarna Źilavost) izloženih uzoraka tokom vremena. Promene vrednosti mehanićkih svojstava posle 5, 10 i 20 godina izlaganja (u odnosu na polazno stanje), uzete su kao merilo uticaja korozije na ispitivane odlivke [111].

### 3.6 KOROZIJA ĆESTIĆNIH KOMPOZITA SA OSNOVOM OD ZA27 LEGURE

ZA27 legura koristi se više od dve decenija kao osnova za dobijanje ćestićnih kompozita. Do sada su u svojstvu diskontinualnih ojaćanja korišćeni grafit, liskun, staklena vlakna, cirkon ( $ZrSiO_4$ ),  $ZrO_2$ ,  $Al_2O_3$  ćestice, SiC (ćestice, vlakna). Karakterizacija dobijenih kompozita vršena je na osnovu ispitivanja mehanićkih i/ili triboloških svojstva. Iako je poznato da ojaćavajuća faza (ćestice, vlakana) znatno utiće na otpornost kompozita prema koroziji [82], ima malo objavljenih radova o ispitivanju korozije diskontinualno ojaćanih kompozita sa osnovom od ZA27 legure [42-44].

Ispitivanje korozionih karakteristika kompozita sa osnovom od ZA27 legure, u koju su infiltrirane grafitne ćestice (1, 3 i 5 mas.%) [42], izvršeno je po metodi potpunog potapanja u rastvor HCl, sa ciljem da se ispita mogućnost primene dobijenih kompozita u tako agresivnim sredinama. Potapanje uzoraka je takođe izvršeno u motorno ulje SAE 40, koje se široko primenjuje u različitim tribomehanićkim sistemima. Ukupno vreme izlaganja dejstvu korozione sredine iznosilo je 60 ćasova. Ćestićni kompoziti ZA27/grafit podležu koroziji u rastvoru HCl, dok u motornom ulju SAE 40 korozija nije zapažena. Sa povećanjem sadržaja grafita u kompozitima raste otpornost kompozita prema koroziji. Prema objavljenim rezultatima, brzina korozije kompozita u rastvoru HCl opada sa vremenom [42]. Ispitivan je i uticaj termićke obrade na otpornost prema koroziji. Uzorci kompozita su Źareni na 320 °C u toku 2, 3 i 4 ćasa, a zatim hlađeni na vazduhu. Pokazano je da primenjena termićka obrada ima povoljan uticaj na otpornost kompozita prema koroziji [42].

Korozija kompozita sa osnovom od ZA27 legure, u koju su infiltrirane ćestice cirkonijum-silikata (kompokasting), ispitivana je takođe u rastvoru HCl [43], po metodi potpunog potapanja. Ustanovljeno je da je gubitak mase uzoraka kompozita posledica obrazovanja korozionih pitova na granićnoj površini matrica/ćestica. Pokazano je da brzina korozije opada sa vremenom izlaganja, kao i da otpornost prema koroziji raste sa povećanjem sadržaja ojaćavajućih ćestica u kompozitima [43].

Poznato je da kompoziti sa osnovom od ZA27 legure, koja je ojačana staklenim vlaknima, poseduju izvanrednu otpornost prema habanju [44]. Korozija ovih kompozita ispitana je u rastvoru HCl [44], metodom potapanja. Takođe je izvršeno ispitivanje korozije termički obrađenih uzoraka kompozita. Pokazano je da brzina korozije opada sa vremenom ispitivanja, kao i sa povećavanjem sadržaja staklenih vlakana u kompozitu. Primenjenom termičkom obradom može se značajno poboljšati otpornost kompozita prema koroziji, bez obzira na sadržaj staklenih vlakana. Zapaženo je da termički tretman utiče samo na osnovnu ZA27 leguru, dok uticaj termičke obrade na ojačavajuću fazu, odnosno na staklena vlakna, nije uočen. Staklena vlakna su hemijski inertna i ne reaguju sa metalnom osnovom na temperaturama koje su primenjene pri termičkoj obradi, odnosno ne utiču na hemijske osobine matične legure.

Prema navedenim rezultatima ispitivanja korozije diskontinualno ojačanih kompozita sa osnovom od ZA27 legure [42-44], otpornost prema koroziji raste sa povećanjem masenog udela dispergovane faze. Međutim, nije izučavan uticaj procesa korozije na mikrostrukturu i mehanička svojstva navedenih kompozita.

#### 4 DOBIJANJE I TERMIČKA OBRADA LIVENIH I TIKSOFORMIRANIH PROIZVODA OD ZA27 LEGURE I ČESTIČNIH ZA27/SiC KOMPOZITA

Eksperimenti za potrebe ovog rada izvršeni su u laboratorijskim uslovima i obuhvataju procesne eksperimente, u cilju dobijanja čestičnih ZA27/SiC kompozita, kao i karakterizaciju dobijenih kompozitnih materijala sa stanovišta mikrostrukture, mehaničkih svojstava i otpornosti prema koroziji.

Procesni deo eksperimentalnog rada obuhvata više eksperimentalnih celina. Najpre je izvršeno konvencionalno livenje ZA27 legure, a potom njeno tiksoformiranje. Tiksoformirana legura predstavlja metalnu osnovu čestičnih ZA27/SiC kompozita, koji su dobijeni kompokasting postupkom, tj. infiltracijom 1, 3 i 5 mas.% SiC čestica (veliĉine 40  $\mu\text{m}$ ) u poluoĉvrslu rastop legure, kao što je predviđeno planom eksperimenata.

Određen broj uzoraka matriĉne legure u livenom i tiksoformiranom stanju, kao i određen broj uzoraka dobijenih kompozita, podvrgnut je termiĉkoj obradi, sa ciljem da se uporedi mikrostruktura, mehaniĉka svojstva i otpornost prema koroziji svih navedenih materijala u livenom i termiĉki obrađenom stanju.

##### 4.1 LIVENJE ZA27 LEGURE

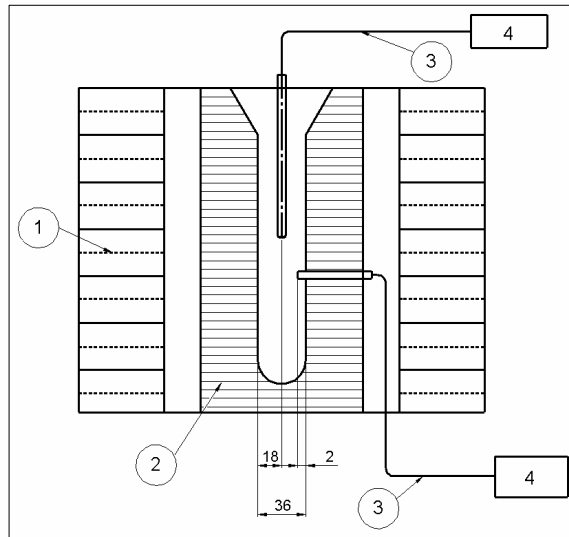
Cink–aluminijum legura sa 27 mas.% Al (nominalni sadržaj), dobijena od domaćeĝ proizvođaĉa ZA legura (livnica RAR<sup>®</sup> d.o.o., Batajnica), bila je polazni materijal ("master legura") za potrebe ovog eksperimentalnog rada. Provera hemijskog sastava legure izvršena je atomskom apsorpcionom spektrometrijom u Laboratoriji za materijale u INN "Vinĉa". Rezultati ispitivanja prikazani su u tabeli 4.1.

Tabela 4.1 Hemijski sastav Zn27Al1,5Cu0,02Mg legure

Element	Al	Cu	Mg	Fe	Sn	Cd	Pb	Zn
(mas.%)	26,3	1,54	0,018	0,062	0,002	0,005	0,004	ostatak

Na osnovu vrednosti masenih udela hemijskih elemenata u tabeli 4.1, moĝe se zakljuĉiti da je hemijski sastav Zn27Al1,5Cu0,02Mg legure veoma sliĉan hemijskom sastavu ZA27 legure, koji je naveden u standardu [14]. Iako je sadržaj bakra u Zn27Al1,5Cu0,02Mg leguri manji od sadržaja koji predviđa standard za ZA27 leguru [14], ispitivanja su pokazala da obe legure imaju identičnu strukturu, odnosno da je bakar prisutan uglavnom u obliku intermetalnog jedinjenja CuZn<sub>4</sub>.

Priprema osnovne legure za topljenje obuhvatila je isecanje elemenata šarže (polazna legura dostavljena je u vidu traka 20x15x200 mm), mehaničko čišćenje isečenih delova i ispiranje u alkoholu, da bi se izvršilo odmašćivanje. Izlivanje legure, posle topljenja, izvršeno je u predgrejanu (100 °C) čeličnu kokilu. Za održavanje temperature predgrevanja kokile na željenom nivou, primenjen je sklop prikazan na slici 4.1.



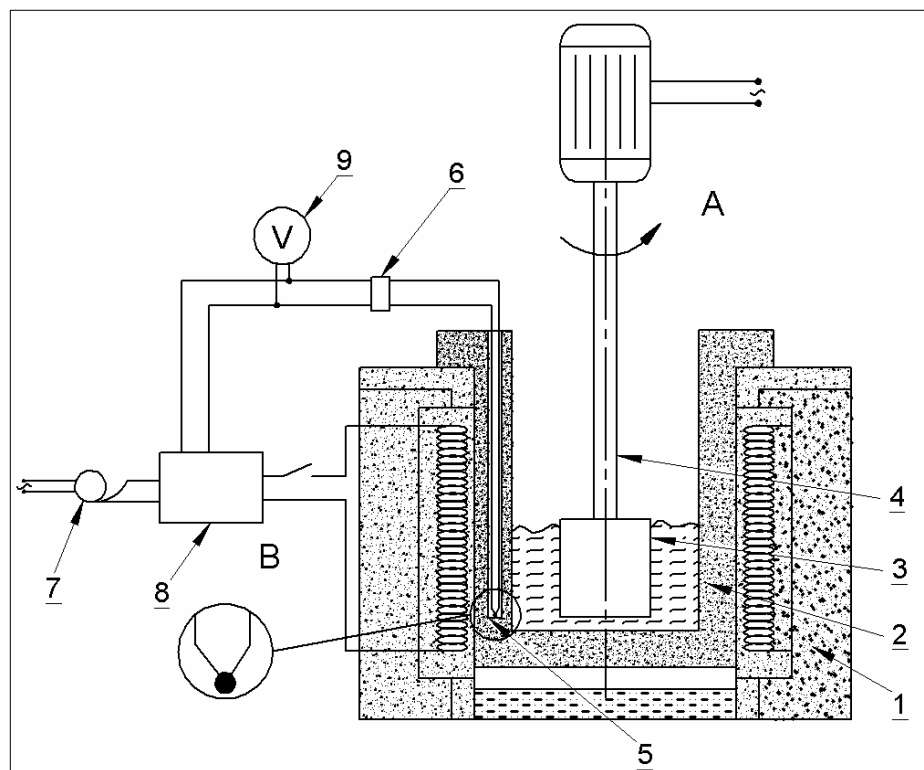
**Sl. 4.1 Šema aparature za kontrolu i regulaciju predgrevanja čelične kokile.**

Zahvaljujući neprekidnoj kontroli temperature na unutrašnjem zidu i u sredini kokile, očvršćavanje rastopa ZA27 legure izvršeno je u kontrolisanim uslovima.

Topljenje osnovne legure izvršeno je u elektrotpornoj peći, koja je prikazana na slici 4.2. Ova peć korišćena je tokom daljeg rada, za tiksoformiranje ZA27 legure i izradu čestičnih ZA27/SiC kompozita kompokasting postupkom. Procesni deo aparature (A) sastoji se iz laboratorijske elektrotporne peći (snage 2,5 kW) i mešača. Grejno telo je žica od kantala A1 ugrađena u odgovarajuće elemente od šamota. U radni prostor peći cilindričnog oblika smešten je lonac za topljenje. U ovom radu korišćen je lonac od alumine visine 150 mm, spoljnog prečnika 90 mm i unutrašnjeg prečnika 75 mm.

Topljenje i livenje ZA27 legure izvršeno je na sledeći način: u lonac za topljenje šaržirano je 700 do 900 g osnovne legure, po kampanji. Šarža je zagrejana, stopljena (temperatura topljenja ZA27 legure je 493 °C) i pregrejana do 580 °C, da bi se očistila šljaka sa površine rastopa. Zatim je temperatura rastopa snižena do 570 °C i rastop je izliven u čeličnu kokilu predgrejanu na 100 °C. Na taj način su dobijeni odlivci oblika

prizme, dimenzija 20x30x120 mm, od kojih su mašinski izrađeni uzorci za ispitivanje brzine korozije, mikrostrukture i ispitivanje mehaničkih karakteristika



Sl. 4.2 Šema aparature za topljenje ZA27 legure i izradu kompozita.

A-procesni deo, B-deo za kontrolu i regulaciju temperature.

1-elektrotopna peć, 2-lonac od alumine, 3-aktivni deo mešača, 4-vratilo,

5-termopar, 6-hladan spoj termopara, 7-autotransformator, 8-regulator

temperature, 9- kontrolni merač napona.

#### 4.2 TIKSOFORMIRANJE ZA27 LEGURE

Tiksoformiranje ZA27 legure izvršeno je da bi se postigla trajna transformacija dendritne u ne-dendritnu strukturu. Tiksoformirana struktura legure predstavlja strukturu osnove čestičnih ZA27/SiC kompozita koji su dobijeni kompokasting postupkom.

Postupak tiksoformiranja obuhvatio je dve faze. U prvoj fazi poluočvrslu rastop ZA27 legure izložen je silama smicanja, uz primenu mehaničkog mešanja. U drugoj fazi izvršeno je toplo presovanje tikso odlivaka, koji su dobijeni u prvoj fazi, da bi se smanjila poroznost, uz zadržavanje morfologije koja je ostvarena tiksoformiranjem.

U ovom radu primenjene su dve varijante za tiksoformiranje ZA27 legure. U okviru prve varijante vršeno je sporo mešanje rastopa legure (približno laminarni režim strujanja), a u okviru druge varijante primenjena je kombinacija sporog i intenzivnog

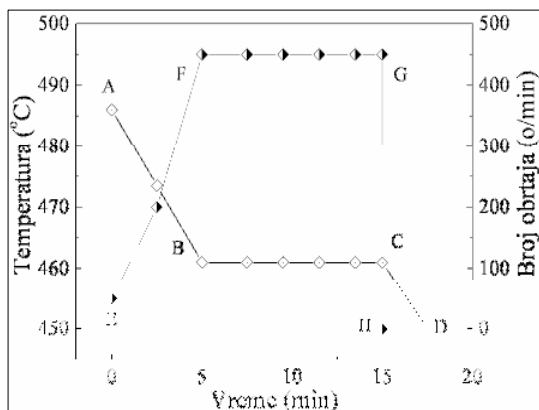


mešanja. Tiksoformiranje je izvršeno na aparaturi koja je prikazana na slici 4.2, uz odgovarajuću kontrolu temperature mešanja i regulaciju brzine obrtanja mešača.

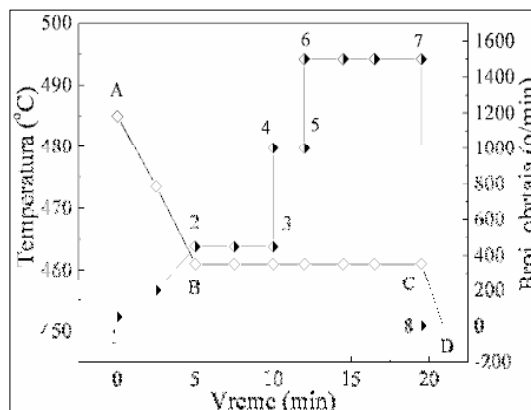
Priprema šarže (za obe varijante tiksoformiranja) obavljena je na isti način kao u slučaju dobijanja livene ZA27 legure (isecanje šarže, mehaničko čišćenje, ispiranje u alkoholu). Čista i odmašćena šarža uneta je u lonac elektrootporne peći i zagrejana do tačke topljenja. Rastop ZA27 legure je zatim pregrejan do 580 °C, da bi se očistila šljaka sa površine rastopa. Očišćen i pregrejan rastop ostavljen je da se ohladi do 485 °C. Ova temperatura nalazi se unutar temperaturnog intervala poluočvrstog stanja ZA27 legure, a prema dijagramu stanja aluminijum–cink [2] na toj temperaturi egzistira oko 15 mas.% čvrste faze. Na temperaturi od 485 °C, u rastop legure unet je pločasti mešač i aktivirano je njegovo lagano obrtanje. Uz postepeno povećanje brzine obrtanja mešača do 450 o/min, smanjivana je temperatura rastopa brzinom od 5 °C/min, do predviđene radne temperature od 461 °C.

Šematski prikaz prve faze tiksoformiranja, pri sporom mešanju i pri kombinovanom mešanju, prikazan je na slikama 4.3 i 4.4, respektivno. Tiksoformiranje ZA27 legure, isto za obe primenjene varijante, izvršeno je na temperaturi od 461 °C, pri brzini obrtanja mešača od 450 o/min. Ovo je na slici 4.3 predstavljeno pomoću duži AB (promena temperature) i duži EF (promena brzine mešanja), dok je na slici 4.4 predstavljeno kao duž AB (promena temperature), odnosno duž 1–2 (promena brzine mešanja). Po dostizanju radne temeprature (461 °C), u obe varijante tiksoformiranja primenjeno je izotermno mešanje (duž BC na slikama 4.3 i 4.4). Duž CD (slike 4.3 i 4.4) označava završni deo tiksoformiranja, nezavisno od primenjene varijante. Nakon prekida mešanja poluočvrstli rastop tiksoformirane ZA27 legure izotermno je ohlađen (sa peći) do temperature od 450 °C i izliven u čeličnu kokilu, prethodno predgrejanu na 300 °C. Dobijeni su odlivci tiksoformirane ZA27 legure u obliku prizme (20x30x120 mm).

Pomenute dve varijante tiksoformiranja razlikuju se po režimu promene brzine mešanja. U prvoj varijanti (režim sporog mešanja) predviđena brzina mešanja od 450 o/min održavana je konstatnom do kraja postupka (duž FG, slika 4.3), a zatim je mešanje trenutno prekinuto (duž GH, slika 4.3). Usled prestanka dejstva sila smicanja, poluočvrstli rastop ZA27 legure gubi karakteristike fluida, a njegov viskozitet se naglo povećava. Na taj način se zadržavaju promene u strukturi koje su postignute tokom tiksoformiranja. Posle hlađenja, transformisane čestice  $\alpha$  faze ostaju u strukturi tiksoformirane ZA27 legure.



Sl. 4.3 Šematski prikaz I faze tiksoformiranja (sporo mešanje).



Sl. 4.4 Šematski prikaz I faze tiksoformiranja (kombinovano mešanje).

U ovom radu primenjena je druga varijanta tiksoformiranja ZA27 legure, sa kombinovanim režimom mešanja (slika 4.4). Isti režim primenjen je pri mešanju poluočvrstih kompozitnih masa (kombinovano mešanje), u toku kompokasting postupka.

U drugoj fazi tiksoformiranja izvršeno je toplo presovanje odlivaka, koji su dobijeni u prvoj fazi procesa. Cilj toplog presovanja je da se smanji poroznost tiksoformiranih odlivaka. Dobijeni odlivci tiksoformirane ZA27 legure (20x 30x120 mm) mašinski su isečeni na uzorke dimenzija 20x30x5,5 mm, koji su podvrgnuti toplom presovanju u posebnom alatu. Presovanje je izvršeno na temperaturi od 350 do 370 °C (oblast  $\beta$  faze), uz pritisak presovanja od 150 MPa. Posle toplog presovanja mašinski su izrađeni uzorci za određivanje brzine korozije, kao i uzorci za ispitivanje mikrostrukture i mehaničkih svojstava.

Sporo mešanje (laminarni režim) poluočvrstih rastopa kompozitnih smeša pogodno je u slučaju dobijanja kompozitnih materijala sa relativno krupnim česticama ojačivača (>70  $\mu\text{m}$ ), pri većim masenim udelima ovih čestica [27]. Međutim, u slučaju infiltracije sitnih ojačavajućih čestica (<70  $\mu\text{m}$ ) u metalnu osnovu, laminarni režim mešanja je nepodesan, jer pri sporom mešanju kompozitnih masa dolazi do nagomilavanja i stvaranja trajnih nakupina čestica ojačivača. Ove nakupine kreću se u rastopu tokom mešanja i ostaju kao takve u strukturi kompozita po završetku procesa mešanja. Ako je udeo sitnih ojačavajućih čestica u kompozitnoj masi veći od 3 mas.%, veoma je teško postići povoljnu raspodelu ovih čestica u matrici kompozita, usled opisanog efekta stvaranja trajnih nakupina čestica.

U ovom radu je predviđeno da se za dobijanje kompozita koriste SiC čestice veličine 40  $\mu\text{m}$  (sitne čestice), pa je, zbog mogućeg stvaranja trajnih nakupina ovih čestica u osnovi kompozita pri sporom mešanju, planirano da se mešanje kompozitnih masa izvrši pri sporom i intenzivnom mešanju (kombinovan režim). Sporo mešanje (duž FG, slika 4.3) predviđeno je za razbijanje dendrita u osnovnoj leguri, bez velikih fluktuacija snage mešača, što je veoma značajno za rad sa većim količinama osnovne legure. Primenom intenzivnijeg mešanja moguće je promeni režim strujanja čestica ojačivača u rastopu kompozita i na taj način uticati na njihovu raspodelu u osnovi kompozita.

#### 4.3 DOBIJANJE ČESTIČNIH ZA27/SiC KOMPOZITA KOMPOKASTING POSTUPKOM

Kao što je ranije navedeno, osnovna legura za izradu kompozita, dobijena od domaćeg proizvođača ZA legura, po sastavu odgovara ZA27 leguri. Predviđeno je da se za dobijanje kompozita primeni kompokasting postupak, tj. da se izvrši infiltracija SiC čestica u metalnu osnovu u poluočvrslom stanju. Za izradu kompozita korišćen je silicijum-karbid koji se upotrebljava za izradu abrazivnih proizvoda, tip 37C (crni silicijum-karbid prosečne veličine 40  $\mu\text{m}$ ), dobijen od proizvođača abrazivnih proizvoda (Ginić Tocila<sup>®</sup> d.o.o., Barajevo).

Kompokasting postupkom dobijeni su odlivci čestičnih ZA27/SiC kompozita, sa 1, 3 i 5 mas.%. SiC čestica. Priprema i izvođenje kompokasting postupka zasnovani su na iskustvima stečenim tokom reoloških istraživanja poluočvrstih rastopa ZA27 legure i kompozita sa njenom osnovom [15], kao i tokom rada na razvijanju postupka tiksformiranja ZA27 legure, što je opisano u prethodnom odeljku.

Za dobijanje kompozitnih materijala korišćena je aparatura prikazana na slici 4.2. Tokom izvođenja kompokasting postupka uzimani su delovi poluočvrstih kompozitnih masa i kaljeni u vodi ("brze probe"), da bi se ispitala raspodela čestica ojačivača u osnovi, odnosno da bi se odredilo ukupno vreme mešanja kompozitne mase.

Kompokasting postupak koji je primenjen u ovom radu sastoji se od dve faze. U prvoj fazi je izvršena infiltracija čestica ojačivača u poluočvrsti rastop osnovne legure, uz mehaničko mešanje. Dobijeni su relativno porozni odlivci kompozita, koji su u drugoj fazi podvrgnuti toplom presovanju, da bi se smanjila poroznost odlivaka i poboljšala čvrstoća veze između matrice i ojačanja, odnosno da bi se poboljšala mehanička svojstva

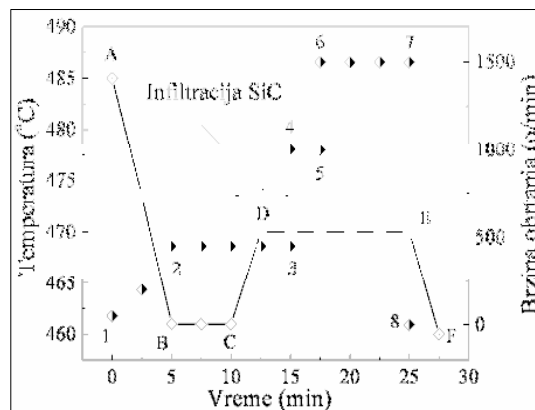
kompozita. Čvrstoća veze matrica/ojačanje takođe utiče na otpornost kompozita prema koroziji.

Prvom fazom kompokasting postupka obuhvaćene su sledeće aktivnosti:

- merenje, čišćenje i odmašćivanje šarži osnovne ZA27 legure (600 do 800 g po kampanji)
- priprema SiC čestica: merenje, sušenje u sušnici (na 200° C, 1 sat) da bi se uklonila vlaga
- topljenje i priprema rastopa osnovne legure (čišćenje od šljake i temperiranje)
- reološka priprema rastopa (5 min)
- kratkotrajno tiksoformiranje rastopa (5 min) u cilju razbijanja dendritne strukture
- infiltracija SiC čestica (3 do 7 min)
- izotermno mešanje (7,5 min)
- izlivanje kompozitne mase sa 460 °C u predgrejanu čeličnu kokilu (300° C).

SiC čestice nisu bile podvrgnute nikakvoj hemijskoj pripremi pre unošenja u poluočvrsti rastop osnovne legure. Osušene SiC čestice su neposredno pre infiltracije u posebnoj peći bile zagrejane do temperature bliske radnoj (450 °C), da bi se umanjio termalni šok prilikom infiltracije i izbeglo zahlađenje poluočvrstog rastopa osnovne legure.

Šematski prikaz kompokasting postupka pri dobijanju kompozita sa 3 mas.% SiC čestica dat je na slici 4.5. Obuhvaćene su aktivnosti od reološke pripreme rastopa osnovne legure do izlivanja poluočvrste kompozitne mase. Promena najvažnijih parametara kompokasting postupka (temperatura i brzina mešanja) prikazana je u zavisnosti od vremena.



Sl. 4.5 Šematski prikaz kompokasting postupka (ZA27/3% SiC).

Reološka priprema rastopa osnovne legure trajala je 5 minuta u svim eksperimentima za dobijanja kompozitnih materijala. Ova aktivnost prikazana je na dijagramu pomoću duži AB (promena temperature) i krive 1–2 (promena brzine mešanja).

Temperatura tiksoformiranja rastopa ZA27 legure određena je eksperimentalno (461 °C) i prikazana pomoću duži BC. Tiksoformiranje rastopa na ovoj temperaturi trajalo je 5 minuta, sa ciljem da se potpuno razgradi dendritna struktura osnovne legure. Po završetku tiksoformiranja započeta je infiltracija SiC čestica u poluočvrslu rastop (na 461 °C). U toku naredna 2,5 minuta temperatura je postepeno povećavana, uz dodavanje SiC čestica (duž CD na slici 4.5), da bi se sprečilo zgušnjavanje poluočvrslu rastopa usled dodatih čestica ojačivača. Kao što se vidi na dijagramu na slici 4.5 (duž 2–3), razbijanje dendritne strukture u osnovnoj leguri izvršeno je pri sporom mešanju rastopa (450 o/min), a pri istoj brzini mešanja izvršena je i infiltracija SiC čestica. Infiltracija je izvršena kontinuirano, uz mešanje, u cilju postizanja što povoljnije raspodele čestica u metalnoj osnovi. U konkretnom slučaju dobijanja kompozita sa 3 mas.% SiC čestica, infiltracija je izvršena za 5 minuta (slika 4.5). U daljem toku postupka, mešanje je vršeno u izotermnom režimu do kraja postupka, na temperaturi od 470 °C (duž DE). Što se tiče brzine mešanja, nakon izvršene infiltracije, brzina obrtanja mešača je trenutno povećana na 1000 o/min (prelazna brzina). Ova brzina mešanja primenjena je u vrlo kratkom vremenu (2,5 minuta), u cilju kontrolisane promene režima strujanja SiC čestica u poluočvrslu rastopu ZA27 legure i stabilizacije poluočvrslu rastopa kompozita. Nakon toga, primenjeno je intenzivno mešanje, pri brzini obrtanja mešača od 1500 o/min, u toku narednih 7,5 minuta (duž 6–7), tj. do kraja postupka.

U opisanom kompokasting postupku ostvaren je režim strujanja čestica ojačivača od zida posude za topljenje ka unutrašnjosti mase rastopa. Izbegnuto je stvaranje grupisanih nakupina SiC čestica, što je ranije bilo zapaženo pri sporom mešanju (450 o/min) [15]. Po završetku predviđenog vremena mešanja kompozitne mase (ukupno 15 min) isključen je mešač, čime je mešanje naglo prekinuto (duž 7–8). Došlo je do trenutnog povećanja viskoziteta poluočvrslu rastopa kompozitne mase i zarobljavanja čestica ojačivača u tom rastopu, pri čemu je raspodela čestica unutar osnovne legure ostala ista kakva je bila u trenutku neposredno pre prekida mešanja. Hlađenje poluočvrslu rastopa kompozitne mase vršeno je sa peći (brzinom od 5 °C/min) do temperature od 460 °C, kada je izvršeno izlivanje u čeličnu kokilu, prethodno predgrejanu na 300 °C. Na taj način, dobijeni su odlivci kompozita u obliku prizme (20x30x120 mm).

Temperatura infiltracije i vreme infiltracije ojačavajućih čestica, u toku kompokasting postupka, zavise od masenog udela čestica u kompozitu. Ovi podaci, kao i podaci o ukupnom vremenu trajanja kompokasting postupka, za svaki kompozitni materijal dobijen u okviru ovog rada, dati su u Tabeli 4.2

Tabela 4.2 Vrednosti procesnih parametara kompokasting postupka

Procesni parametri	SiC čestice (mas.%)		
	1	3	5
$T_r$ (°C)	465	470	475
$v_{inf}$ (min)	3	5	7
$v_{uk}$ (min)	20,5	22,5	24,5

$T_r$  - radna temperatura mešanja posle infiltracije (°C),  $v_{inf}$  - vreme infiltracije (min),

$v_{uk}$  - ukupno vreme kompokasting postupka (min).

U drugoj fazi kompokasting postupka izvršeno je toplo presovanje dobijenih kompozitnih materijala. Pizmatični odlivci, koji su dobijeni u prvoj fazi postupka, mašinski su isečeni na uzorke dimenzija 20x30x5,5 mm, koji su podvrgnuti toplom presovanju. Pritisak presovanja za svaki kompozit određen je u preliminarnim eksperimentima i zavisi od količine infiltriranih čestica ojačivača, kao što je prikazano u tabeli 4.3. Uspešnost presovanja ocenjena je na osnovu ispitivanja poroznosti odlivaka (primenom optičke mikroskopije). Sva presovanja izvršena su u temperaturnom intervalu  $\beta$  faze (od 350 do 370 °C).

Tabela 4.3 Pritisak toplog presovanja odlivaka čestičnih ZA27/SiC kompozita

SiC čestice (mas.%)	1	3	5
$P$ (MPa)	150	200	250

Posle toplog presovanja kompozitnih materijala, mašinski su izrađeni uzorci za ispitivanja korozije i mikrostrukture, kao i uzorci za ispitivanje mehaničkih svojstava.

#### 4.4 TERMIČKA OBRADA LIVENE I TIKSOFORMIRANE ZA27 LEGURE I ZA27/SiC KOMPOZITA

Uzorci za sva predviđena ispitivanja izrađeni su mašinskim isecanjem od livene i tiksoformirane ZA27 legure, kao i od dobijenih ZA27/SiC kompozita sa 1, 3 i 5 mas.% SiC čestica. Planiran broj uzoraka podvrgnut je termičkoj obradi po T4 režimu: zagrevanje uzoraka na 370 °C za vreme od 3 sata i kaljenje u vodi. Kao što je ranije navedeno, ovaj režim termičke obrade odabran je na osnovu rezultata strukturnih i mehaničkih ispitivanja termički obrađenih uzoraka ZA27 legure [15].

Zagrevanje uzoraka izvršeno je u laboratorijskoj elektrootpornoj peći za termičku obradu, snage 3 kW, sa mernim rasponom od 100 do 1100 °C i tačnošću  $\pm 5$  °C u odnosu na zadatu temperaturu (proizvođač Zlatarna, Celje).

## 5 ISPITIVANJE OTPORNOSTI PREMA KOROZIJI, MIKROSTRUKTURE I MEHANIČKIH SVOJSTAVA ODLIVAKA ZA27 LEGURE I ČESTIČNIH ZA27/SiC KOMPOZITA

U okviru ovoga rada izvršeno je ispitivanje otpornosti prema koroziji ZA27 legure i čestičnih ZA27/SiC kompozita, u livenom i termički obrađenom stanju, kao i ispitivanje uticaja procesa korozijena mikrostrukturu i mehanička svojstva navedenih materijala.

Otpornost prema koroziji određena je na osnovu vrednosti za brzinu opšte korozije u rastvoru natrijum-hlorida (3,5 mas.% NaCl,  $pH=6,7$ ). Za određivanje brzine korozije primenjene su sledeće metode:

- metoda potapanja
- merenje polarizacione otpornosti
- ekstrapolacija Tafelovih pravih.

Karakterizacija osnovne legure i kompozita izvršena je na osnovu:

- ispitivanja mikrostrukture, pomoću svetlosne i skenirajuće elektronske mikroskopije, sa energo disperzivnom spektrometrijom (EDS) za hemijsku analizu mikrokonstituenata
- ispitivanja mehaničkih svojstava: određivanje granice tečenja pri ispitivanju pritiskivanjem i merenje tvrdoće.

Za ispitivanje faznog sastava produkata korozije primenjena je rendgenostrukturalna analiza.

### 5.1 UZORCI I PRIPREMA UZORAKA

Za predviđena ispitivanja brzine korozije, mikrostrukture i mehaničkih svojstava izrađeni su odgovarajući uzorci od livene i tiksoformirane ZA27 legure, kao i od dobijenih kompozitnih materijala (sa 1, 3 i 5 mas.% SiC čestica). Planiran broj uzoraka je termički obrađen (režim T4). Oblik i veličina uzoraka, kao i priprema površine uzoraka, su u skladu sa metodama ispitivanja. Priprema površine uzoraka izvršena je na isti način za termički obrađene uzorke, kao i za one koji nisu bili termički obrađeni.

*Uzorci za određivanje brzine korozije* po metodi potpunog potapanja i elektrohemijskim polarizacionim metodama, su oblika pločice, dimenzija 28x18x3mm. Priprema površine uzoraka vršena je grubim, suvim brušenjem na brusilici, a zatim mokrim brušenjem pomoću brusnog papira (SiC) finoće 240, 360, 600 i 800, redom.



Uzorci su potom isprani toplom tekućom vodom, destilovanom vodom, acetonom i osušeni na vazduhu. Do početka predviđenih ispitivanja uzorci su čuvani u eksikatoru.

**Uzorci za ispitivanje mikrostrukture** primenom OM i SEM su cilindričnog oblika (prečnik 5 mm, visina 8 mm). Izrađeni su mašinskom obradom na strugu (fino struganje). Priprema uzoraka za ispitivanje polazne strukture obavljena je na sledeći način: uzorci su zatopljeni u polimetakrilat, a zatim podvrgnuti mokrom brušenju pomoću brusnih papira (SiC) finoće 240, 360, 600 i 800, redom. Posle toga, uzorci su polirani na filcu za poliranje uz korišćenje dijamantske paste (veličina čestica 2 do 5  $\mu\text{m}$ ), dok je završno poliranje izvedeno primenom dijamantske paste sa česticama veličine do 2  $\mu\text{m}$ . Ispitivanje strukture pomoću OM vršeno je na poliranim i nagriženim uzorcima. Za nagrižanje je korišćen vodeni rastvor azotne kiseline (9 vol.%  $\text{HNO}_3$ ). Ispitivanje strukture pomoću SEM vršeno je na poliranim uzorcima.

Neposredno pre izlaganja dejstvu korozivne sredine (3,5 % NaCl,  $\text{pH}=6,7$ ) uzorci su odmašćeni acetonom i osušeni na vazduhu. Po završetku izlaganja uzorci su isprani destilovanom vodom i pripremljeni za metalografska ispitivanja, na isti način kao uzorci za ispitivanje polazne strukture.

**Uzorci za određivanje granice tečenja pri ispitivanju pritiskivanjem** izrađeni su mašinskom obradom (fino struganje). Uzorci su cilindričnog oblika (prečnik 5 mm, visina 8 mm), sa odnosom između visine i prečnika  $h/d = 1,6$ .

Pre izlaganja uzoraka dejstvu korozivne sredine uzorci su odmašćeni acetonom i osušeni na vazduhu. Izvršena je stroga kontrola planparalelnosti baznih ravni uzoraka, uz korekciju, po potrebi, pomoću specijalnog uređaja.

Posle izlaganja dejstvu korozivne sredine, uzorci su isprani destilovanom vodom i podvrgnuti pripremi za ispitivanje. Izvršeno je brušenje baznih ravni uzoraka, da bi se uklonili produkti korozije i obezbedila planparalelnost. Mokro brušenje uzoraka je obavljeno primenom specijalnog alata – držača, pomoću brusnih papira (SiC).

**Uzorci za ispitivanje tvrdoće** su cilindričnog oblika (prečnik 5 mm, visina 8 mm). Priprema površine uzoraka izvršena je na isti način kao i priprema poliranih uzoraka za ispitivanje mikrostrukture.

## 5.2 ODREĐIVANJE BRZINE KOROZIJE

Određivanje brzine korozije matične legure i ZA27/SiC kompozita izvršeno je na osnovu gubitka mase uzoraka, posle predviđenog vremena izlaganja u korozivnoj sredini, kao i

primenom elektrohemijjskih polarizacionih merenja. Ispitivanja su izvršena na uzorcima koji nisu bili podvrgnuti termičkoj obradi, kao i na uzorcima koji su termički obrađeni.

### 5.2.1 Metoda potapanja

Određivanje brzine korozije izvršeno je na osnovu gubitka mase uzoraka, koji su tokom 30 dana bili potpuno potopljeni u nepokretnom rastvoru natrijum-hlorida (3,5 mas.% NaCl,  $pH=6,7$ ), na sobnoj temperaturi. Priprema uzoraka i njihovo izlaganje izvršeni su u skladu sa standardom [102]. Pre potapanja izmerena je masa uzoraka sa tačnošću 0,0001 g ( $m_1$ ). Uzorci su izloženi u vertikalnom položaju, po 3 uzorka od svake vrste ranije navedenih materijala (15 livenih i 15 termički obrađenih uzoraka).

Vreme izlaganja uzoraka matrične legure i kompozita dejstvu rastvora NaCl odabrano je na osnovu poznatih vrednosti za brzinu korozije cinka u hloridnim rastvorima [36] i brzinu korozije ZA legura u sredinama koje sadrže hloride [100], kao i na osnovu preporuka datih u [50]. Izlaganje uzoraka trajalo je 30 dana.

Po isteku predviđenog perioda izlaganja (720 h) uzorci su izvađeni iz korozione sredine i isprani destilovanom vodom. Produkti korozije sa površine uzoraka uklonjeni su hemijskim postupkom [103]. Uzorci su zatim ponovo izmereni ( $m_2$ ), da bi se odredio gubitak mase za vreme izlaganja dejstvu rastvora NaCl, tj.  $\Delta m = m_1 - m_2$ .

Brzina korozije  $v_{kor}$  (mm god<sup>-1</sup>) izračunata je prema izrazu (2):

$$v_{kor} = \frac{8,76 \cdot \Delta m}{d \cdot A \cdot \tau} \quad (2)$$

na osnovu poznatog gubitka mase  $\Delta m$ , gustine  $d$  i površine uzorka  $A$ , i vremena izlaganja  $\tau$  (720 h). S obzirom da je od svake vrste materijala izloženo po 3 uzorka,  $\Delta m$  predstavlja srednju vrednost gubitka mase za tri pojedinačna uzorka (merjenja).

Teorijska gustina kompozita sa 1, 3 i 5 mas.% SiC čestica,  $d_{ZA27/SiC}$  (g cm<sup>-3</sup>), može se izračunati prema sledećoj jednačini:

$$d_{ZA27/SiC} = d_{ZA27} \cdot V_{ZA27} + d_{SiC} \cdot V_{SiC} \quad (28)$$

gde je  $V_{ZA27}$  zapreminski udeo ZA27 legure u kompozitu, a  $V_{SiC}$  je zapreminski udeo SiC čestica u kompozitu. Gustina ZA27 legure je 5 g cm<sup>-3</sup>, a gustina SiC je 3,21 g cm<sup>-3</sup> [62].

Zapreminski udeo ZA27 legure u kompozitu  $V_{ZA27}$  izračunat je na osnovu masenih udela osnove (ZA27) i ojačivača (SiC), prema sledećem izrazu [112]:

$$V_{ZA27} = \frac{100}{1 + \frac{G_{SiC} \cdot d_{ZA27}}{G_{ZA27} \cdot d_{SiC}}} \quad (29)$$

Analogno, zapreminski udeo SiC čestica u kompozitu izračunat je prema izrazu:

$$V_{SiC} = \frac{100}{1 + \frac{G_{ZA27} \cdot d_{SiC}}{G_{SiC} \cdot d_{ZA27}}} \quad (30)$$

U jednačini (29) i (30),  $G_{ZA27}$  i  $G_{SiC}$  predstavljaju maseni udeo legure i maseni udeo SiC čestica u kompozitu, dok ostali simboli imaju značenje kao u jednačini (28). Na osnovu jednačina (28-30) izračunate su vrednosti za gustinu ZA27/SiC kompozita (tabela 5.1).

Tabela 5.1 Teorijska gustina čestičnih ZA27/SiC kompozita

Kompozit	Gustina (g cm <sup>-3</sup> )
ZA27/1% SiC	4,97
ZA27/3% SiC	4,92
ZA27/5% SiC	4,87

Teorijske vrednosti za gustinu ZA27/SiC kompozita sa 1, 3 i 5 mas.% SiC čestica upotrebljene se za izračunavanje brzine korozije kompozita  $v_{kor}$  (mm god<sup>-1</sup>).

### 5.2.2 Elektrohemijske metode

Elektrohemijske metode koje su u ovom radu primenjene za određivanje brzine korozije ZA27 legure i ZA27/SiC kompozita zasnovane su na elektrohemijskim polarizacionim merenjima.

Sva polarizaciona merenja izvršena su na sobnoj temperaturi ( $t = 23 \pm 2$  °C), u elektrohemijskoj ćeliji za rad sa ravnim uzorcima, koja omogućava da određena površina uzorka, tj. radne elektrode ( $A = 1$  cm<sup>2</sup>) bude u kontaktu sa elektrolitom (3,5 mas. % NaCl,  $pH = 6,7$ ). Jedna konstrukcija elektrohemijske ćelije za rad sa ravnim uzorcima prikazana je na slici 5.1. U ćeliju je takođe smeštena referentna elektroda (zasićena kalomelova elektroda, ZKE) i pomoćna elektroda (Pt mrežica). Radna elektroda (uzorak) postavljena je sa spoljašnje strane ćelije. Priprema površine radne elektrode (uzorci matrične legure i kompozita) izvršena je kao što je opisano u odeljku 5.1.



Sl. 5.1 Elektrohemijska ćelija za rad sa ravnim uzorcima.

Neposredno pre ispitivanja, radna elektroda je mokro brušena brusnim papirom sa SiC (finoće 800), isprana acetonom, a zatim destilovanom vodom. Odmah posle dovođenja radne elektrode u kontakt sa rastvorom u ćeliji, započelo je praćenje potencijala otvorenog kola, koje je trajalo 30 do 60 min pre početka polarizacionih merenja. Merenja su izvršena pomoću potenciostata Gamry Reference 600 Potentiostat. Po uspostavljanju stabilnog korozionog potencijala vršena je polarizacija elektrode u uskoj oblasti potencijala u odnosu na uspostavljeni  $E_{kor}$ , u cilju određivanja polarizacione otpornosti  $R_p$ . Posle završenih polarizacionih merenja u ovoj oblasti, radna elektroda je ostavljena na potencijalu otvorenog kola, dok se ponovo uspostavi stabilan korozioni potencijal. Potom je izvršena polarizacija elektrode u cilju dobijanja Tafelovih  $E$ - $\log j$  zavisnosti.

Na svakom uzorku izvršena su po 3 nezavisna elektrohemijska polarizaciona merenja, uz dobru ponovljivost. U ovom radu prikazani su reprezentativni rezultati izvršenih polarizacionih merenja.

**Merenje polarizacione otpornosti.** Po uspostavljanju stabilnog korozionog potencijala, radna elektroda je katodno polarizovana ( $-15$  mV vs  $E_{kor}$ ), a zatim je izvršena potenciodinamička polarizacija do  $+15$  mV vs  $E_{kor}$  brzinom od  $0,2$  mV s $^{-1}$ . Na osnovu eksperimentalnih vrednosti primenjene polarizacije i registrovanih strujnih odziva dobijene su odgovarajuće  $E$ - $j$  zavisnosti, odnosno krive polarizacije za svaki uzorak. Vrednost polarizacione otpornosti određena je iz nagiba eksperimentalne krive ( $dE/dj$ ) na korozionom potencijalu  $E_{kor}$ . Na osnovu poznate vrednosti  $R_p$  izračunata je gustina struje korozije  $j_{kor}$ , prema izrazu (14), odnosno (15), uz poznate vrednosti Tafelovih nagiba  $b_a$  i  $b_c$ .

**Ekstrapolacija Tafelovih pravih.** Kao što je napred navedeno, posle polarizacije elektrode malim vrednostima primenjenog potencijala u cilju određivanja  $R_p$ , radna elektroda je ostavljena na potencijalu otvorenog kola, sve do uspostavljanja relativno stabilne vrednosti  $E_{kor}$ . Zatim je izvršena katodna polarizacija elektrode ( $-250$  mV vs  $E_{kor}$ ), i potenciodinamička polarizacija, idući od katodnih ka anodnim potencijalima [104, 113, 114], do  $+250$  mV vs  $E_{kor}$ . Polarizacija je izvedena brzinom od  $0,2$  mV  $s^{-1}$ . Dobijene su katodne i anodne krive polarizacije za svaki uzorak, odnosno Tafelovi grafici  $E-\log j$ . Ekstrapolacijom linearne oblasti anodne krive polarizacije do preseka sa pravom koju određuje vrednost  $E_{kor}$  dobijena je vrednost  $\log j_{kor}$ , odnosno gustina struje korozije  $j_{kor}$  na korozionom potencijalu  $E_{kor}$ . Pored toga, određene su vrednosti anodnog i katodnog Tafelovog nagiba,  $b_a$  i  $b_c$ .

Elektrohemijskim polarizacionim merenjima dobijena je gustina struje korozije  $j_{kor}$  kao merilo brzine korozije. Direktna konverzija gustine struje korozije  $j_{kor}$  ( $\mu A\ cm^{-2}$ ) u dubinu prodiranja procesa korozije  $D_P$  (mm  $god^{-1}$ ) izvršena je na osnovu izraza (7):

$$D_P = \frac{3,27 \cdot 10^{-3} \cdot j_{kor} \cdot E_W}{d} \quad (7)$$

gde je  $E_W$  ekvivalentna težina ZA27 legure, a ostali simboli imaju uobičajeno značenje.

Ekvivalentna težina ZA27 legure izračunata je na osnovu ranije datog izraza (8):

$$E_W = \frac{I}{\sum \frac{f_i \cdot n_i}{M_i}} \quad (8)$$

gde je:  $f_i$  – maseni udeo elementa  $i$  u leguri,  $n_i$  – valenca elementa  $i$  u leguri,  $M$  – atomska masa elementa  $i$ . Pri izračunavanju ekvivalentne težine ZA27 legure, uzeti su u obzir svi elementi čiji je udeo u leguri veći od 1 mas.%, odnosno cink, aluminijum i bakar. Na osnovu hemijskog sastava ZA27 legure koja je korišćena u ovom radu izračunata ekvivalentna težina ZA27 legure iznosi 19,1.

### 5.3 ISPITIVANJE MIKROSTRUKTURE

Mikrostruktura i površinska morfologija livene i tiksoformirane ZA27 legure i čestičnih ZA27/SiC kompozita ispitana je na odgovarajućim uzorcima, pre izlaganja dejstvu korozione sredine i posle 30 dana izlaganja. Ispitivanja su izvršena na poprečnom preseku uzoraka pomoću svetlosne i skenirajuće elektronske mikroskopije. Za ispitivanja pomoću

OM korišćen je Carl Zeiss svetlosni mikroskop, dok je za SEM ispitivanja primenjen JEOL JSM – 5800 skening elektronski mikroskop spregnut sa Oxford Link ISIS energodisperzivnim spektrometrom.

## 5.4 ISPITIVANJE MEHANIČKIH SVOJSTAVA

### 5.4.1 Granica tečenja pri ispitivanju pritiskivanjem

Ispitivanje mehaničkih svojstava obuhvatilo je merenje tvrdoće matične legure i čestičnih ZA27/SiC kompozita i određivanje granice tečenja pri ispitivanju pritiskivanjem. Ove karakteristike značajne su za materijale koji poseduju tribološki potencijal. ZA27 legura se zbog visoke otpornosti prema habanju široko primenjuje za izradu različitih vrsta ležajeva u mašinskoj industriji, dok se ZA27/SiC kompoziti odlikuju većom tvrdoćom i većom otpornošću na habanje od ZA27 legure, što ukazuje na područje njihove primene.

Kao što je ranije navedeno, za ispitivanje mehaničkih svojstava kompozita primenjuju se iste metode koje se koriste za ispitivanje homogenih metalnih materijala, uz odgovarajuće modifikacije.

Vrednost granice tečenja, pri ispitivanju pritiskivanjem, određena je na uzorcima ZA27 legure (liveno i tiksoformirano stanje) i na uzorcima čestičnih ZA27/SiC kompozita sa različitim udelom SiC čestica (1, 3 i 5 mas.%), kao i na termički obrađenim uzorcima svih navedenih materijala. Granica tečenja određena je na uzorcima koji nisu bili izloženi dejstvu korozione sredine, i na uzorcima koji su 180 dana bili izloženi dejstvu rastvora NaCl (3,5 mas.%,  $pH=6,7$ ).

Uzorci koji su bili izloženi dejstvu korozione sredine, pripremljeni su pre određivanja granice tečenja. Bazne ravni uzoraka obrađene su brušenjem, da bi se ostvarila planparalelnost gornje i donje bazne ravni, odnosno ispunio neophodan uslov pri ispitivanju pritiskivanjem. Odstranjeni su produkti korozije, mikropore i mikroprslina, koje su nastale na baznim ravnima pri odvijanju procesa korozije, što znači da je ispitan samo uticaj korozije na spoljnoj površini ("omotaču") cilindričnog uzorka na vrednost granice tečenja.

Određivanje granice tečenja pri ispitivanju pritiskivanjem izvršeno je na sobnoj temperaturi ( $23\pm 2$  °C), pomoću kralice Instron. Primenjena je brzina pritiskivanja od 1 mm min<sup>-1</sup>. Ispitana su po 3 uzorka livene i tiksoformirane matične legure, kao i po 3 uzorka od svake vrste kompozita. Na osnovu dobijenih rezultata izračunata je srednja vrednost granice tečenja pri ispitivanju pritiskivanjem, za svaki od navedenih materijala.

#### **5.4.2 Tvrdoća**

Ispitivanje tvrdoće izvršeno je na uzorcima svih ranije navedenih materijala, koji nisu bili podvrgnuti termičkoj obradi, kao i na uzorcima koji su termički obrađeni (T4 režim). Ispitivanje tvrdoće izvršeno je po Vikersu (Vickers), na sobnoj temperaturi ( $23\pm 2$  °C). Za ispitivanje je korišćen uređaj Karl Frank GMBH. Primenjeno opterećenje pri merenju bilo je 5 kg. Na svakom uzorku izvršeno je po 5 merenja, na različitim mestima na površini uzorka, a zatim je izračunata srednja vrednost tvrdoće za svaki od navedenih materijala.

#### **5.5 ISPITIVANJE PRODUKATA KOROZIJE**

Za identifikaciju faznog sastava produkata korozije livene i termički obrađene ZA27 legure primenjena je metoda koja se zasniva na difrakciji X-zračenja (XRD). Ispitivanje je izvršeno posle 30 dana izlaganja uzoraka u rastvoru natrijum-hlorida (3,5 mas.% NaCl). Produkti korozije, koji su otpali sa površine uzoraka tokom izlaganja, istaložili su se u rastvoru za ispitivanje, u obliku belog taloga. Posle uklanjanja uzoraka, izvršena je filtracija rastvora, a dobijeni talog osušen je na vazduhu. Praškasti produkti korozije podvrgnuti su XRD analizi na uređaju Siemens model D500.

## 6 OTPORNOST PREMA KOROZIJI ODLIVAKA ZA27 LEGURE I ČESTIČNIH ZA27/SiC KOMPOZITA

Otpornost prema koroziji navedenih materijala određena je na osnovu vrednosti za brzinu opšte korozije u rastvoru natrijum-hlorida.

### 6.1 BRZINA KOROZIJE ODLIVAKA ZA27 LEGURE I ČESTIČNIH ZA27/ SiC KOMPOZITA

#### 6.1.1 Metoda potapanja

Uzorci matrične legure i dobijenih kompozita bili su izloženi dejstvu korozione sredine po metodi potpunog potapanja u toku 30 dana. Tokom izlaganja, na uzorcima je zapaženo obrazovanje produkata korozije u obliku voluminoznih taloga bele boje. Posle uklanjanja produkata korozije, zapaženo je da je proces korozije tekao uglavnom ravnomerno po površini osnovne legure i kompozita. Isto zapažanje važi i za termički obrađene uzorke.

Na osnovu gubitka mase uzoraka izračunata je brzina opšte korozije odlivaka matrične legure i kompozita. Dobijene vrednosti prikazane su u tabeli 6.1.

Tabela 6.1 Brzina korozije odlivaka ZA27 legure i čestičnih ZA27/SiC kompozita određena metodom potapanja

Materijal	Brzina korozije (mm god <sup>-1</sup> )
ZA27 liveno	0,118
ZA27 liveno + T4	0,095
ZA27 tikso	0,120
ZA27 tikso + T4	0,190
ZA27/1% SiC	0,130
ZA27/1% SiC + T4	0,235
ZA27/3% SiC	0,150
ZA27/3% SiC + T4	0,288
ZA27/5% SiC	0,175
ZA27/5% SiC + T4	0,318



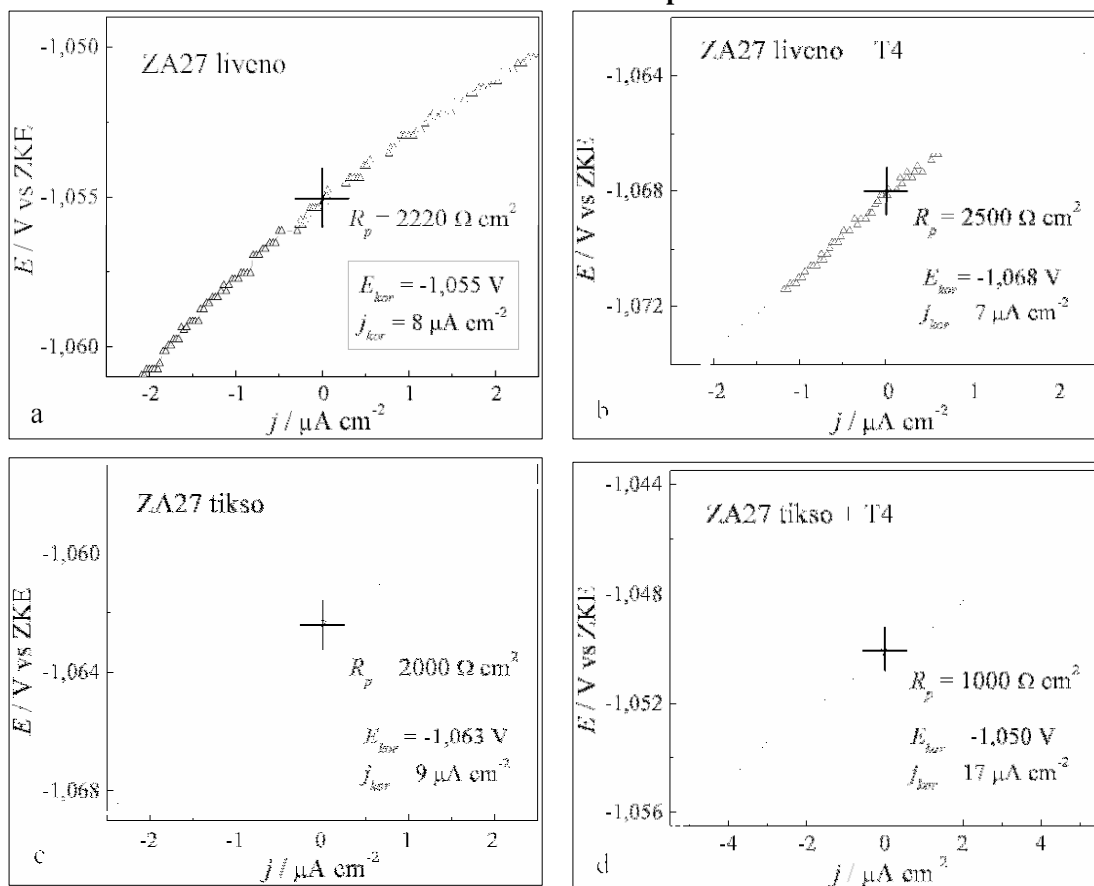
Kao što se vidi u tabeli 6.1, izračunata vrednost brzine korozije za livenu ZA27 leguru je  $0,118 \text{ mm god}^{-1}$ , što je u saglasnosti sa [38], dok je za termički obrađenu leguru dobijena nešto manja vrednost, tj.  $0,095 \text{ mm god}^{-1}$ .

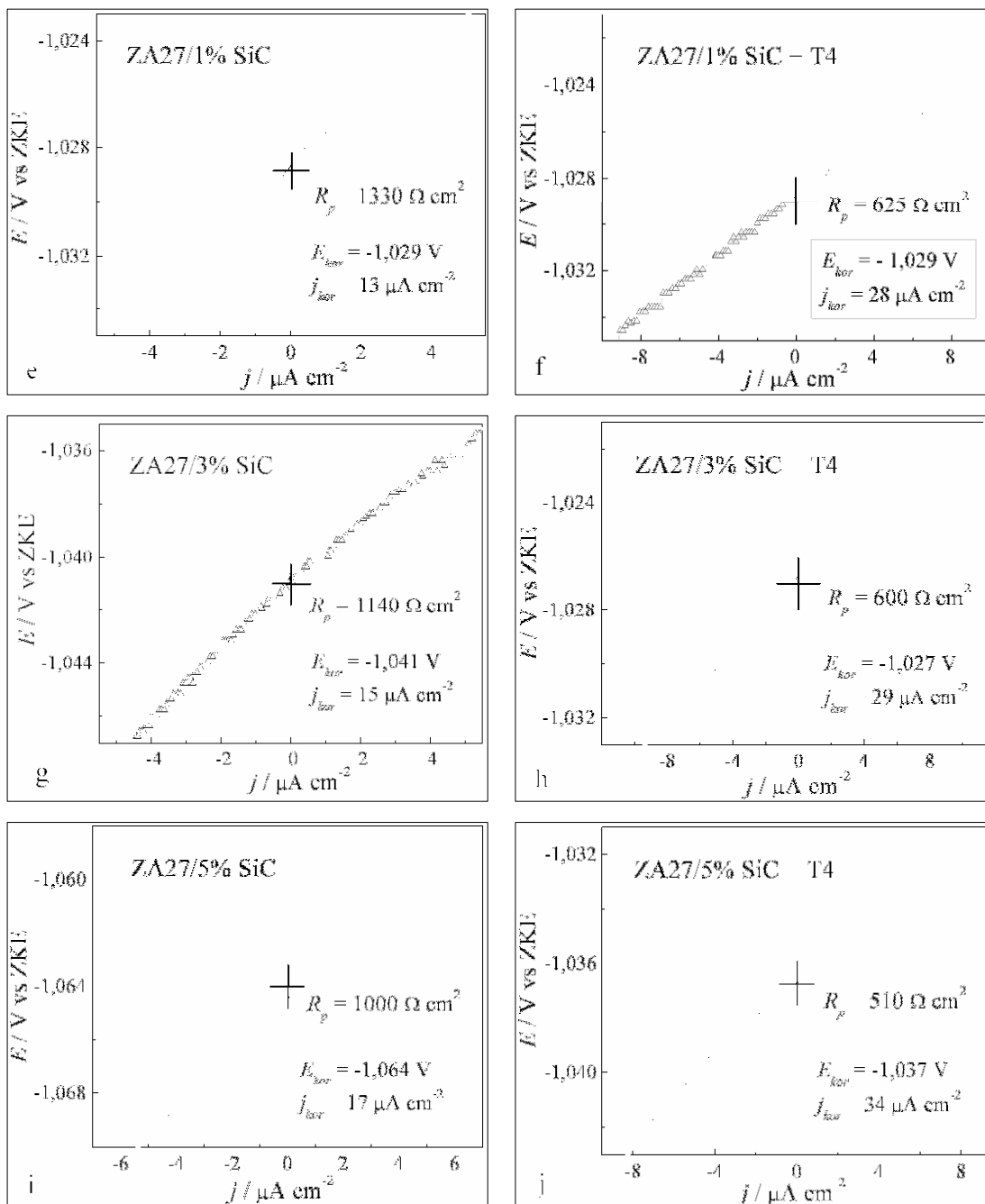
Matrična ZA27 legura, u livenom i tiksoformiranom stanju, odlikuje se najnižim vrednostima za brzinu korozije. Brzina korozije svih kompozitnih materijala veća je od brzine korozije tiksoformirane matrične legure, koja predstavlja osnovu dobijenih kompozita. Brzina korozije kompozita raste sa povećanjem udela ojačavajućih SiC čestica. Što se tiče termički obrađenih uzoraka, brzina korozije termički obrađenih kompozita je veća od brzine korozije uzoraka koji nisu bili podvrgnuti termičkoj obradi.

### 6.1.2 Merenje polarizacione otpornosti

Eksperimentalne  $E-j$  zavisnosti za matričnu leguru i kompozite date su na slici 6.1a–j.

Sl. 6.1a–j Grafici  $E-j$  za određivanje polarizacione otpornosti ZA27 legure i čestičnih ZA27/SiC kompozita





Vrednost polarizacione otpornosti  $R_p$  za svaki uzorak određena je iz nagiba eksperimentalne krive ( $dE/dj$ ) na korozionom potencijalu  $E_{kor}$  (slika 6.1a–j) i prikazana u tabeli 6.2. Na osnovu poznate polarizacione otpornosti  $R_p$  izračunate su vrednosti gustine struje korozije. Analiza krivih polarizacije, koje su dobijene pri visokim vrednostima primenjene polarizacije (slika 6.2a–j), pokazala je da je anodna reakcija aktivaciono kontrolisana, sa anodnim Tafelovim nagibom od približno  $40 mV dek^{-1}$ . Katodna reakcija kontrolisana je difuzijom kiseonika. U tom slučaju, vrednost katodnog Tafelovog nagiba  $b_c \rightarrow \infty$ , pa je za

izračunavanje gustine struje korozije primenjena modifikovana Štern–Gerijeva jednačina [50]:

$$j_{kor} = \frac{b_a}{2,303 \cdot R_p} \quad (15)$$

Vrednosti za gustinu struje korozije, izračunate na osnovu jednačine (15), prikazane su u tabeli 6.2.

Tabela 6.2 Brzina korozije odlivaka ZA27 legure i čestičnih ZA27/SiC kompozita određena metodom merenja polarizacione otpornosti

Materijal	$E_{kor}$ vs ZKE (V)	$R_p$ ( $\Omega \text{ cm}^2$ )	$j_{kor}$ ( $\mu\text{A cm}^{-2}$ )
ZA27 liveno	-1,055	2220	8
ZA27 liveno + T4	-1,068	2500	7
ZA27 tikso	-1,063	2000	9
ZA27 tikso + T4	-1,050	1000	17
ZA27/1% SiC	-1,029	1330	13
ZA27/1% SiC + T4	-1,029	625	28
ZA27/3% SiC	-1,041	1140	15
ZA27/3% SiC + T4	-1,027	600	29
ZA27/5% SiC	-1,064	1000	17
ZA27/5% SiC+T4	-1,037	510	34

Najveća vrednost polarizacione otpornosti ( $2500 \Omega \text{ cm}^2$ ) dobijena je za termički obrađenu ZA27 leguru, dok su nešto niže vrednosti ( $2220$  i  $2080 \Omega \text{ cm}^2$ ) dobijene za livenu i tiksoformiranu matričnu leguru. Polarizaciona otpornost tiksoformirane, pa zatim termički obrađene ZA27 legure, dvostruko je niža u odnosu na polarizacionu otpornost tiksoformirane legure. Polarizaciona otpornost kompozitnih materijala je niža od polarizacione otpornosti tiksoformirane matrične legure. Vrednost polarizacione otpornosti opada sa povećanjem udela SiC čestica u kompozitima, što znači da raste vrednost  $j_{kor}$ , odnosno brzina korozije.

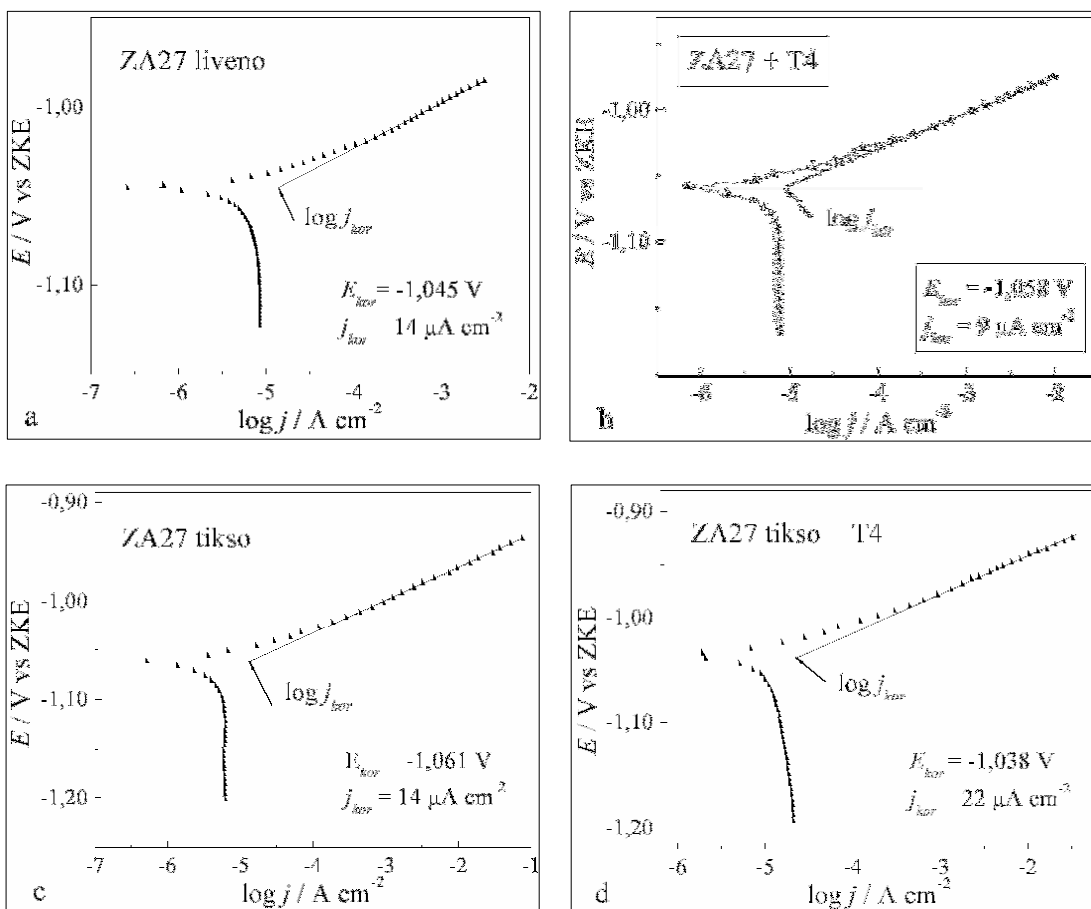
Brzina korozije termički obrađenih kompozita, veća je od brzine korozije kompozita koji nisu bili podvrgnuti termičkoj obradi.

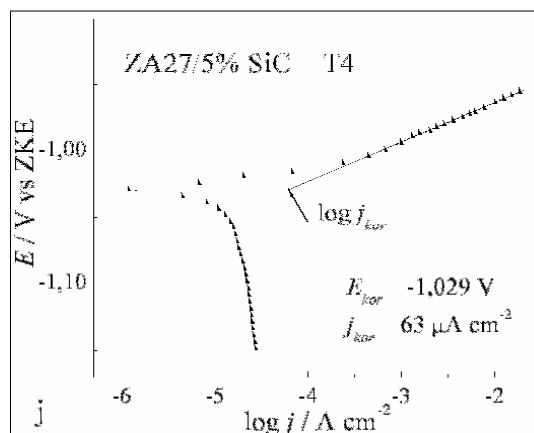
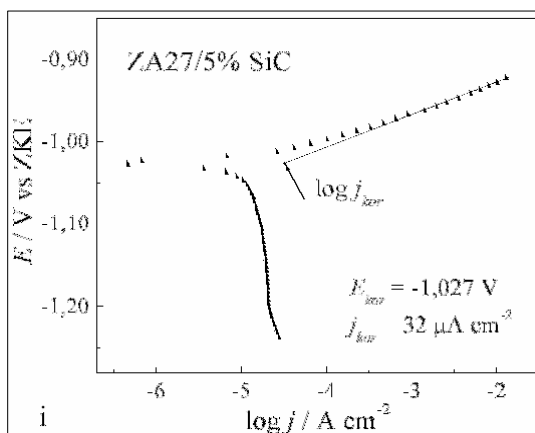
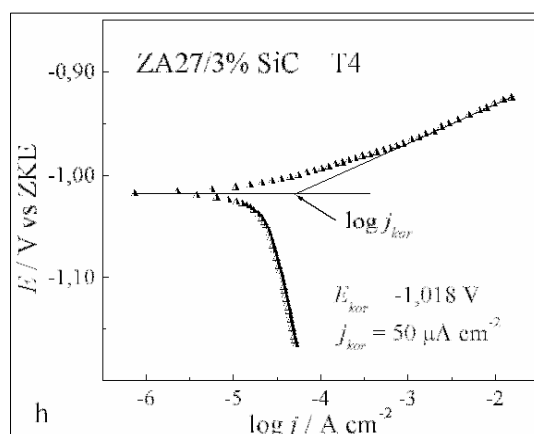
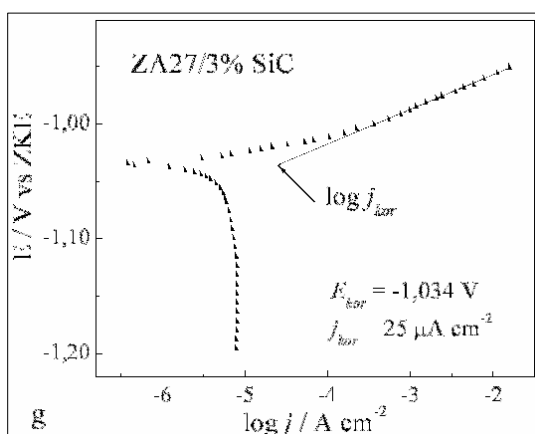
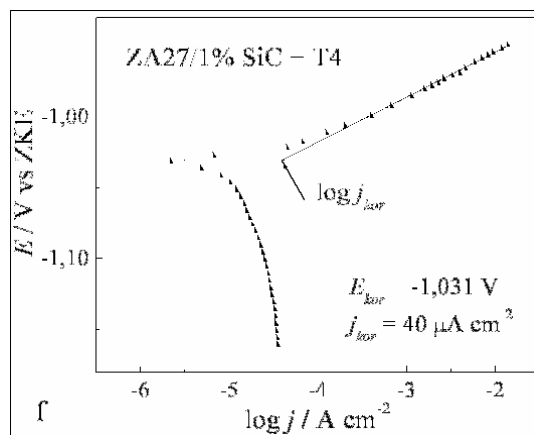
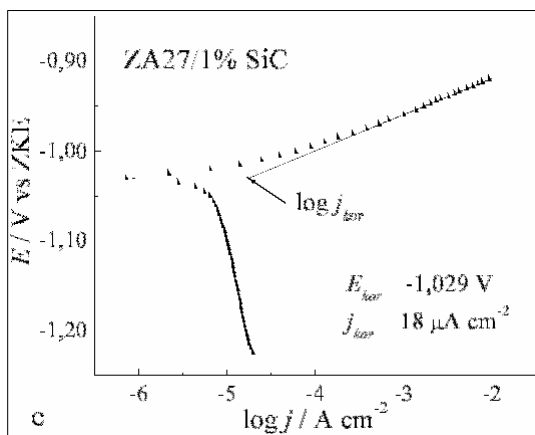
Rezultati za brzinu korozije, dobijeni na osnovu merenja polarizacione otpornosti, su u saglasnosti sa rezultatima dobijenim metodom gubitka mase.

### 6.1.3 Ekstrapolacija Tafelovih pravih

Posle svakog testa u kome je vršena polarizacija uzorka u uskoj oblasti potencijala u odnosu na  $E_{kor}$ , u cilju dobijanja  $E-j$  zavisnosti za određivanje vrednosti  $R_p$ , vršena su polarizaciona merenja u oblasti potencijala  $\pm 250$  mV u odnosu na  $E_{kor}$ . Dobijene krive polarizacije korigovane su za vrednost omske polarizacije [115, 116] i prikazane u obliku Tafelovh grafika  $E-\log j$  na slici 6.2a-j.

Sl. 6.2a-j Tafelovi grafici za ZA27 leguru i čestične ZA27/SiC kompozite





Može se zapaziti da anodne krive polarizacije pokazuju značajno povećanje gustine struje pri malom porastu polarizacije, što ukazuje na aktivno rastvaranje matrične legure. Takvo ponašanje tipično je za rastvaranje cinka u rastvorima natrijum-hlorida [113].

Anodne krive polarizacije pokazuju Tafelovo ponašanje u oblasti većoj od 1,5 strujne dekade, što znači da je anodna reakcija za matričnu leguru (livenu i tiksoformiranu), kao i za kompozite, aktivaciono kontrolisana. Vrednost anodnog Tafelovog nagiba  $b_a$  bliska je  $40 \text{ mV dek}^{-1}$ , što je u skladu sa vrednostima  $b_a$  koje su dobijene za anodno rastvaranje cinka [38, 115]. Vrednost  $b_a = 40 \text{ mV dek}^{-1}$  upotrebljena je da se izračuna gustina struje korozije prema jednačini (15), na osnovu eksperimentalno određenih vrednosti polarizacione otpornosti.

Katodne krive polarizacije na slici 6.2a–j pokazuju visoko polarizovano ponašanje. Pri značajnom porastu polarizacije radne elektrode (uzorka) zapaža se veoma malo povećanje gustine struje. Ovo ukazuje na to da je katodna reakcija difuziono kontrolisana [50, 95, 105], kako na uzorcima matrične legure, tako i na uzorcima ZA27/SiC kompozita. Usled male rastvorljivosti kiseonika u rastvoru NaCl (oko  $10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$ ) [50] ograničen je njegov transport prema površini elektrode, tako da je katodna reakcija pod dominantnom difuzionom kontrolom redukcije kiseonika. Kada je brzina reakcije u potpunosti kontrolisana brzinom transporta mase, ona više ne zavisi od potencijala [95, 117]. U tom slučaju vrednost katodnog Tafelovog nagiba  $b_c \rightarrow \infty$  [95, 118].

S obzirom da je katodna reakcija pod difuzionom kontrolom, izvršena je ekstrapolacija linearne oblasti anodne krive polarizacije do preseka sa pravom koju određuje vrednost  $E_{kor}$ . Tako je dobijena vrednost  $\log j_{kor}$ , odnosno gustina struje korozije  $j_{kor}$  na korozijskom potencijalu  $E_{kor}$ . Ovako određene vrednosti gustine struje korozije za matričnu leguru i ZA27/SiC kompozite prikazane su u tabeli 6.3. Može se zapaziti da su ekstrapolacijom anodnih Tafelovih pravih dobijene iste vrednosti za gustinu struje korozije za livenu i tiksoformiranu ZA27 leguru, dok je za livenu pa zatim termički obrađenu ZA27 leguru, dobijena niža vrednost za gustinu struje korozije. Ovi rezultati su u skladu sa rezultatima dobijenim na osnovu merenja polarizacione otpornosti.

Tabela 6.3 Brzina korozije odlivaka ZA27 legure i čestičnih ZA27/SiC kompozita određena metodom ekstrapolacije anodnih Tafelovih pravih

Materijal	$E_{kor}$ vs ZKE (V)	$j_{kor}$ ( $\mu\text{A cm}^{-2}$ )
ZA27 liveno	-1,045	14
ZA27 liveno + T4	-1,058	9
ZA27 tikso	-1,061	14
ZA27 tikso + T4	-1,038	22
ZA27/1% SiC	-1,029	18
ZA27/1% SiC + T4	-1,031	40
ZA27/3% SiC	-1,034	25
ZA27/3% SiC + T4	-1,018	50
ZA27/5% SiC	-1,027	32
ZA27/5% SiC + T4	-1,029	63

Gustine struje korozije za kompozitne materijale, određene ekstrapolacijom anodnih Tafelovih pravih (slika 6.2a–j), veće su od gustine struje korozije za matičnu leguru (livena i tiksoformirana), pri čemu vrednost gustine struje korozije raste sa povećanjem udela ojačavajućih čestica u kompozitima. Gustina struje korozije termički obrađenih kompozita, veća je od gustine struje korozije kompozita koji nisu bili podvrgnuti termičkoj obradi.

Dobijeni rezultati su saglasni sa rezultatima koji su dobijeni merenjem polarizacione otpornosti, mada su metodom ekstrapolacije anodnih Tafelovih pravih dobijene veće vrednosti  $j_{kor}$  za sve ispitivane materijale. Ovo bi se moglo objasniti mogućim ireverzibilnim promenama elektrodne površine pri visokim vrednostima polarizacije [119] koje su primenjene pri dobijanju Tafelovih grafika. Osim toga, logaritamska zavisnost gustine struje od potencijala u prikazanim Tafelovim graficima utiče na tačnost pri određivanju  $\log j_{kor}$  odnosno  $j_{kor}$ . U vezi sa navedenim je sugestija da brzinu korozije, koja je određena ekstrapolacijom Tafelovih pravih, treba uporediti sa brzinom korozije koja je dobijena metodom gubitka mase, analizom rastvora ili nekom drugom ne-elektrohemijskom metodom [104]. S obzirom na tačnost rezultata koji su dobijeni metodom gubitka mase, vrednosti za brzinu opšte korozije, određene ovom metodom, često su korišćene kao kriterijum za ocenu tačnosti rezultata koji su dobijeni elektrohemijskim metodama [104, 108, 120].

Vrednosti za gustinu struje korozije  $j_{kor}$ , koje su u ovom radu dobijene na osnovu merenja polarizacione otpornosti i ekstrapolacijom Tafelovih pravih, preračunate su na dubinu prodiranja procesa korozije. Za ZA27 leguru konverzija  $j_{kor}$  ( $\mu\text{A cm}^{-2}$ ) u brzinu korozije ( $\text{mm god}^{-1}$ ) izvršena je se prema izrazu (7), na osnovu izračunate ekvivalentne težine ZA27 legure.

Brzine korozije livene i tiksoformirane ZA27 legure, dobijene metodom gubitka mase i elektrohemijskim metodama, zajedno su prikazane u tabeli 6.4. Prikazane vrednosti, dobijene metodom gubitka mase, su u dobroj saglasnosti sa rezultatima koje su objavili Čudri i Das (Choudhury, Das) [121].

Tabela 6.4 Brzine korozije ZA27 legure određene metodom gubitka mase i elektrohemijskim metodama

Materijal	Brzina korozije ( $\text{mm god}^{-1}$ )		
	Metoda gubitka mase	Merenje polarizacione otpornosti $R_p$	Ekstrapolacija anodnih Tafelovih pravih
ZA27 liveno	0,118	0,099	0,175
ZA27 liveno + T4	0,095	0,087	0,112
ZA27 tikso	0,120	0,103	0,175
ZA27 tikso + T4	0,190	0,212	0,275

Vrednosti za brzinu korozije dobijene metodom gubitka mase i merenjem polarizacione otpornosti su u veoma dobroj saglasnosti, dok su vrednosti dobijene ekstrapolacijom anodnih Tafelovih pravih veće za oko 40 do 50 %. Kao što je napred navedeno, ovo može biti posledica ireverzibilnih promena površine elektrode pri visokim anodnim polarizacijama.

Brzine korozije kompozitnih materijala (tabela 6.1, 6.2 i 6.3), su veće od brzine korozije tiksoformirane legure koja predstavlja osnovu kompozita. Brzina korozije raste sa povećanjem udela ojačavajućih čestica u kompozitima. Ista tendencija zapaža se i kod termički obrađenih kompozita u odnosu na tiksoformiranu ZA27 leguru koja je termički obrađena.

Prikazani rezultati ispitivanja, dobijeni različitim metodama, pokazuju da se matrična ZA27 legura odlikuje većom otpornošću prema koroziji nego ZA27/SiC kompoziti, što potvrđuje ranija zapažanja o uticaju ojačavajućih čestica na otpornost prema koroziji [82]. Na osnovu vrednosti za brzinu korozije, ZA27 legura može da se svrsta u grupu materijala sa dobrom otpornošću prema koroziji u sredinama koje karakteriše prisustvo hlorida.



## 7 MIKROSTRUKTURA ODLIVAKA ZA27 LEGURE I ČESTIČNIH ZA27/SiC KOMPOZITA

Otpornost prema koroziji matične ZA27 legure i ZA27/SiC kompozita određena je njihovim mikrostrukturnim karakteristikama.

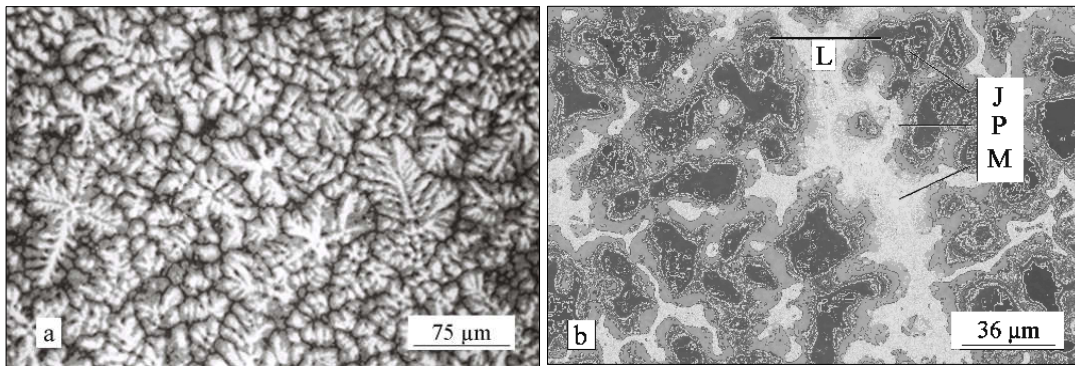
### 7.1 MIKROSTRUKTURA LIVENE I TERMIČKI OBRAĐENE ZA27 LEGURE

U ovom odeljku opisana je mikrostruktura livene i termički obrađene ZA27 legure pre izlaganja dejstvu korozivne sredine, kao i promene u mikrostrukтури koje su zapažene posle izlaganja u rastvoru natrijum-hlorida (3,5 mas.% NaCl,  $pH=6,7$ ).

#### 7.1.1 Mikrostruktura livene ZA27 legure

Hemijski sastav legure i raspodela mikrokonstituenata (faza) u leguri imaju najveći uticaj na mikrostrukturu [121-123] ZA27 legure.

Opšti izgled mikrostrukture ZA27 legure u livenom stanju (posle izlivanja u čeličnu kokilu predgrejanu na 100 °C), prikazan je na slikama 7.1a,b. Livena legura ima

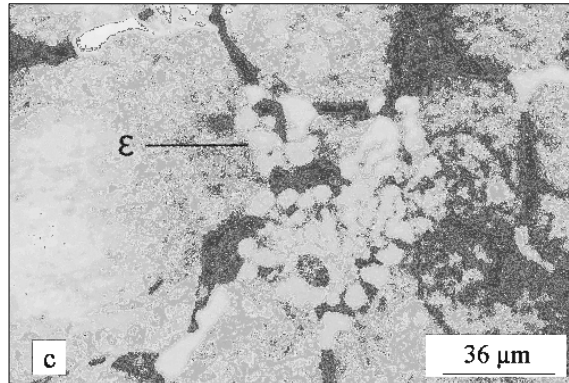


Sl. 7.1a ZA27 liveno, mikrostruktura.  
OM, nagriženo.

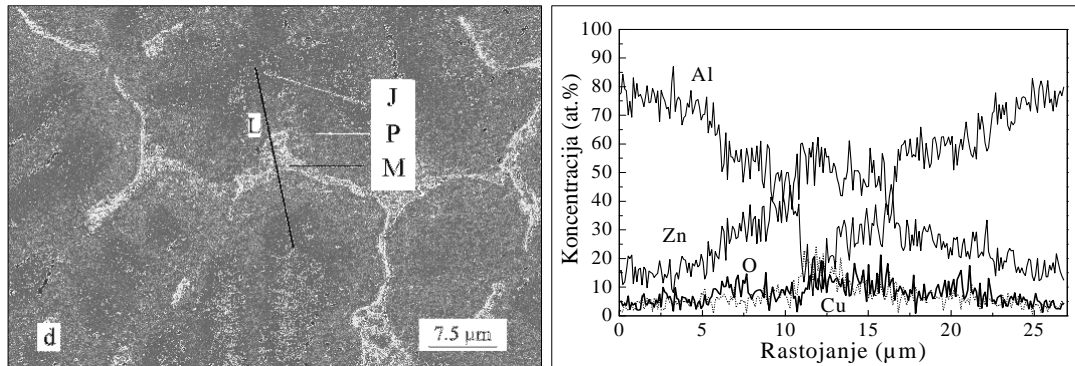
Sl. 7.1b ZA27 liveno, mikrostruktura.  
SEM.

tipičnu dendritnu strukturu. Dendriti se sastoje od jezgra (J), koje čini  $\alpha$  faza, i periferije (P), koju čini smeša faza  $\alpha+\eta$ . Međudendritni prostor (M) ispunjen je  $\eta$  fazom. Pored navedenih osnovnih faza, prisutna je i  $\epsilon$  faza, tj. intermetalno jedinjenje sastava  $CuZn_4$ . Čestice  $\epsilon$  faze, pretežno eliptičnog oblika, smeštene su u međudendritnoj  $\eta$  fazi (M), kao što se vidi na slici 7.1c. Produženo nagrižanje uzorka (livena ZA27 legura) u rastvoru azotne kiseline (9 vol.%  $HNO_3$ ) izazvalo je značajno rastvaranje  $\eta$  faze, zbog čega se na

slici 7.1c ne vide jasno ostali mikrokonstituenti u strukturi. Prisustvo  $\epsilon$  faze u strukturi livene ZA27 legure ustanovljeno je ranije [15], primenom rendgenske difrakcije.



Sl. 7.1c ZA27 liveno, mikrostruktura (izgled  $\epsilon$  faze). OM, nagriženo.

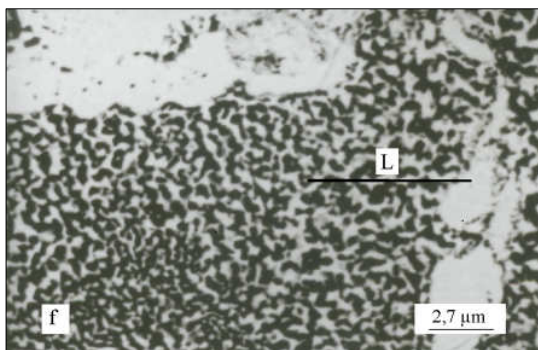


Sl. 7.1d ZA27 liveno, mikrostruktura (detalj). SEM, L – linija analize.

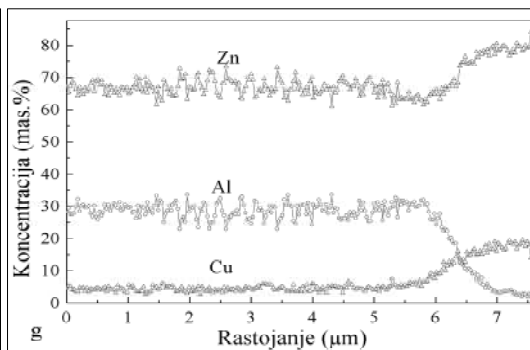
Sl. 7.1e ZA27 liveno, promena hemijskog sastava mikrokonstituenata. SEM/EDS.

Promena hemijskog sastava mikrokonstituenata u strukturi livene ZA27 legure, na mikro nivou, duž linije L (slika 7.1d), prikazana je pomoću dijagrama na slici 7.1e. Linija analize L počinje u jezgru jednog dendrita, prolazi kroz njegovu periferiju, međudendritnu fazu, periferiju susednog dendrita i završava se u jezgru drugog dendrita. U centru dendrita (početak linije L) sadržaj aluminijuma je najveći, a zatim lagano opada kroz dvofaznu  $\alpha+\eta$  oblast, do minimalne vrednosti u  $\eta$  fazi. Po izlasku iz  $\eta$  faze sadržaj aluminijuma ponovo raste u oblasti smeše faza  $\alpha+\eta$  i dostiže maksimalnu vrednost u centru drugog dendrita. Promena sadržaja cinka u mikrokonstituentima livene ZA27 legure je potpuno suprotna opisanoj promeni sadržaja aluminijuma, tako da je sadržaj cinka najveći u interdendritnoj  $\eta$  fazi, a najmanji u jezgru dendrita. Može se uočiti da je sadržaj bakra ravnomeran u oblasti  $\alpha$  faze i oblasti smeše faza  $\alpha+\eta$  (jezgro i periferija dendrita), dok je u oblasti  $\eta$  faze znatno veći. Što se tiče kiseonika, povećanje njegovog

sadržaja vezano je za oblast smeše faza  $\alpha+\eta$ , odnosno za periferiju prikazana dva dendrita (slika 7.1.e).



Sl. 7.1f ZA27 liveno, mikrostruktura (izgled smeše faza  $\alpha+\eta$ ). SEM, L – linija analize.



Sl. 7.1g ZA27 liveno, promena hemijskog sastava mikrokonstituenata. SEM/EDS.

Na slici 7.1f prikazana je oblast smeše faza  $\alpha+\eta$ , odnosno oblast periferije dendrita, koja se na slikama 7.1b,d vidi kao siva zona. Može se uočiti da se smeša faza  $\alpha+\eta$  sastoji iz veoma sitnih  $\alpha$  i  $\eta$  faznih mikrokonstituenata, sa jasnom međufaznom granicom. Struktura prikazana na slici 7.1f je struktura koju bi bilo moguće postići u ravnotežnim uslovima očvršćavanja legure. Na dijagramu na slici 7.1g prikazan je sadržaj hemijskih elemenata duž linije L, koja se prostire u oblasti smeše faza  $\alpha+\eta$ , a samo delimično (cca 1,5  $\mu\text{m}$ ) ulazi u oblast  $\eta$  faze. Može se uočiti da odnos sadržaja cinka i aluminijuma (Zn/Al) odgovara nominalnom sastavu ZA27 legure u oblasti smeše faza  $\alpha+\eta$ . U oblasti  $\eta$  faze sadržaj cinka raste, dok sadržaj aluminijuma u ovoj oblasti brzo opada.

Prikazani rezultati mikrostrukturnih ispitivanja su u skladu sa rezultatima istraživanja ZA27 legure koja je izvršio Marfi [12], kao i sa rezultatima strukturnih ispitivanja iste legure [26]. Kao što je napred pokazano, uzorci livene ZA27 legure, koji su dobijeni tokom eksperimentalnog dela ovog rada, imaju dendritnu strukturu, tipičnu za legure koje tokom očvršćavanja prolaze kroz peritektičku reakciju.

Prema ravnotežnom dijagramu stanja cink–aluminijum [2], u slučaju izoternskog hlađenja, kada temperatura rastopa ZA27 legure opadne ispod likvidus temperature (493 °C), prvo nastaju kristaliti  $\alpha$  faze bogate aluminijumom (jezgra kristalizacije). Tokom očvršćavanja dolazi do umnožavanja i rasta primarnih  $\alpha$  čestica, zbog čega preostali rastop postaje siromašniji aluminijumom. Prostor između primarnih čestica popunjava rastop koji je bogat cinkom. Kada se dostigne peritektička temperatura (443 °C), dolazi

do reakcije preostalog rastopa sa primarnim  $\alpha$  česticama i stvaranja visokotemperaturne  $\beta$  faze ( $R+\alpha\rightarrow\beta$ ). Ova  $\beta$  faza se na nižoj temperaturi (275 °C) eutektoidnom reakcijom razlaže na smešu faza  $\alpha+\eta$ , odnosno  $\beta\rightarrow\alpha+\eta$ . U slučaju izoternskog hlađenja, strukturu ZA27 legure na sobnoj temperaturi činila bi smeša faza  $\alpha+\eta$ .  $\alpha$  faza (p.c.k.) bogata je aluminijumom, dok je  $\eta$  faza (h.g.p.) bogata cinkom [12].

Opšte je poznato da su brzine hlađenja rastopa legura u praksi veće od izoternskih. Pri očvršćavanju ZA27 legure u okviru ovog rada dobijena je dendritna struktura, prikazana na slikama 7.1a,b, što ukazuje na činjenicu da je proces očvršćavanja bio neravnotežan. U uslovima neizoternskog hlađenja, primarne  $\alpha$  čestice rasle su u vidu dendrita. Vreme za odvijanje peritektičke reakcije značajno je smanjeno, tako da je rastop reagovao sa jednim delom primarnih  $\alpha$  dendrita. Tako je nastala visokotemperaturna  $\beta$  faza, u obliku uskih zona spojenih sa dendritima  $\alpha$  faze. Stvorene su kompleksne dendritne grane koje se sastoje iz jezgra ( $\alpha$  faza) i periferije (smeša  $\alpha+\eta$  faza). Naime,  $\beta$  faza, nastala eutektoidnom transformacijom, transformisana je u smešu faza  $\alpha+\eta$ .

U strukturi livene ZA27 legure identifikovano je i intermetalno jedinjenje bakra i cinka  $\text{CuZn}_4$ , odnosno  $\varepsilon$  faza, kao što se vidi na slici 7.1c. Ova faza nastala je kao posledica dodavanja bakra u rastop dvojne legure cink–aluminijum. Ukupan udeo  $\varepsilon$  faze i njena raspodela u mikrostrukturi ZA27 legure ima veliki značaj za modifikovanje mehaničkih svojstava ZA27 legure primenom termičke obrade [16, 54], kao i za poboljšanje otpornosti legure prema habanju [124].

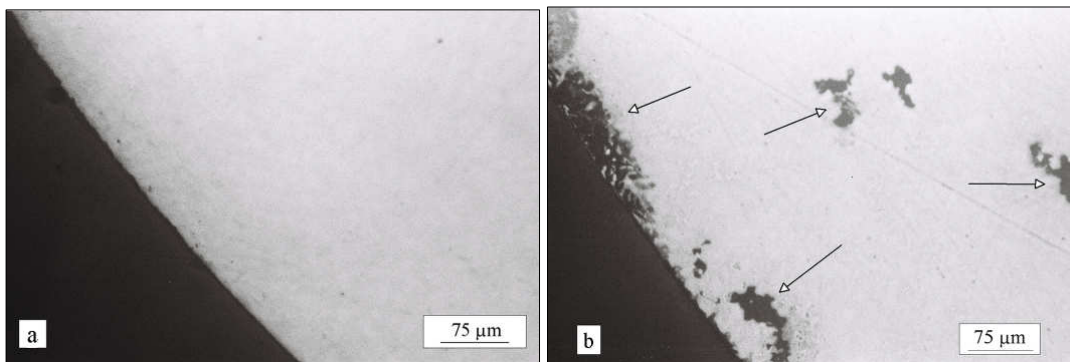
Na osnovu rezultata linijske SEM/EDS analize (slike 7.1d,e), koji pokazuju promene hemijskog sastava mikrokonstituenta u strukturi livene ZA27 legure, može se steći jasniji uvid u proces očvršćavanja legure u konkretnim uslovima, posebno u dvofaznoj  $\alpha+\eta$  oblasti. Promena sadržaja prisutnih hemijskih elemenata ukazuje da je reč o neravnotežnom očvršćavanju, odnosno da nominalni sastav legure predstavlja prosek sastava pojedinih mikrokonstituenta. Rezultati dati na slici 7.1.e saglasni su sa rezultatima koje je objavio Lej [26].

Na slici 7.1e može se zapaziti da je sadržaj kiseonika u oblasti smeše faza  $\alpha+\eta$  (periferija dendrita) veći od sadržaja kiseonika u oblasti  $\alpha$  faze (jezgro dendrita), što je neočekivano, s obzirom na veliki afinitet aluminijuma prema kiseoniku. Razlog može biti činjenica da čestice  $\alpha$  faze u sastavu smeše faza  $\alpha+\eta$  imaju manji odnos prečnik/zapremina u odnosu na čestice  $\alpha$  faze koje čine jezgra dendrita, što znači da su čestice  $\alpha$  faze u sastavu smeše faza  $\alpha+\eta$  mnogo sitnije. Površina ovih čestica je znatno

veća u odnosu na površinu čestica koje čine jezgra dendrita, pa je u ovom slučaju i ukupna površina oksidacije veća.

### 7.1.2 Uticaj procesa korozije na mikrostrukturu livene ZA27 legure

Izlaganje uzoraka livene ZA27 legure dejstvu korozivne sredine uticalo je na promene u mikrostrukturi legure, što je prikazano na slikama 7.2b–e.



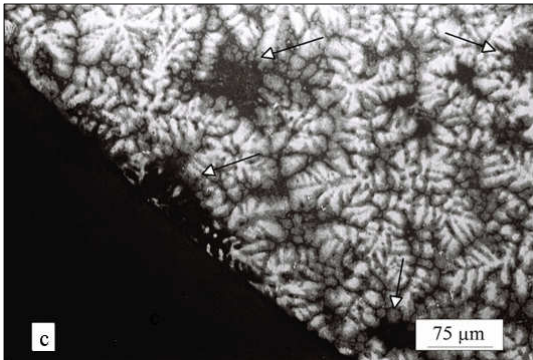
Sl. 7.2a ZA27 liveno, izgled površine.  
OM, polirano.

Sl. 7.2b ZA27 liveno, izgled površine  
posle 30 dana u 3,5% NaCl.  
OM, polirano.

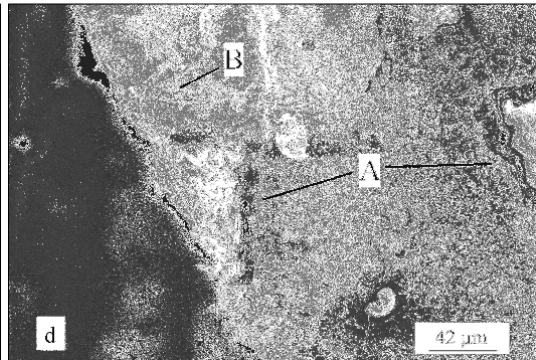
Ako se uporedi izgled površine uzorka livene ZA27 legure, koji nije bio izložen dejstvu korozivne sredine (slika 7.2.a), sa izgledom površine uzorka koji je bio izložen dejstvu rastvora NaCl tokom 30 dana (slika 7.2b), zapaža se da je proces korozije počeo na ivici uzorka i oko uključaka, što je u saglasnosti sa rezultatima Venhila (Wanhill) i saradnika [125]. Na ovakvo ponašanje cinka i legura cinka u sličnim korozionim sredinama ukazano je i ranije [50], gde se ističe da korozija obično počinje na mestima mehaničkih oštećenja površine uzorka (ogrebotine, posledice abrazije) ili na mestima prisustva raznih nečistoća.

Hemijski sastav uključaka, njihov maseni udeo i raspodela u strukturi određene legure, kao i njihove hemijske i fizičke osobine, zavise od hemijskog sastava legure, tehnologije topljenja i livenja i režima očvršćavanja [126]. U tom smislu, istraživanje uticaja uključaka na koroziju neke legure veoma je kompleksno. Neophodno je prilagođavanje bitnih postavki teorije očvršćavanja na svako, pojedinačno tehnološko rešenje procesa topljenja i livenja, uz detaljnu hemijsku i metalografsku (kvalitativnu i kvantitativnu) analizu vrste, količine i raspodele uključaka. Takva istraživanje izlaze iz okvira ovoga rada.

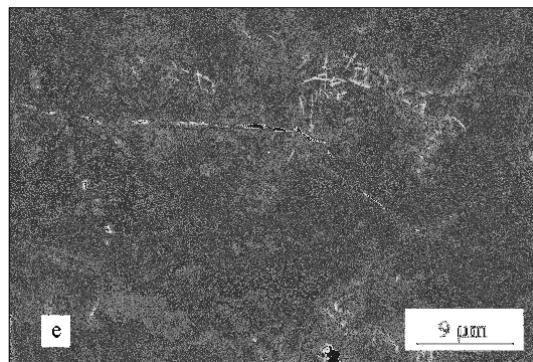
Predmet ovoga rada je da se otpornost prema koroziji različitih stanja ZA27 legure i ZA27/SiC kompozita dovede u vezu sa morfološkim promenama u strukturi, koje su posledica primenjenih postupaka za dobijanje matrične legure i kompozita. Što se tiče uključaka, pretpostavljeno je da je u livenom i u termički obrađenom stanju ZA27 legure prisutna ista vrsta i količina uključaka, a ova pretpostavka važi i za tiksoformiranu matričnu leguru, kao i za dobijene kompozitne materijale.



Sl. 7.2c ZA27 liveno, mikrostruktura  
posle 30 dana u 3,5% NaCl.  
OM, nagriženo.



Sl. 7.2d ZA27 liveno, izgled površine posle  
30 dana u 3,5% NaCl. SEM.



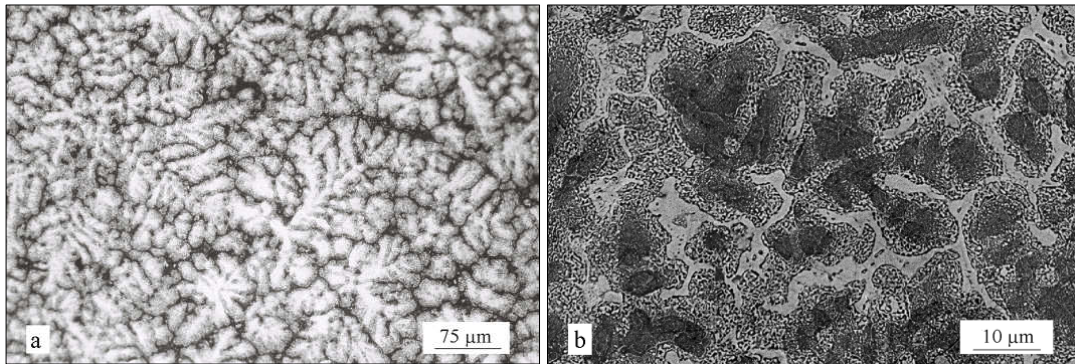
Sl. 7.2e ZA27 liveno, izgled površine posle  
30 dana u 3,5% NaCl (detalj). SEM.

Kao što se vidi na slikama 7.2b,c, proces korozije počinje na mehaničkim oštećenjima (zarezi, ogrebotine) na ivici uzorka. Korozija napreduje kroz oblast  $\eta$  faze i oblast smeše faza  $\alpha+\eta$  (slika 7.2.c). Na slici 7.2.d (SEM) prikazan je uočen uticaj uključaka i mikroprslina u strukturi livene ZA27 legure na odvijanje procesa korozije. Zone u okolini uključaka (označene sa A na slici 7.2d) kao i mikroprslina (označene sa B, slika 7.2.d) predstavljaju povoljna mesta za početak i razvoj procesa korozije na površini uzorka, što je u saglasnosti sa [125]. Pored interkristalnih mikroprslina, koje se obrazuju na granici faza  $\alpha+\eta/\eta$ , mogu se

videti i transkristalne prsline (slika 7.2e), koje su najverovatnije nastale pri mašinskoj izradi uzoraka, usled niske duktilnosti ZA27 legure livene u kokili.

### 7.1.3 Mikrostruktura termički obrađene ZA27 legure

Mikrostruktura livene, pa zatim termički obrađene ZA27 legure (T4 režim) prikazana je na slikama 7.3a,b. U strukturi termički obrađene legure vidljive su značajne morfološke



Sl. 7.3a ZA27 liveno+T4, mikrostruktura. OM, nagriženo.

Sl. 7.3b ZA27 liveno+T4, mikrostruktura. SEM.

promene u odnosu na strukturu livene legure (slika 7.1a), mada primenjen režim termičke obrade nije doveo do razgradnje dendritne strukture. Rastvarajuće žarenje je izvedeno na temperaturi od 370 °C (tj. na temperaturi koja je za 14 °C niža od temperature topljenja ZA27 legure navedenog sastava, što znači u uslovima intenzivnih difuzionih procesa), ali njegovo trajanje (3 časa) nije bilo dovoljno za kompletnu homogenizaciju strukture, odnosno potpunu razgradnju dendritnih grana. U strukturi termički obrađene legure (slika 7.3a) vide se dendriti koji se, analogno strukturi legure u livenom stanju (slika 7.1a), sastoje iz jezgra ( $\alpha$  faza) i periferije (smeša  $\alpha+\eta$  faza). Između dendrita uočava se interdendritna  $\eta$  faza bogata cinkom.

Primenom SEM (slika 7.3.b) otkrivene su značajne morfološke promene u strukturi termički obrađene ZA27 legure u odnosu na liveno stanje. Oblast smeše faza  $\alpha+\eta$  je proširena, dok je oblast  $\alpha$  faze (jezgra dendrita) smanjena, kao i oblast međudendritne  $\eta$  faze. Pored smanjenja veličine jezgara dendrita, došlo je i do zaobljavanja njihovih ivica. Takođe, uočeno je odvajanje pojedinačnih bočnih dendritnih grana od stabala dendrita, sa tendencijom stvaranja samostalnih, eliptičnih mikrokonstituenata. Može se zaključiti da je tokom zagrevanja legure u trajanju od 3 časa na temperaturi od 370 °C proširena oblast visokotemperaturne  $\beta$  faze (pov.c.k.), kao

posledica difuzionih procesa koji su usloveli smanjenje zona metastabilnih, presićenih faza ( $\alpha$  i  $\eta$ ).

Usled intenzivnog hlađenja, posle rastvarajućeg zagrevanja, došlo je do eutektoidne transformacije na 275 °C, odnosno do razlaganja  $\beta$  faze:  $\beta \rightarrow \alpha + \eta$ . Budući da je hlađenje izvedeno velikom brzinom (kaljenje u vodi), zadržana je fina dvofazna smeša faza  $\alpha + \eta$ . Ranije je pokazano [54] da je parametar rešetke  $\alpha$  faze (pov.c.k.) ZA27 legure u termički obrađenom stanju manji u odnosu na parametar rešetke  $\alpha$  faze u livenoj leguri. Ova pojava je posledica difuzije atoma cinka, tokom rastvarajućeg žarenja, iz presićene, metastabilne  $\alpha$  faze livenog stanja, što je dovelo do proširenja oblasti smeše faza  $\alpha + \eta$ . Opisano potvrđuju i rezultati dobijeni kvantitativnom metalografskom analizom [15]. Pod uticajem izvršene termičke obrade (T4 režim) povećan je zapreminski udeo smeše faza  $\alpha + \eta$ , na račun smanjenja zapreminskih udela pojedinih faza ( $\alpha$  i  $\eta$ ) [15].

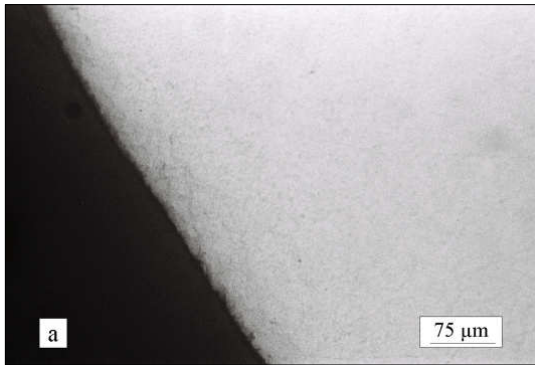
Režim termičke obrade (T4) koji je primenjen na ZA27 leguru u okviru ovog rada odabran je na osnovu rezultata ranijih strukturnih i mehaničkih ispitivanja [15]. Pokazano je da sporo hlađenje uzoraka legure ("sa peći") koji su bili podvrgnuti rastvarajućem žarenju u temperaturnoj oblasti  $\beta$  faze (320 do 380 °C) dovodi do pojave krte  $T'$  faze (jedinjenje  $\text{Al}_4\text{Cu}_3\text{Zn}_2$ ) u strukturi [54]. Prisustvo  $T'$  faze utiče na povećanje čvrstoće legure, ali drastično snižava duktilnost. U cilju dobijanja proizvoda od ZA27 legure sa povećanom duktilnošću potrebno je izbeći pojavu navedene  $T'$  faze. Ovo je moguće postići ako se sporo hlađenje odlivaka ZA27 legure zameni kaljenjem, kao što je pokazano u navedenom radu [54].

#### **7.1.4 Uticaj procesa korozije na mikrostrukturu termički obrađene ZA27 legure**

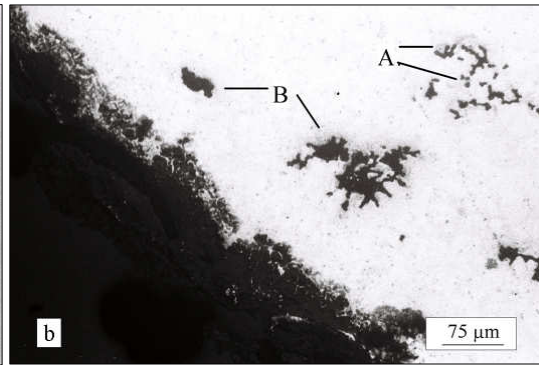
Uticaj korozije na mikrostrukturu livene, pa zatim termički obrađene ZA27 legure, prikazan je na slikama 7.4b–e. Poređenjem uzorka koji nije bio izložen dejstvu korozione sredine (slika 7.4a) sa uzorkom koji je bio izložen dejstvu rastvora NaCl u toku 30 dana (slika 7.4b), može se uočiti odvijanje procesa korozije na ivici uzorka (oštećenja tokom mašinske izrade uzoraka) i oko uključaka. Kao i kod livene legure, koja nije bila termički obrađena, korozija napreduje kroz oblast smeše faza  $\alpha + \eta$  i kroz oblast  $\eta$  faze (interdendritna faza), što se jasno vidi na nagriženom uzorku na slici 7.4c. Na mestu odvijanja procesa korozije mogu se uočiti svetlija ostrvca  $\alpha$  faze (koja je bogata aluminijumom), okružena tamnim produktima korozije.



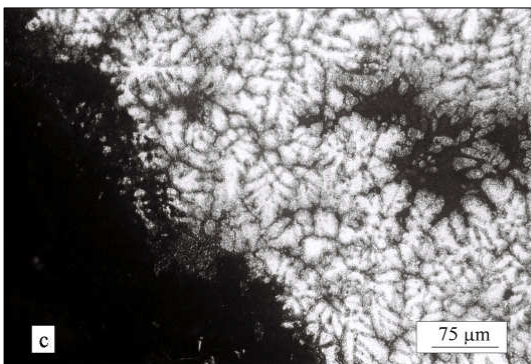
Primena SEM omogućila je uvid u pravac napredovanja procesa korozije po površini uzorka, od ivice prema središnjem delu uzorka (označeno strelicama na slici 7.4d), kroz oblasti smeše faza  $\alpha+\eta$  i interdendritnu  $\eta$  fazu, kao što je prikazano na slici 7.4.c.



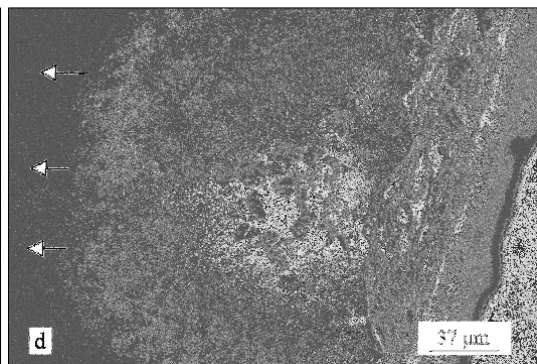
Sl. 7.4a ZA27 liveno+T4, izgled površine.  
OM, polirano.



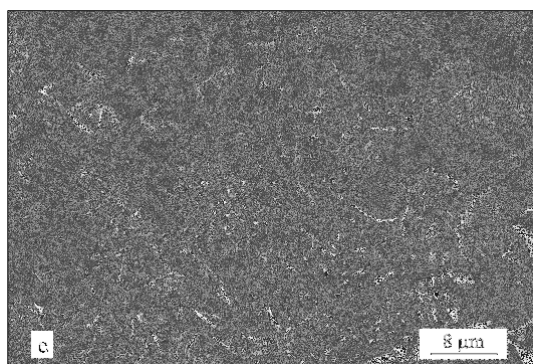
Sl. 7.4b ZA27 liveno+T4, izgled površine  
posle 30 dana u 3,5% NaCl.  
OM, polirano.



Sl. 7.4c ZA27 liveno+T4, mikro-  
struktura posle 30 dana u 3,5% NaCl.  
OM, nagriženo.



Sl. 7.4d ZA27 liveno+T4, izgled površine  
posle 30 dana u 3,5 % NaCl. SEM.



Sl. 7.4e ZA27 liveno+T4, produkti  
korozije posle 30 dana u 3,5% NaCl.  
SEM.

Produkti korozije, bogati cinkom, uglavnom imaju oblik iglica i rozeta, kao što se vidi na slici 7.4e.

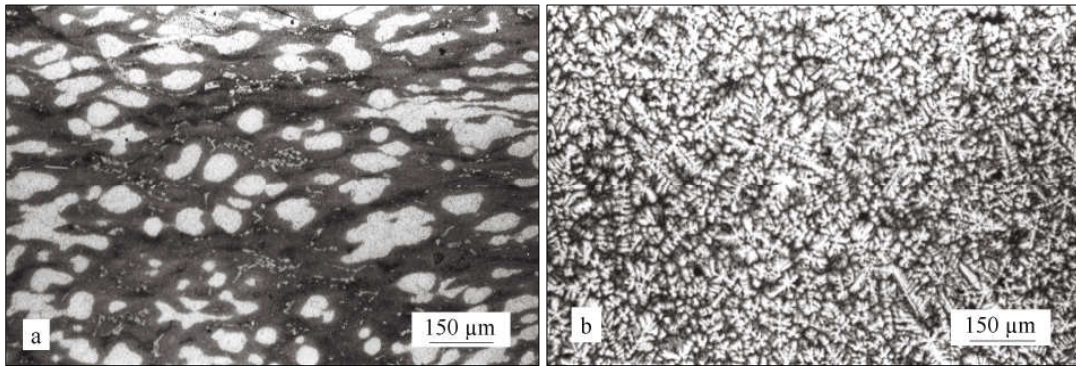
Prisustvo mikroprslina na površini termički obrađenih uzoraka ZA27 legure, koji su bili izloženi dejstvu rastvora NaCl tokom 30 dana, nije uočeno, što ukazuje na činjenicu da je duktilnost livene, pa zatim termički obrađene ZA27 legure, veća od duktilnosti livene legure. Ovo se povoljno odražava na otpornost prema koroziji termički obrađenih uzoraka legure budući da su mikroprslina mesta na kojima je olakšano odvijanje procesa korozije.

## 7.2 MIKROSTRUKTURA TIKSOFORMIRANE I TERMIČKI OBRAĐENE ZA27 LEGURE

U ovom odeljku opisana je mikrostruktura tiksoformirane ZA27 legure i mikrostruktura tiksoformirane ZA27 legure koja je termički obrađena, kao i uticaj procesa korozije na promene u mikrostrukturi matične legure u navedenim stanjima.

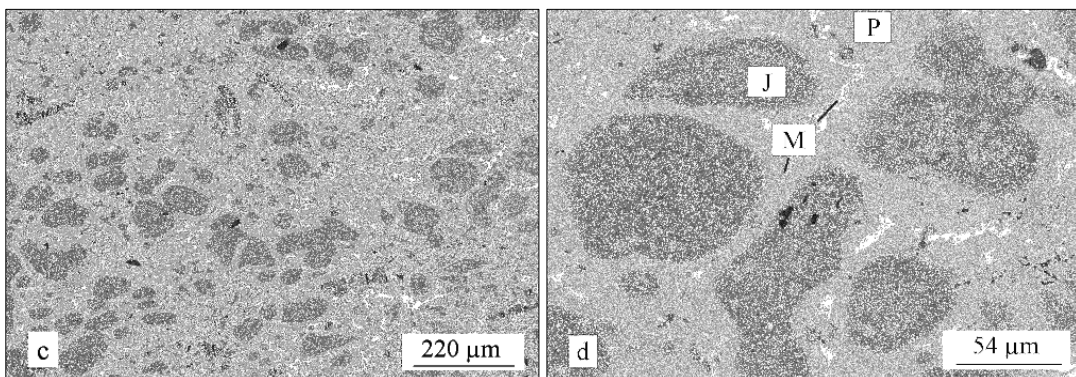
### 7.2.1 Mikrostruktura tiksoformirane ZA27 legure

Karakteristična mikrostruktura tiksoformirane ZA27 legure prikazana je na slici 7.5.a Poređenja radi, na slici 7.5b prikazana je mikrostruktura ZA27 legure dobijene livenjem u kokili od čelika, pri istom uvećanju. Kao što se vidi na slici 7.5a struktura tiksoformirane ZA27 legure je ne-dendritna. Raspored mikrokonstituenata u tiksoformiranoj leguri jasnije se vidi na slici 7.5c.



Sl. 7.5a ZA27 tikso, mikrostruktura.  
OM, nagriženo.

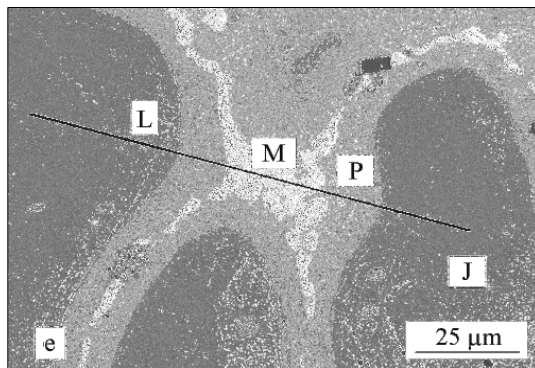
Sl. 7.5b ZA27 liveno, mikrostruktura.  
OM, nagriženo.



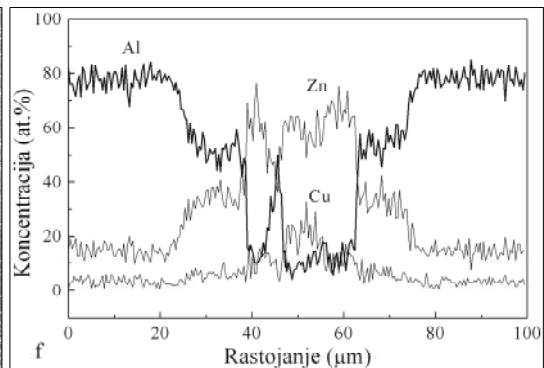
Sl. 7.5c ZA27 tikso, mikrostruktura.  
SEM.

Sl. 7.5d ZA27 tikso, mikrostruktura  
(detalj). SEM.

Pri većem uvećanju (slika 7.5d) može se uočiti da tiksoformiranu strukturu sačinjavaju krupne primarne čestice nepravilnog eliptičnog oblika, između kojih se nalazi međudendritna faza (M). Primarne čestice su kompleksne i sastoje se od jezgra (J) i periferije (P). Kao i kod livene ZA27 legure, jezgra primarnih čestica čini  $\alpha$  faza (velike tamne površine na slici 7.5d), dok je njihova periferija sačinjena od fine smeše faza  $\alpha+\eta$  (svetlosive boje na slici 7.5d). U zoni  $\alpha$  faze mogu se videti ostrvca smeše faza  $\alpha+\eta$  (slika 7.5d). Prostor između primarnih čestica ispunjen je  $\eta$  fazom.



Sl. 7.5e ZA27 tikso, mikrostruktura (detalj). SEM, L – linija analize.



Sl. 7.5f ZA27 tikso, promena hemijskog sastava mikrokonstituenata. SEM/EDS.

Hemijski sastav mikrokonstituenata u strukturi tiksoformirane ZA27 legure prikazan je na slici 7.5f. Položaj linije analize L prikazan je na slici 7.5e. Linija L počinje u oblasti  $\alpha$  faze, prolazi kroz oblast smeše faza  $\alpha+\eta$  i oblast  $\eta$  faze, zatim ponovo prolazi kroz oblast smeše faza  $\alpha+\eta$  i završava se u  $\alpha$  fazi. Raspodela hemijskih elemenata u strukturi tiksoformirane ZA27 legure veoma je slična raspodeli u livenoj strukturi, opisanoj ranije (slika 7.1e). Može se zaključiti da tokom tiksoformiranja nije došlo do promene hemijskog sastava unutar samih mikrokonstituenata. Izvršeno je samo pregrupisanje postojećih faza, odnosno promena njihovih udela u strukturi tiksoformirane legure u odnosu na livenu strukturu.

Ako se uporedi mikrostruktura livene i tiksoformirane ZA27 legure može se uočiti da je kod tiksoformirane legure došlo do povećanja veličine čestica  $\alpha$  faze (mereno veličinom najvećeg fereta svake pojedine čestice), kao i do znatnog povećanja zapreminskog udela  $\alpha$  faze u strukturi. Zapreminski udeo smeše faza  $\alpha+\eta$  je znatno smanjen, dok je promena zapreminskog udela  $\eta$  faze u strukturi veoma mala. Kvantitativni pokazatelji uočenih promena prikazani su u tabeli 7.1.

Tokom tiksoformiranja došlo je do radikalne transformacije dendritne u ne-dendritnu strukturu, što se jasno vidi kada se uporedi mikrostruktura tiksoformirane i livene legure (slike 7.5a i 7.5b). Transformacija strukture izvršena je u skladu sa šemom koju je predložio Flemings [21], na šta ukazuje eliptični oblik primarnih čestica u strukturi tiksoformirane legure i njihova veličina. Struktura tiksoformirane ZA27 legure, slična je strukturi drugih legura koje su dobijene tiksoformiranjem, npr. Sn15Pb [29], hipoeutektičke legure Al–Cu, Al–Si i Al–Ni [127] i td.

Tabela 7.1 Rezultati kvantitativne metalografske analize livene i tiksoformirane ZA27 legure

ZA27 legura	Najveći feret čestica $\alpha$ faze (srednja vrednost/raspon) ( $\mu\text{m}$ )	Zapreminski udeo faza (vol.%)		
		$\alpha$	$\alpha+\eta$	$\eta$
livena	20/(8 – 39)	11,7	74,5	13,8
tiksoformirana	87/(28 – 120)	28,5	56,1	15,4

Rezultati kvantitativne metalografske analize u tabeli 7.1 pokazuju da je tiksoformiranje dovelo do opšteg ukрупnjavanja strukture u odnosu na livenu strukturu, odnosno do promene veličine zapreminskog udela prisutnih faza. Porast zapreminskog udela  $\alpha$  faze i smanjenje udela smeše faza  $\alpha+\eta$ , uz neznatno smanjenje udela  $\eta$  faze, ukazuju na činjenicu da je tokom mešanja poluočvrstog rastopa ZA27 legure došlo do obrazovanja nakupina primarnih čestica  $\alpha$  faze. Ove čestice nastale su pri hlađenju rastopa od likvidus temperature do radne temperature mešanja. Pod uticajem sila smicanja proizvedenih mešanjem, ove nakupine zadržavaju eliptičan oblik, analogno Flemingsovoj šemi [21]. Posle prekida mešanja, nije došlo do deaglomeracije obrazovanih nakupina, usled trenutnog povećanja viskoziteta poluočvrstog rastopa ZA27 legure. Pri daljem hlađenju, posle izlivanja rastopa u kokilu, došlo je do peritektičke reakcije (443 °C) između eliptičnih aglomerata čestica  $\alpha$  faze i zaostalog rastopa, tako da je formirana visokotemperaturna  $\beta$  faza, smeštena u zonama između eliptičnih aglomerata  $\alpha$  faze i interdendritne oblasti ( $\eta$  faza). Eutektoidnom reakcijom  $\beta$  faza je transformisana u finu smešu faza  $\alpha+\eta$  (slika 7.5d).

Ako se uporedi očvršćavanje tiksoformirane legure sa očvršćavanjem livene legure, gde u jedinici zapremine ima više čestica  $\alpha$  faze sa dendritnom morfologijom u odnosu na tiksoaglomerate, jasno je da je ukupna površina reakcije  $L+\alpha$  veća u slučaju livenog stanja, što je dovelo do stvaranja većeg udela fine smeše faza  $\alpha+\eta$  u strukturi livene legure.

Mikrostruktura i mehanička svojstva tiksoformirane ZA27 legure ispitana su u ovom radu s obzirom na činjenicu da tiksoformirana struktura predstavlja osnovu (matricu) dobijenih kompozita. Prema Flemingsovoj šemi [21], tiksoformiranje se može voditi u smeru usitnjavanja strukture, ako se primene veće brzine smicanja (tokom mešanja) i veće brzine hlađenja. Lej je pokazao da brzina hlađenja ima znatno veći uticaj na usitnjavanje strukture pri tiksoformiranju, nego primenjena sila smicanja [26], što je potvrđeno i našim eksperimentima u okviru ovog rada.

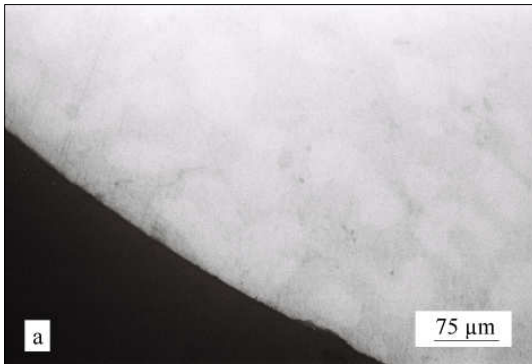
### **7.2.2 Uticaj procesa korozije na mikrostrukturu tiksoformirane ZA27 legure**

Na slici 7.6a prikazan je izgled površine uzorka tiksoformirane legure, koji nije bio izložen dejstvu korozione sredine. Na ivici uzorka prisutna su manja mehanička oštećenja koja su nastala tokom pripreme uzorka, dok se na površini uzorka uočava prisustvo uključaka (mestimično).

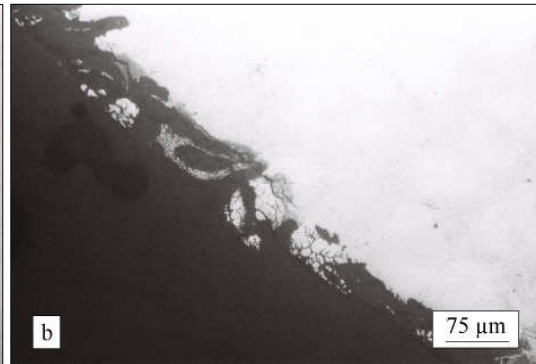
Izgled površine i mikrostruktura uzoraka tiksoformirane legure, koji su bili izloženi dejstvu rastvora NaCl tokom 30 dana, prikazan je na slikama 7.6b–e. Na slici 7.6b vidi se da proces korozije počinje na mestima mehaničkih oštećenja na ivici uzorka i da napreduje prema sredini uzorka.

Na slici 7.6c može se uočiti da proces korozije teče u oblasti  $\eta$  faze i oblasti smeše faza  $\alpha+\eta$ . Proces korozije ograničen je na površinsku zonu uzorka, odnosno nije napredovao u dubinu, što je zapaženo i na uzorcima livene ZA27 legure, posle izlaganja dejstvu korozione sredine. U ivičnoj zoni uzorka (slika 7.6c) mogu se uočiti čestice  $\alpha$  faze eliptičnog oblika, koje su procesi korozije "zaobišli", stvarajući reljefnu morfologiju.

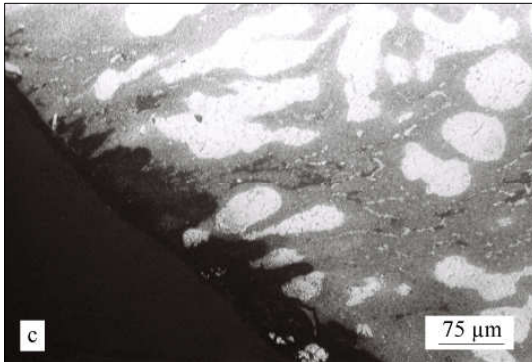
Na slici 7.6d prikazan je izgled jednog mesta zahvaćenog procesima korozije, u zoni oštećene ivice uzorka. Pored izraženog reljefa, zapaža se napredovanje procesa korozije u dubinu, na mikro nivou. U blizini prikazanog oštećenja mogu se primetiti mikroprsrline.



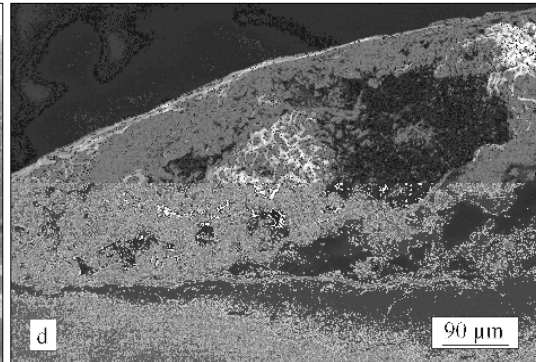
Sl. 7.6a ZA27 tikso, izgled površine.  
OM, polirano.



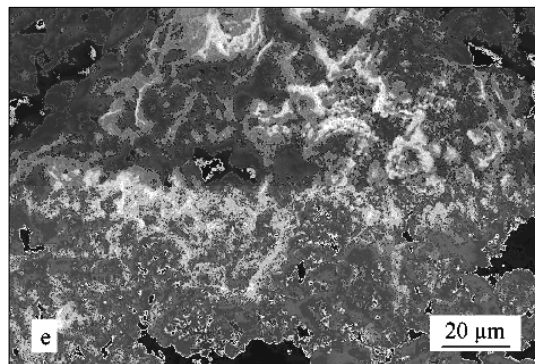
Sl. 7.6b ZA27 tikso, izgled površine posle  
30 dana u 3,5% NaCl. OM, polirano.



Sl. 7.6c ZA27 tikso, mikrostruktura  
posle 30 dana u 3,5% NaCl.  
OM, nagriženo.



Sl. 7.6d ZA27 tikso, mesto oštećeno  
korozijom posle 30 dana u 3,5% NaCl.  
(SEM).



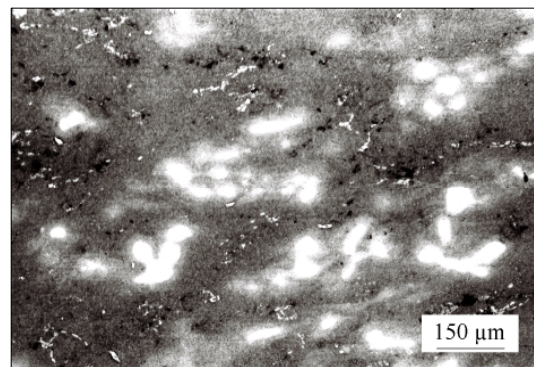
Sl. 7.6e ZA27 tikso, produkti koroziije  
posle 30 dana u 3,5% NaCl (detalj).SEM.

Kod tiksoformiranih uzoraka matrične legure, koji nisu bili izloženi delovanju korozione sredine, pojava mikroprslina nije uočena. Ako je do obrazovanja mikroprslina došlo pod uticajem korozione sredine, može se očekivati njihov negativan uticaj na otpornost prema koroziji i na mehanička svojstva tiksoformiranih odlivaka ZA27 legure.

Morfološki izgled produkata korozije koji su nastali u ivičnoj zoni uzorka prikazan je na slici 7.6e. Produkti korozije imaju pretežno oblik rozete i javljaju se u vidu sunderastih nakupina na površini uzorka.

### 7.2.3 Mikrostruktura tiksoformirane, pa termički obrađene ZA27 legure

Izgled mikrostrukture tiksoformirane ZA27 legure posle termičke obrade (režim T4) prikazan je na slici 7.7. Tokom zagrevanja tiksoformirane legure u fazi rastvarajućeg žarenja (3 sata na 370 °C) došlo je do nepotpune razgradnje presićenih faza  $\alpha$  i  $\eta$ , kao i do dodatnog zaobljavanja čestica  $\alpha$  faze i smanjenja njihove veličine, u odnosu na tiksoformiranu strukturu (slika 7.5a). Može se uočiti da je u oblasti  $\eta$  faze došlo do narušavanja kontinuiteta, pa se ova faza u strukturi tiksoformirane i termički obrađene legure uglavnom javlja u vidu nepovezanih oblasti. Da bi se stekao uvid o uticaju primenjenog režima termičke obrade na mikrostrukturu tiksoformirane ZA27 legure, u tabeli 7.2 prikazani su rezultati kvantitativnih metalografskih ispitivanja tiksoformirane legure i tiksoformirane legure koja je termički obrađena.



Sl. 7.7 ZA27 tikso+T4, mikrostruktura.  
OM, nagriženo.

Tabela 7.2 Rezultati kvantitativne metalografske analize  
tiksoformirane i tiksoformirane, pa termički obrađene ZA27 legure



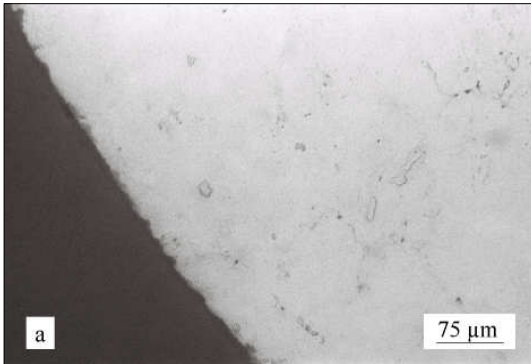
ZA27 legura	Najveći feret čestica $\alpha$ faze (srednja vrednost/raspon) ( $\mu\text{m}$ )	Zapreminski udeo faza (vol. %)		
		$\alpha$	$\alpha+\eta$	$\eta$
tiksoformirana	87/ 28 – 120)	28,5	56,1	15,4
tiksoformirana + T4	55/18 – 142)	18,5	72,2	9,3

Analiza vrednosti u tabeli 7.2 pokazuje da je usled primenjene termičke obrade značajno povećan udeo smeše faza  $\alpha+\eta$ , uz istovremeno smanjenje udela pojedinačnih faza ( $\alpha$  i  $\eta$ ), u strukturi tiksoformirane i termički obrađene ZA27 legure. Takođe, došlo je i do smanjenja veličine primarnih  $\alpha$  čestica, za oko 30 % (izraženo prosečnom veličinom najvećeg fereta). Na osnovu izmerene prosečne veličine najvećeg fereta bočnih grana dendrita, ranije je konstatovano (tabela 7.1) da je tokom tiksoformiranja došlo do opšteg ukрупnjavanja strukture u odnosu na livenu strukturu. Međutim, termička obrada tiksoformirane legure uticala je na obrazovanje finije (sitnije) strukture, što se može zaključiti na osnovu prosečne veličine najvećeg fereta čestica  $\alpha$  faze (tabela 7.2).

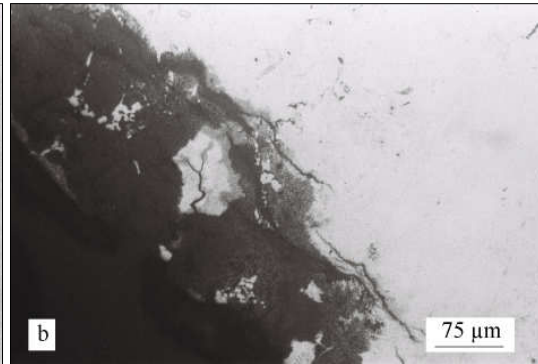
#### 7.2.4 Uticaj procesa korozije na mikrostrukturu tiksoformirane, pa termički obrađene ZA27 legure

Uticaj korozije na mikrostrukturu tiksoformirane ZA27 legure koja je bila podvrgnuta termičkoj obradi (T4 režim) prikazan je na slikama 7.8b–e. Na slici 7.8a prikazan je izgled ivične oblasti uzorka tiksoformirane, pa zatim termički obrađene ZA27 legure, pre izlaganja u rastvoru natrijum-hlorida. Pored manjih mehaničkih oštećenja na ivici, mestimično se uočava prisustvo uključaka na površini uzorka.

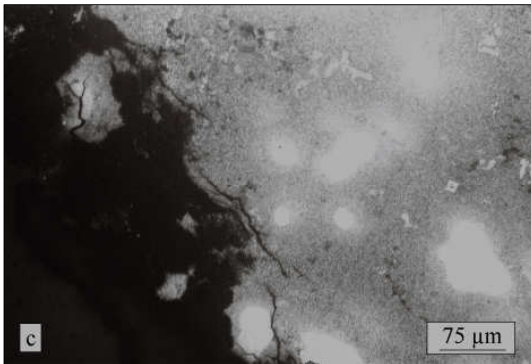
Na slikama 7.8b,c prikazan je izgled uzorka tiksoformirane i termički obrađene matrične legure, posle izlaganja uticaju korozione sredine. Kao što je ranije zapaženo kod uzoraka livene i tiksoformirane ZA27 legure, koji su bili izloženi u rastvoru natrijum-hlorida, korozija počinje na mestima mehaničkih oštećenja na ivici uzorka. Proces napreduje kroz oblast  $\eta$  faze i oblast smeše faza  $\alpha+\eta$ , prema sredini uzorka, ali je ograničen na površinu uzorka.



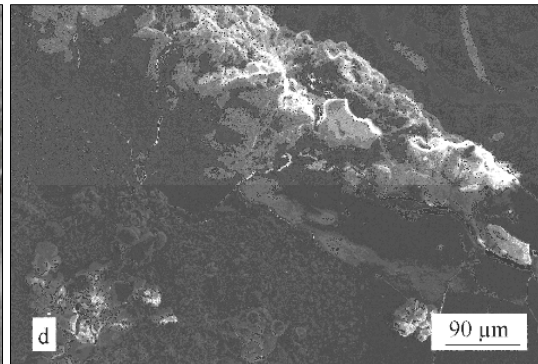
Sl. 7.8a ZA27 tikso+T4, izgled površine.  
OM, polirano.



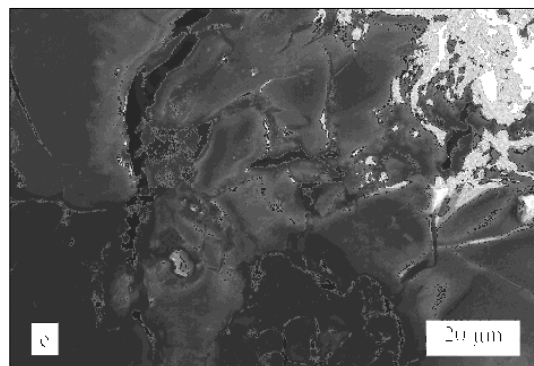
Sl. 7.8b ZA27 tikso+T4, izgled površine  
posle 30 dana u 3,5% NaCl.  
OM, polirano.



Sl. 7.8c ZA27 tikso+T4, izgled površine  
posle 30 dana u 3,5% NaCl.  
OM, nagriženo.



Sl. 7.8d ZA27 tikso+T4, mesto oštećeno  
korozijom posle 30 dana u 3,5% NaCl.  
SEM.



Sl. 7.8e ZA27 tikso+T4, produkti  
korozije posle 30 dana u 3,5% NaCl  
(detalj). SEM.

U zoni odvijanja procesa korozije mogu se uočiti mikroprslinae u strukturi, kao što je zapaženo kod tiksoformiranih uzoraka koji nisu bili termički obrađeni. Mikroprslinae se javljaju na graničnoj površini faza  $\alpha+\eta/\eta$  (slika 7.8c), odnosno njihova pojava nije vezana za uključke. Moguće je da su inicijalne mikroprslinae (nevidljive na nivou metalografskih ispitivanja koja su primenjena u ovom radu) nastale još tokom kaljenja u okviru termičke obrade tiksoformirane legure, a da je do njihovog razvoja došlo tokom izlaganja termički obrađenih uzoraka dejstvu korozione sredine. Sa aspekta praktične primene, pojava mikroprslina je nepoželjna, tako da uticaj T4 režima na mikrostrukturu tiksoformirane ZA27 legure zahteva dodatna istraživanja. Termička obrada livene ZA27 legure po T4 režimu, do sada je razmatrana u malom broju radova, ali nema dostupnih podataka o termičkoj obradi tiksoformirane ZA27 legure primenom T4 režima. Fenomeni koji se javljaju tokom kaljenja tiksoformiranih uzoraka iz oblasti visokotemperaturne  $\beta$  faze treba da budu detaljno ispitani u okviru posebnih istraživanja, koja, međutim, izlaze iz okvira ovoga rada.

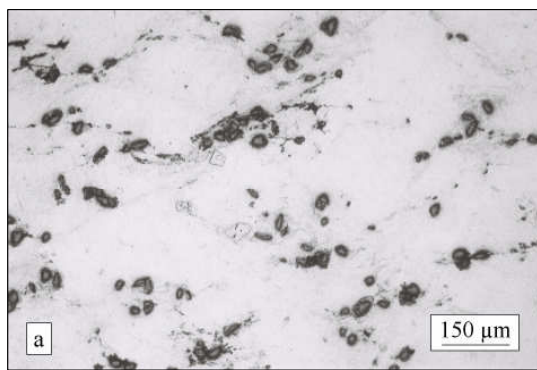
Na slici 7.8d prikazan je ivični deo uzorka tiksoformirane, pa zatim termički obrađene ZA27 legure, posle izlaganja dejstvu korozione sredine. Na uzorku su prisutne mikroprslinae, kao i produkti korozije koji su nastali tokom odvijanja procesa korozije na površini uzorka. Produkti korozije, pretežno u obliku pločica i rozeta, morfološki su veoma slični produktima korozije tiksoformirane ZA27 legure koja nije bila podvrgnuta termičkoj obradi (slika 7.6e).

### 7.3 MIKROSTRUKTURA LIVENIH I TERMIČKI OBRAĐENIH ZA27/SiC KOMPOZITA

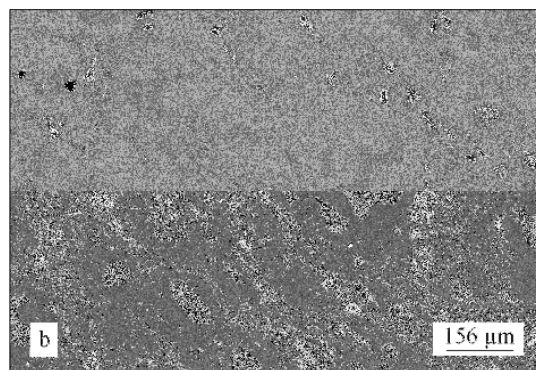
U ovom odeljku opisana je mikrostruktura livenih i termički obrađenih kompozita sa 1, 3 i 5 mas.% SiC čestica, kao i promene u mikrostrukturi, koje su zapažene posle izlaganja navedenih materijala dejstvu rastvora natrijum-hlorida (3,5 mas.% NaCl,  $pH=6,7$ ).

#### 7.3.1 Mikrostruktura livenih ZA27/SiC kompozita

Opšti izgled mikrostrukture kompozita sa udelom SiC čestica od 1 mas.% (prosečna veličina čestica je  $40\ \mu\text{m}$ ) prikazan je na slikama 7.9a–c. SiC čestice ravnomerno su raspoređene po površini uzorka, u oblasti  $\eta$  faze i oblasti smeše faza  $\alpha+\eta$ . Pojava malih nakupina čestica ojačivača je vrlo retka. Nije uočeno prisustvo šupljina, usled ispadanja SiC čestica iz osnove kompozita, koje mogu nastati pri mašinskoj obradi ili tokom metalografske pripreme uzoraka. Pored čestica ojačivača, na slikama 7.9b i 7.9c uočavaju se i glavni mikrokonstituenti u osnovi kompozita. Osnovu kompozita čini tiksoformirana ZA27 legura, čija je struktura ranije detaljno opisana.



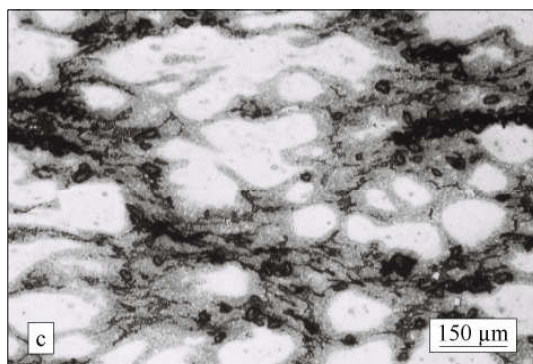
Sl. 7.9a ZA27/1%SiC, izgled površine. OM, polirano.



Sl. 7.9b ZA27/1%SiC, izgled površine. SEM.

Na slikama 7.9a–c vidi se da je najveći broj SiC čestica okružen metalnom osnovom (matrična legura), što znači da je ostvaren kontinuitet granične površine osnova/čestica. Kada čestica ojačivača dodiruje susednu česticu ili grupu čestica (nakupina), kontinuitet biva narušen, a pojava je poznata kao "dibonding" (debonding) efekat. Na dobru vezu između SiC čestica i osnove, ukazuje i odsustvo šupljina (slika 7.9b), koje nastaju usled ispadanja čestica ojačivača iz metalne matrice. Od kvaliteta veze osnova/čestica zavise ukupne osobine kompozitnog materijala, pa je analiza mikrostrukture uzoraka čestičnih ZA27/SiC kompozita značajna ne samo za karakterizaciju kompozita, već ukazuje i na

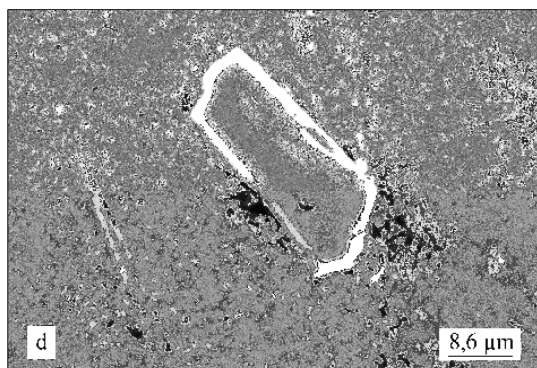
valjanost primenjenih procesnih parametara u konkretnom tehnološkom postupku dobijanja kompozita. Ovo je u skladu sa objavljenim zapažanjima [28].



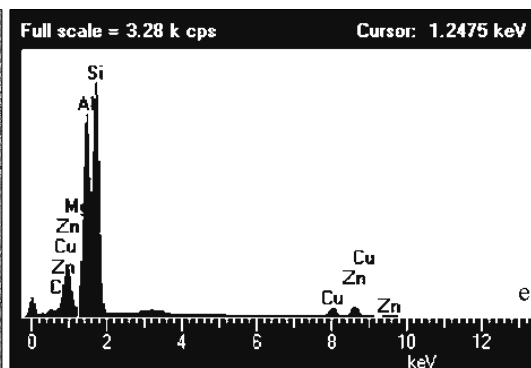
Sl. 7.9c ZA27/1%SiC, mikrostruktura.  
OM, nagriženo.

Na slici 7.9d prikazana je jedna SiC čestica u strukturi ZA27/SiC kompozita. Čestica je nepravilnog oblika i većim delom je smeštena u oblasti smeše faza  $\alpha+\eta$ , a mestimično se dodiruje sa  $\alpha$  fazom. Granična površina između čestice i metalne osnove je neprekidna, bez mikropora, useka ili mikroprslina (svetla ivica čestice na slici 7.9d predstavlja senku).

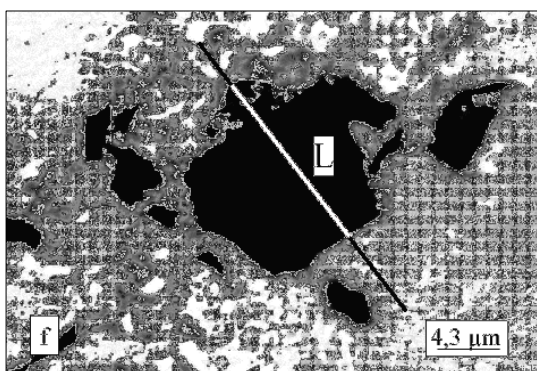
Slika 7.9e pokazuje da je analizirana ojačavajuća čestica, čestica silicijum-karbida (veoma izražen pik silicijuma). Na istoj slici može se uočiti i dobro izražen pik aluminijuma, što je posledica prisustva  $\alpha$  faze bogate aluminijumom, kao i udela aluminijuma u smeši faza  $\alpha+\eta$  faza. Znatno slabije izražen pik cinka potiče od cinka koji se nalazi u zoni smeše faza  $\alpha+\eta$ . Promena koncentracije hemijskih elemenata u ovoj zoni mikrostrukture kompozita data je na slici 7.9g. Položaj linije analize L prikazan je na slici 7.9f. Linija L (ukupne dužine 20  $\mu\text{m}$ ), polazi iz oblasti smeše faza  $\alpha+\eta$ , prolazi kroz oblast u kojoj se nalaze delići (odlomci) SiC čestice, zatim prolazi kroz samu SiC česticu i završava se u opet u zoni smeše faza  $\alpha+\eta$ .



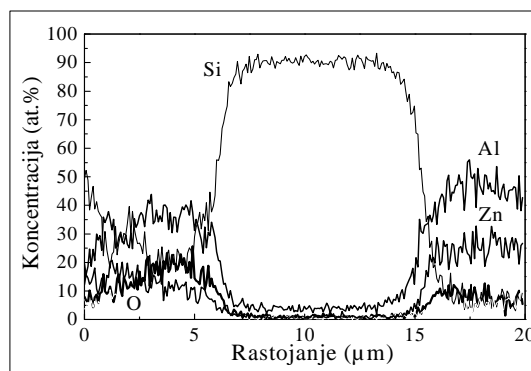
Sl. 7.9d ZA27/1%SiC, mikrostruktura (detalj). SEM.



Sl. 7.9e ZA27/1%SiC, raspodela hemijskih elemenata u tački. SEM/EDS.



Sl. 7.9f ZA27/1%SiC, mikrostruktura (detalj). SEM, L – linija analize.

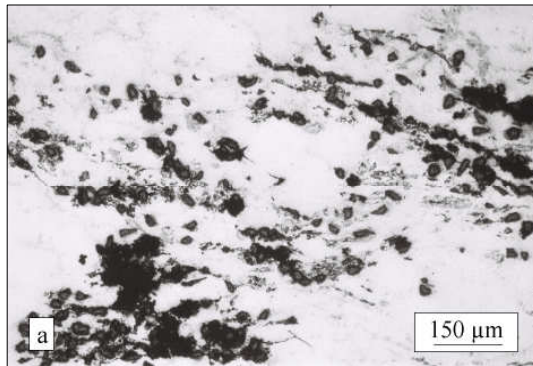


Sl. 7.9g ZA27/1%SiC, promena hemijskog sastava mikrokonstituenata. SEM/EDS.

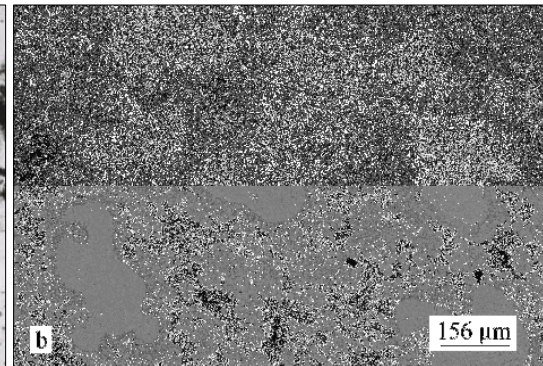
U oblasti mikrostrukture, gde su prisutni odlomci SiC čestice, zapaža se skokovita promena koncentracije Si, uz odgovarajuću promenu koncentracije Al i Zn, koji su osnovni činioci smeše faza  $\alpha+\eta$  (slika 7.9g). U oblasti same SiC čestice, koncentracija Si je maksimalna, duž cele čestice (oko 10  $\mu\text{m}$ ), dok su Al i Zn prisutni u tragovima. Po izlasku linije analize L iz zone SiC čestice u oblast smeše faza  $\alpha+\eta$ , koncentracija Si naglo opada, dok koncentracije Al i Zn rastu do vrednosti koje su uobičajene za njihov udeo u oblasti smeše faza  $\alpha+\eta$ . Koncentracija kiseonika je uobičajena u zoni smeše faza  $\alpha+\eta$ , a opada na minimum u oblasti SiC čestice.

Opisana promena hemijskog sastava predstavlja dokaz da na granici metalna osnova/SiC čestica nije došlo do obrazovanja hemijskog jedinjenja, odnosno da je veza matrica/čestica samo mehanička. U tehnološkom smislu ovo predstavlja jednu od prednosti primenjenog kompokasting postupka, jer se njegova prva faza (infiltracija SiC

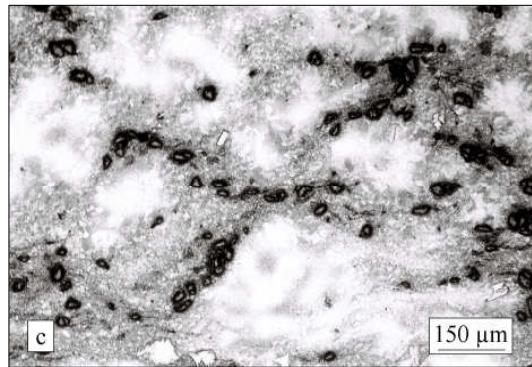
čestica u poluočvrstli rastop ZA27 legure) odvija na temperaturi koja je suviše niska da bi došlo do reakcije SiC čestica sa aluminijumom iz rastopa i stvaranja krte intermetalne faze [62, 128]. Međutim, temperatura na kojoj se vrši infiltracija je dovoljno visoka da se obezbedi dobra raspodela infiltriranih čestica. Sa povećanjem udela infiltriranih SiC čestica na 3, odnosno 5 mas.% (slike 7.10a–c i slike 7.11a–c), zapaža se nagomilavanje ovih čestica i stvaranje nakupina.



Sl. 7.10a ZA27/3%SiC, izgled površine.  
OM, polirano.



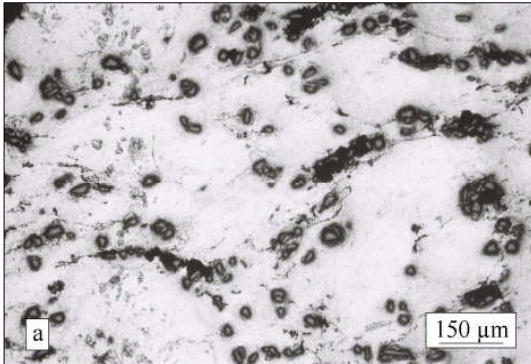
Sl. 7.10b ZA27/3%SiC, izgled površine.  
SEM.



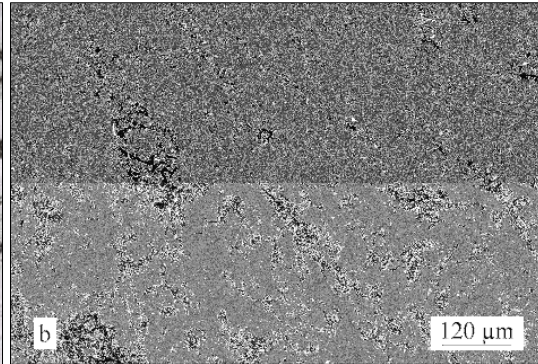
Sl. 7.10c ZA27/3%SiC, mikrostruktura.  
OM, nagriženo.

Na slici 7.11b vidi se jedna nakupina SiC čestica. Čestice su smeštene u oblasti  $\eta$  faze i oblasti smeše faza  $\alpha+\eta$ . Prema dijagramu stanja Al–Zn [2], tokom očvršćavanja rastopa ZA27 legure prvo nastaju aglomerati primarnih čestica  $\alpha$  faze, koje egzistiraju kao čvrste čestice i tokom infiltracije čestica ojačivača (kompokasting postupak). Po izvršenoj infiltraciji i promešavanju, čestice ojačivača se nalaze u susjedstvu sa česticama  $\alpha$  faze. Pri prekidu mešanja i naknadnom očvršćavanju, čestice ojačivača ostaju, praktično, zarobljene u  $\eta$  fazi i smeši faza  $\alpha+\eta$ .

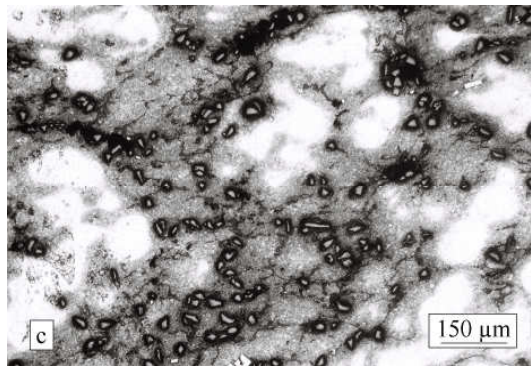
Ako se uporedi mikrostruktura kompozita sa 1, 3 i 5 mas.% SiC čestica (slike 7.9c, 7.10c i 7.11c) može se zaključiti da je struktura matrice morfološki veoma slična kod svih čestičnih ZA27/SiC kompozita, bez obzira na udeo SiC čestica, odnosno da odgovara strukturi tiksoformirane matrične legure.



Sl. 7.11a ZA27/5%SiC, izgled površine.  
OM, polirano.



Sl. 7.11b ZA27/5%SiC, izgled površine.  
SEM.

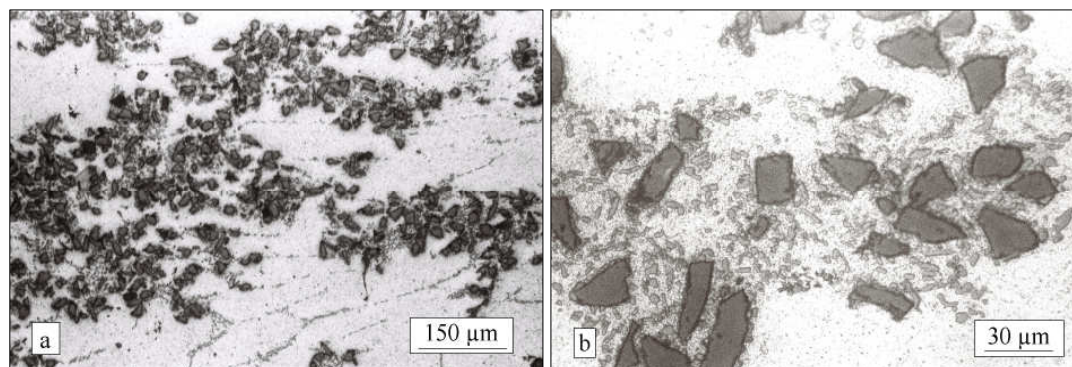


Sl. 7.11c ZA27/5%SiC, mikrostruktura.  
OM, nagriženo.

Tehnološki parametri kompokasting postupka (temperatura, brzina i vreme mešanja), utiču na raspodelu čestica ojačivača, kao i veličina čestica. Opšte je poznato da sitnije čestice pokazuju veću tendenciju ka stvaranju nakupina. Pri dobijanju kompozitnih materijala mehaničkim mešanjem čestica osnove i čestica ojačivača (metalurgija praha) [129] moguće je u prvoj fazi postupka veoma sitne čestice ojačivača razdvojiti kvašenjem glicerinom ili drugim organskim alkoholima i tako osigurati njihov povoljan raspored. U ovom radu, kao i u našim ranijim radovima [130], za ojačanje matrične legure korišćene su SiC čestice prosečne veličine oko 40  $\mu\text{m}$ . Sa česticama ove veličine moguće je postići relativno dobru raspodelu, uz minimalno obrazovanje nakupina.



SiC čestice veličine 40  $\mu\text{m}$  korišćene su nedavno za izradu kompozita sa osnovom od aluminijumske legure A356 [130]. Na slikama 7.12a i 7.12b prikazana je struktura dobijenih kompozita. SiC čestice su dobro raspodeljene u metalnoj osnovi, bez tendencije prema stvaranju nakupina. Između ojačavajućih čestica i matične legure ostvarena je dobra mehanička veza, odnosno neprekidna granična površina matrica/čestica, što se povoljno odrazilo na mehanička i tribološka svojstva dobijenih A356/SiC kompozita [130].



Sl. 7.12a A356/10%SiC, izgled površine.  
OM, polirano [130].

Sl. 7.12b A356/10%SiC, izgled površine.  
OM, polirano [130].

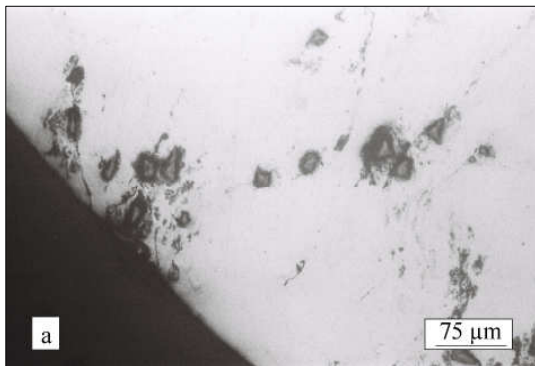
Poznato je da ojačavajuće čestice prosečne veličine oko 40  $\mu\text{m}$  obrazuju nakupine morfološkog tipa B [64], koje su u vidu ostrvaca raspoređene po celoj masi kompozita, što je povoljnije za osobine kompozita u odnosu na obrazovanje nakupina čestica tipa A [64]. Iskustva drugih autora, koji su u svojim radovima koristili srednje krupne ojačavajuće čestice [30], takođe ukazuju na perspektivu primene čestica navedene veličine u cilju dobijanja kompozitnih materijala dobrog kvaliteta, uz nisku cenu proizvodnje.

### 7.3.2 Uticaj procesa korozije na mikrostrukturu livenih ZA27/SiC kompozita

Uzorci kompozita sa udelom SiC čestica od 1, 3 i 5 mas.%, respektivno, bili su izloženi dejstvu korozione sredine (rastvor NaCl) tokom 30 dana. Izgled oblasti zahvaćenih procesom korozije prikazan je na slikama 7.13 do 7.15.

Karakterističan izgled površine kompozita sa 1 mas.% SiC čestica, posle izlaganja dejstvu korozione sredine, prikazan je na slikama 7.13b–f. U cilju poređenja, na slici 7.13a prikazan je izgled površine kompozita koji nije bio izložen u NaCl rastvoru. Oblasti zahvaćene korozijom su nepravilnog oblika, počinju od ivice uzorka i prostiru se po površini (tamne površine na slici 7.13b). Unutar ovih oblasti mogu se uočiti SiC čestice. Pri većem uvećanju (slika 7.13c) vide se SiC čestice okružene produktima korozije. Na nagriženom uzorku (slika 7.13d) jasnije se razlikuju mikrokonstituenti u strukturi kompozita. Vidi se da su oblasti  $\eta$  faze i oblasti smeše faza  $\alpha+\eta$  zahvaćene korozijom, kao što je ranije uočeno na uzoracima tiksoformirane matrične legure.

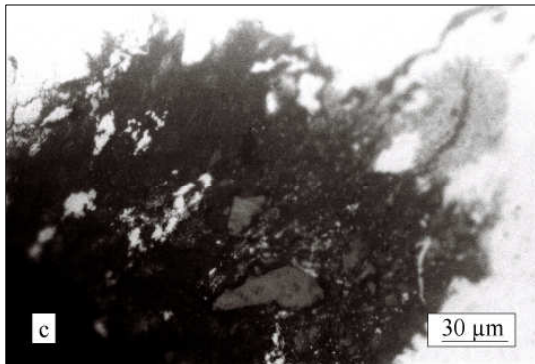
Za ispitivanje mikrostrukture kompozita koji su bili izloženi dejstvu korozione sredine korišćen je SEM (slike 7.13e–g). Na slici 7.13e prikazana je ivična oblast uzorka. U zoni zahvaćenoj korozijom vide se SiC čestice, ravnomerno raspoređene u matričnoj leguri. Detalj sa slike 7.13e prikazan je na slici 7.13f. U ivičnoj oblasti uzorka mogu se zapaziti mehanička oštećenja (na kojima su započeli procesi korozije), kao i prisustvo mikroprslina. Mikroprslina su verovatno nastale u procesu dobijanja kompozita, a usled odvijanja procesa korozije došlo je do njihovog rasta, odnosno produblivanja.



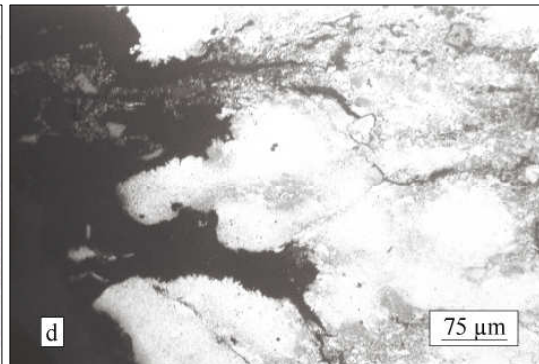
Sl. 7.13a ZA27/1%SiC, izgled površine.  
OM, polirano.



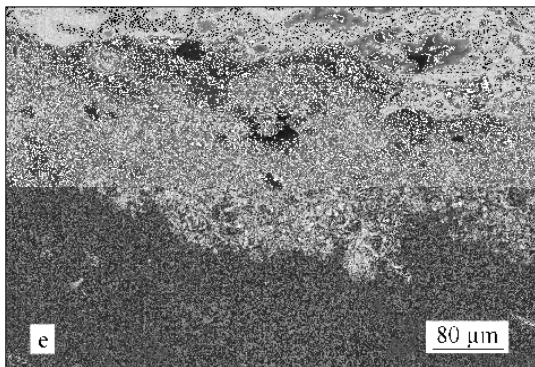
Sl. 7.13b ZA27/1%SiC, izgled površine  
posle 30 dana u 3,5 NaCl. OM, polirano.



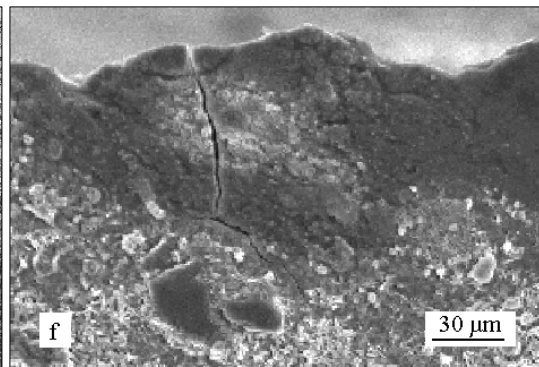
Sl. 7.13c ZA27/1%SiC, izgled površine  
posle 30 dana u 3,5% NaCl. OM,  
polirano.



Sl. 7.13d ZA27/1%SiC, mikrostruktura  
posle 30 dana u 3,5% NaCl. OM,  
nagriženo.

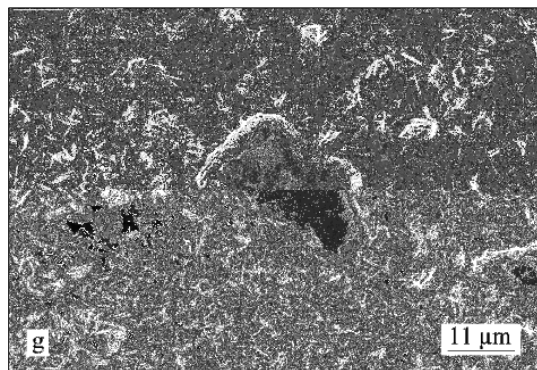


Sl. 7.13e ZA27/1%SiC, izgled površine  
posle 30 dana u 3,5% NaCl. SEM.



Sl. 7.13f ZA27/1%SiC, izgled površine  
posle 30 dana u 3,5% NaCl (detalj).  
SEM.

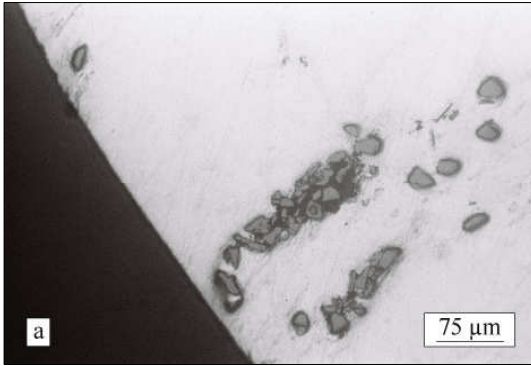
Na slici 7.13g prikazana je jedna SiC čestica unutar oblasti zahvaćene korozijom. Vidi se da SiC čestica ne podleže procesima korozije. SiC čestice su otporne prema dejstvu rastvora natrijum-hlorida, kao što je ranije pokazano [82]. Produkti korozije, koji okružuju česticu, uglavnom su igličasti, a ponegde u obliku rozete. Nastali su usled odvijanja procesa korozije u metalnoj osnovi kompozita.



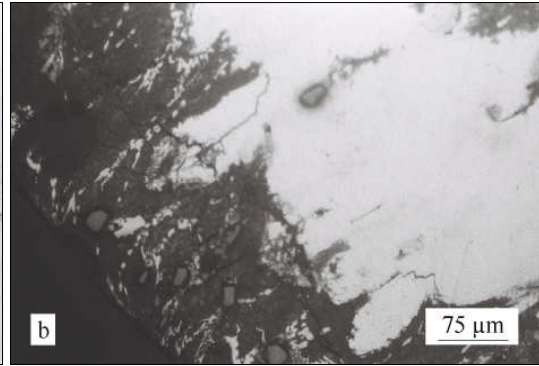
Sl. 7.13g ZA27/1%SiC, izgled površine  
posle 30 dana u 3,5% NaCl (detalj).  
SEM.

Na slikama 7.14b–f prikazan je izgled površine i morfologija oblasti zahvaćenih korozijom na uzorcima kompozita sa 3 mas.% SiC čestica. Analogno, na slikama 7.15b–f dat je odgovarajući prikaz za kompozite sa 5 mas.% SiC čestica. Na osnovu poređenja sa rezultatima prethodnih ispitivanja (slike 7.13b–g) može se zaključiti da se pri izlaganju dejstvu korozione sredine ZA27/SiC kompoziti sa 3 i 5 mas.% SiC čestica ponašaju slično kompozitima koji sadrže 1 mas.% SiC čestica.

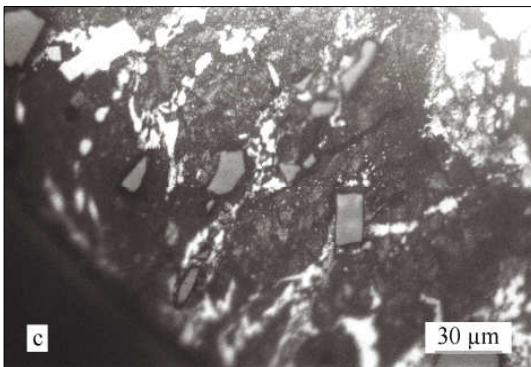
Prilikom ocene uticaja ojačavajućih čestica na otpornost prema koroziji ZA27/SiC kompozita sa različitim udelima SiC čestica, treba imati u vidu da SiC čestice u metalnoj osnovi kompozita predstavljaju rasute sekundarne faze, sa različitim fizičkim i hemijskim osobinama u odnosu na matricu, koje utiču na strukturu kompozita. Zbog prisustva ojačavajućih čestica, u kompozitima je značajno povećan broj međufaznih granica osnova/čestica, kao i gustina dislokacija. Poznato je [65] da do povećanja gustine dislokacija u kompozitima sa metalnom osnovom dolazi usled naprezanja koja nastaju tokom hlađenja kompozitnih masa, što je posledica razlike u koeficijentima linearnog toplotnog širenja osnove i ojačanja.



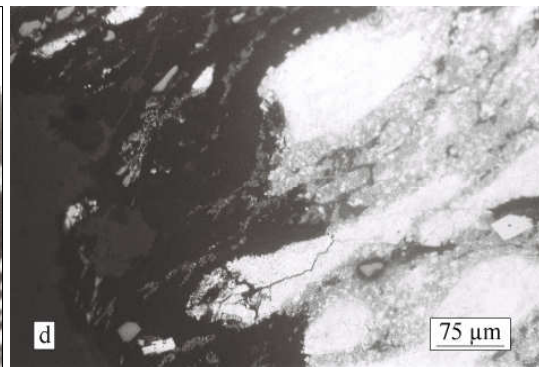
Sl. 7.14a ZA27/3%SiC, izgled površine.  
OM, polirano.



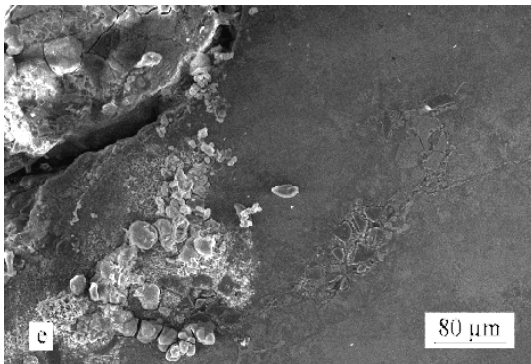
Sl. 7.14b ZA27/3%SiC, izgled površine  
posle 30 dana u 3,5% NaCl.  
OM, polirano.



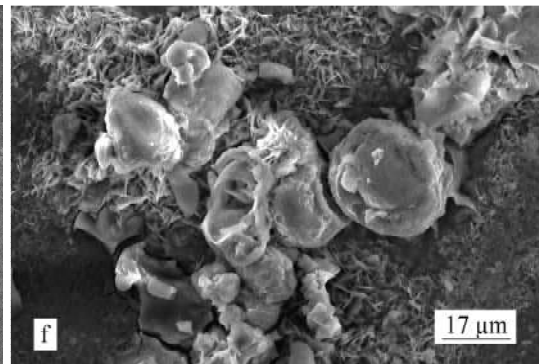
Sl. 7.14c ZA27/3%SiC, izgled površine  
posle 30 dana u 3,5% NaCl. OM,  
polirano.



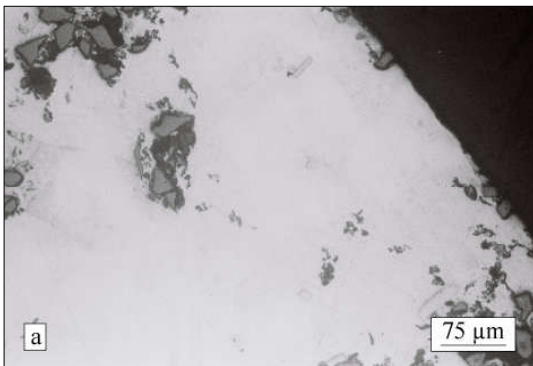
Sl. 7.14d ZA27/3%SiC, mikrostruktura  
posle 30 dana u 3,5% NaCl.  
OM, nagržiženo.



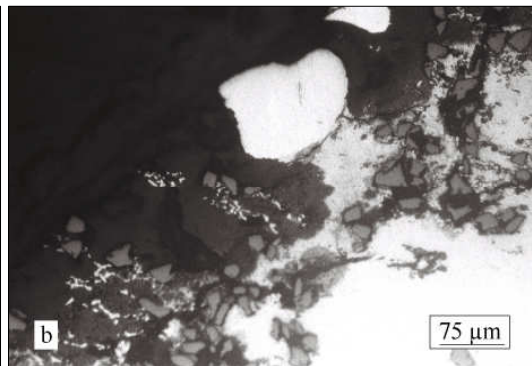
Sl. 7.14e ZA27/3%SiC, izgled površine  
posle 30 dana u 3,5% NaCl. SEM.



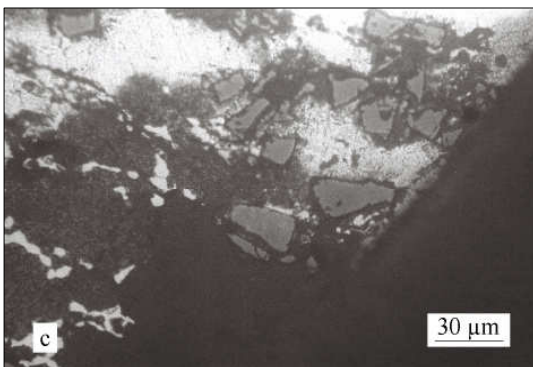
Sl. 7.14f ZA27/3%SiC, produkti korozije  
posle 30 dana u 3,5% NaCl (detalj).  
SEM.



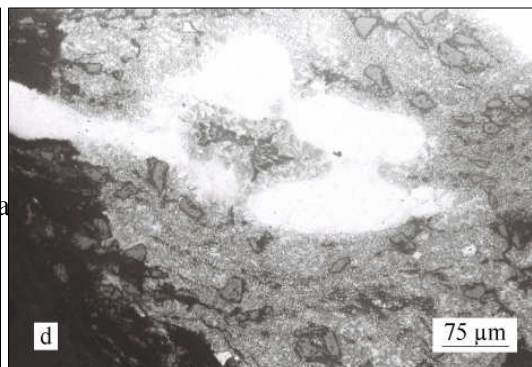
Sl. 7.15a ZA27/5%SiC, izgled površine.  
OM, polirano.



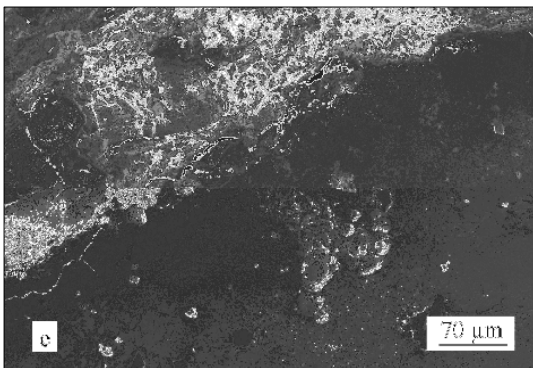
Sl. 7.15b ZA27/5%SiC, izgled površine  
posle 30 dana u 3,5% NaCl.  
OM, polirano.



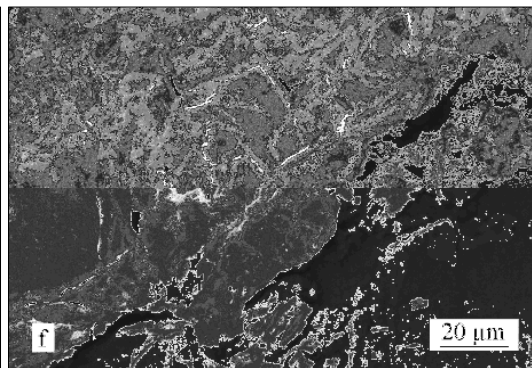
Sl. 7.15c ZA27/5%SiC, izgled površine  
posle 30 dana u 3,5% NaCl.  
OM, polirano.



Sl. 7.15d ZA27/5%SiC, mikrostruktura  
posle 30 dana u 3,5% NaCl. OM,  
nagriženo.



Sl. 7.15e ZA27/5%SiC, izgled površine  
posle 30 dana u 3,5% NaCl. SEM.



Sl. 7.15f ZA27/5%SiC, produkti  
korozije posle 30 dana u 3,5% NaCl  
(detalj). SEM.

odnosno gustina dislokacija. Može se pretpostaviti da je u ZA27/SiC kompozitima, koji su dobijeni u ovom radu, došlo do povećanja gustine dislokacija prilikom očvršćavanja

kompozita, zbog velike razlike u vrednostima koeficijenta linearnog toplotnog čirenja matrične legure ( $26 \mu\text{m m}^{-1} \text{K}^{-1}$ ) i SiC čestica ( $4 \mu\text{m m}^{-1} \text{K}^{-1}$ ). Prema objavljenim rezultatima istraživanja [65] povećana gustina dislokacija se negativno odražava na otpornost kompozita prema koroziji.

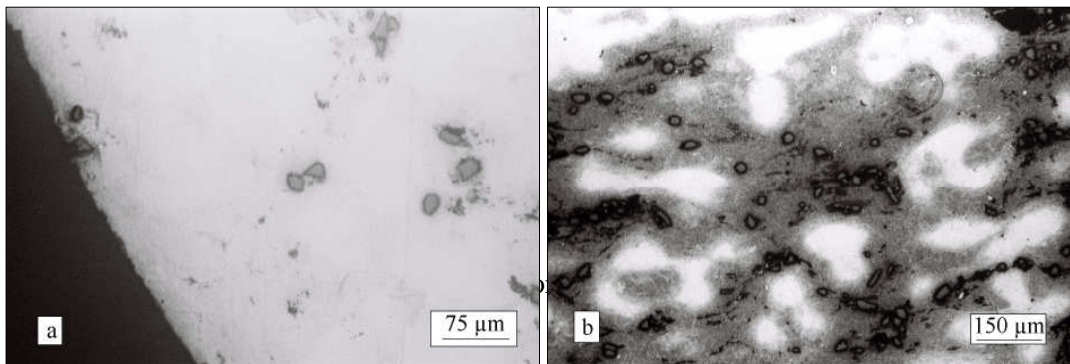
Na otpornost prema koroziji čestičnih ZA27/SiC kompozita utiče obrazovanje nakupina ojačavajućih čestica. Pojava je više izražena kod kompozita sa većim udelom SiC čestica, što se može uočiti na mikrofotografijama poliranih uzoraka koji nisu bili izloženi uticaju korozione sredine (slike 7.9a, 7.10a, 7.11a, 7.14a i 7.15a). Pri dodiru SiC čestice sa drugom česticom, ili grupom čestica, narušena je neprekidnost granične površine matrica/čestica u kompozitima. U korozionoj sredini, na mestima obrazovanih mikropora i mikroprslina, odvijaju se procesi elektrohemijske korozije, usled čega dolazi do rasta mikroprslina, odnosno do napredovanja procesa korozije u dubinu materijala [125]. Ovo se može uočiti na slikama 7.13f, 7.14e, 7.14f i 7.15f. Istovremeno, u osnovi kompozita, procesi korozije teku kroz oblast  $\eta$  faze i oblast smeše faza  $\alpha+\eta$ .

Gubitak kontinuiteta granične površine osnova/čestica, usled obrazovanja nakupina ojačavajućih čestica, umanjuje ili sasvim onemogućava prenos osobina između ojačavajuće faze i matrice kompozita [62]. Izražen "dibonding" efekat negativno utiče na mehanička svojstva kompozita.

Rezultati mikrostrukturnih i elektrohemijskih ispitivanja omogućavaju celovito sagledavanje otpornosti prema koroziji ZA27/SiC kompozita. Udeo nakupina SiC čestica u navedenim kompozitima, u odnosu na čestice koje su dobro raspoređene, kao i oblik nakupina (tip A ili B) [64], zavisi od primenjenog tehnološkog postupka za dobijanje kompozita. Na osnovu rezultata mikrostrukturnih i elektrohemijskih ispitivanja moguće je uticati na parametre kompokasting postupka, u cilju dobijanja kompozitnih materijala sa većom otpornošću prema koroziji.

### 7.3.3 Mikrostruktura termički obrađenih ZA27/SiC kompozita

ZA27/SiC kompoziti, dobijeni kompokasting postupkom, termički su obrađeni (režim T4). Mikrostruktura termički obrađenih čestičnih ZA27/SiC kompozita, sa različitim udelom SiC čestica (1, 3 i 5 mas.%), prikazana je na slikama 7.16, 7.17 i 7.18.



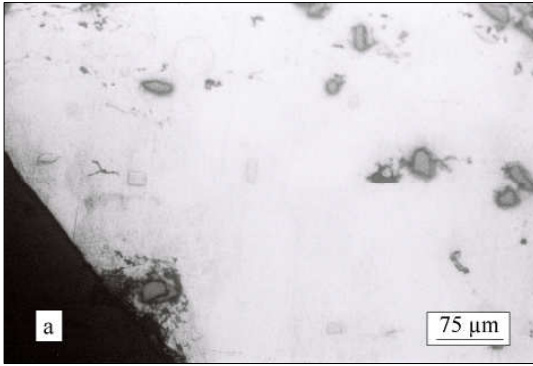
Sl. 7.16a ZA27/1%SiC+T4, izgled površine. OM, polirano.

Sl. 7.16b ZA27/1%SiC+T4, mikrostruktura. OM, nagriženo.

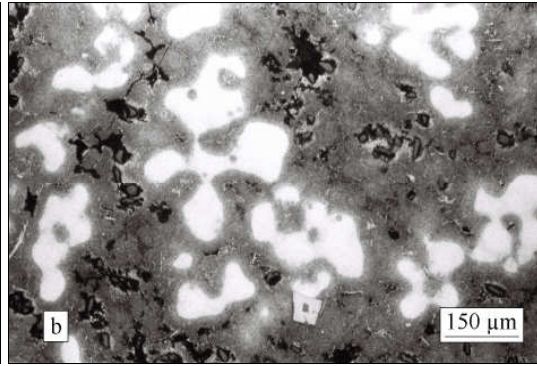
čestice su ravnomerno raspoređene u metalnoj osnovi. Može se uočiti prisustvo malog broja uključaka, kao i manja mehanička oštećenja ina ivici uzorka. Mikrostruktura osnove kompozita (slika 7.16b), otkrivena nagrizanjem, veoma je slična mikrostrukturi tiksoformirane, pa zatim termički obrađene ZA27 legure (slika 7.7), koja je opisana ranije.

U strukturi kompozita sa većim udelom SiC čestica (3 mas.%), (slike 7.17b i 7.17c), mogu se uočiti nakupine ojačavajućih čestica. Na slici 7.17b vide se obrazovane nakupine SiC čestica i mikrokonstituenti u osnovi kompozita. Pri još većem udelu ojačavajućih čestica (5 mas.% SiC), povećava se broj nakupina SiC čestica u strukturi kompozita, kao što je prikazano na slikama 7.18a i 7.18b. Mikrostruktura osnove termički obrađenih kompozita, sa 3 i 5 mas.% SiC čestica, veoma je slična ranije opisanoj mikrostrukturi tiksoformirane, a zatim termički obrađene ZA27 legure (slika 7.7).

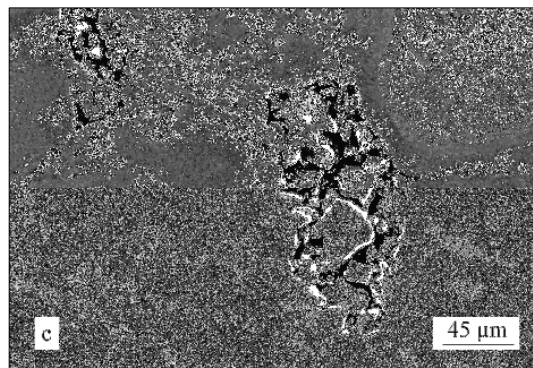




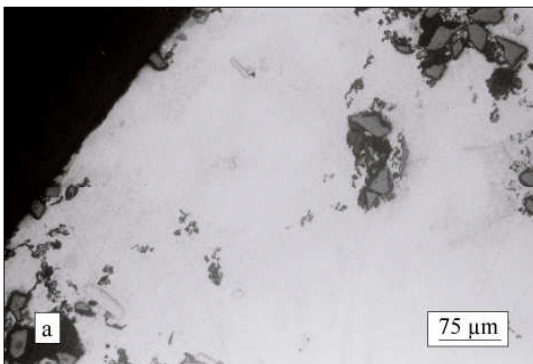
Sl. 7.17a ZA27/3%SiC+T4, izgled površine. OM, polirano.



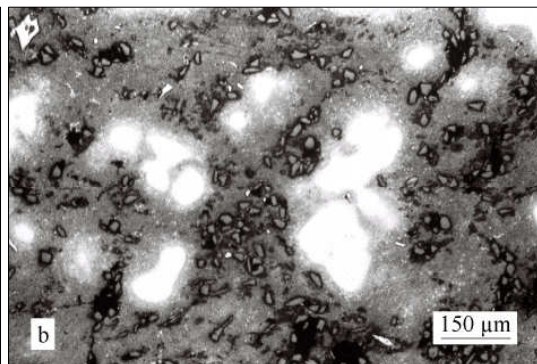
Sl. 7.17b ZA27/3%SiC+T4, mikrostruktura. OM, nagriženo.



Sl. 7.17c ZA27/3%SiC+T4, nakupina SiC čestica. SEM.



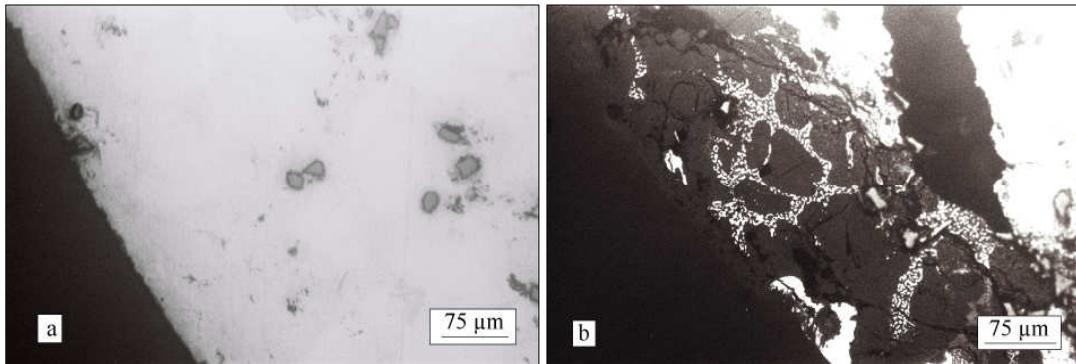
Sl. 7.18a ZA27/5%SiC+T4, izgled površine. OM, polirano.



Sl. 7.18b ZA27/5%SiC+T4, mikrostruktura. OM, nagriženo.

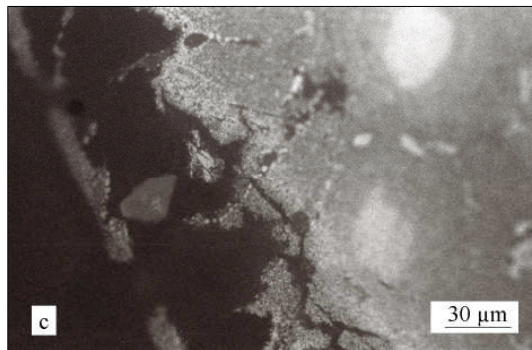
### 7.3.4 Uticaj procesa korozije na mikrostrukturu termički obrađenih ZA27/SiC kompozita

Posle 30 dana izlaganja uzoraka termički obrađenih kompozita dejstvu korozivne sredine, došlo je do promena u strukturi kompozita, usled odvijanja procesa korozije, što je prikazano na slikama 7.19, 7.20 i 7.21.



Sl. 7.19a ZA27/1%SiC+T4, izgled površine. OM, polirano.

Sl. 7.19b ZA27/1%SiC+T4, izgled površine posle 30 dana u 3,5% NaCl. OM, polirano.

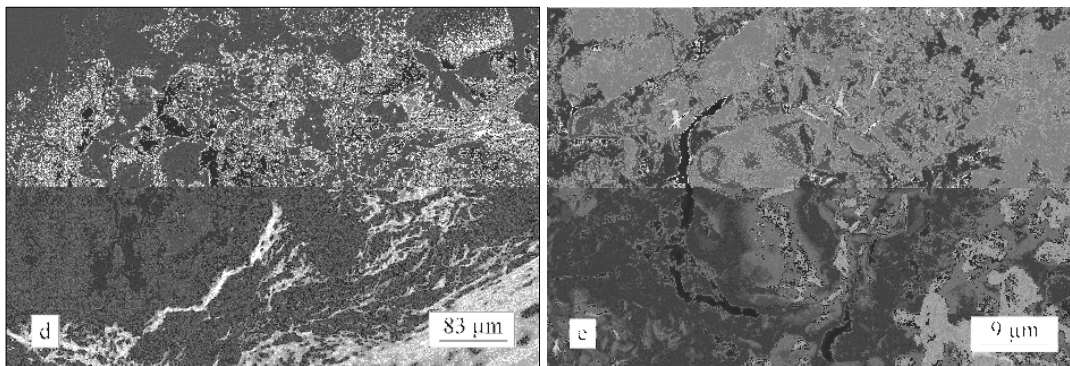


Sl. 7.19c ZA27/1%SiC+T4, mikrostruktura posle 30 dana u 3,5% NaCl. OM, nagriženo.

Na slici 7.19a prikazan je izgled uzorka termički obrađenog kompozita sa 1 mas.% SiC čestica, koji nije bio izložen dejstvu korozivne sredine. SiC čestice ravnomerno su raspoređene u osnovi kompozita, bez obrazovanja nakupina. Na slici 7.19b vide se oštećenja u ivičnoj oblasti uzorka, kao posledica korozije u rastvoru NaCl. Posle nagrizanja uzorka i otkrivanja mikrostrukture kompozita (slika 7.19c), zapaženo je da se procesi korozije teku u osnovi kompozita, dok SiC čestice nisu zahvaćene ovim procesima.

U centralnoj zoni uzorka vide se krupne, primarne čestice  $\alpha$  faze. U ivičnoj oblasti uzorka mogu se uočiti mikroprrsline (slike 7.19b i 7.19c).

Rezultati ispitivanja, dobijeni pomoću SEM, prikazani su na slikama 7.19d i 7.19e.

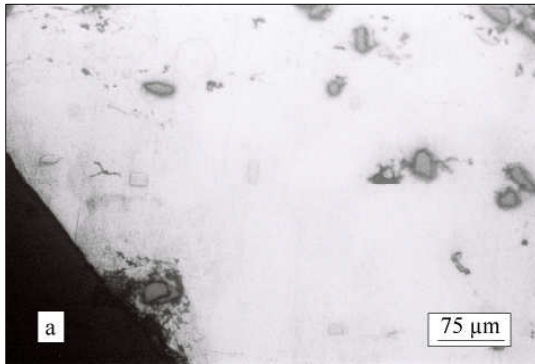


Sl. 7.19d ZA27/1%SiC+T4, produkti korozije posle 30 dana u 3,5% NaCl. SEM.

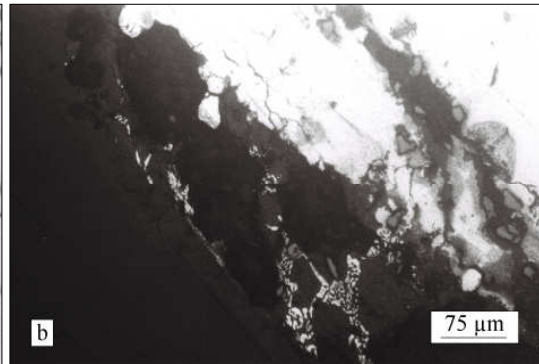
Sl. 7.19e ZA27/1%SiC+T4, produkti korozije posle 30 dana u 3,5% NaCl (detalj). SEM.

Na površini uzorka prisutni su produkti korozije u vidu sunderstih taloga, kao i mikroprrsline u oblasti osnove kompozita koja je zahvaćena korozijom. Pri većem uvećanju vidi se mikroprrslina na graničnoj površini matrica/SiC čestica (slika 7.19e). Čestica je okružena igličastim produktima korozije matrične legure. Kao i kod uzoraka kompozita koji nisu bili termički tretirani, SiC čestice u termički obrađenim kompozitima ne podležu procesima korozije u rastvoru natrijum-hlorida.

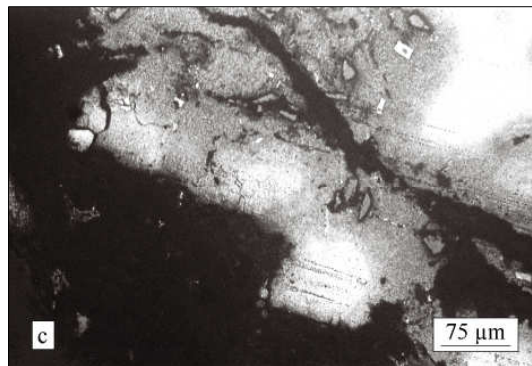
Ranije je navedeno da sa povećanjem udela ojačavajućih čestica u kompozitima na 3, odnosno 5 mas.% SiC, dolazi do obrazovanja nakupina SiC čestica, koje utiču na otpornost prema koroziji, kao što je opisano. Nakupine SiC čestica uočene su i u termički obrađenim kompozitima sa 3 i 5 mas.% SiC čestica (slike 7.20b i 7.21b). Na prikazanim slikama vide se oblasti zahvaćene korozijom, u ivičnoj zoni uzorka, kao i na mestima gde su obrazovane nakupine SiC čestica, idući prema sredini uzorka.



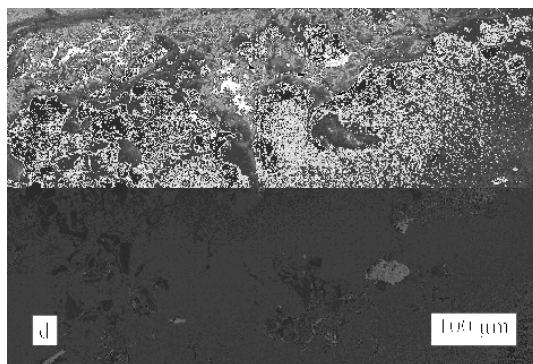
Sl. 7.20a **ZA27/3%SiC+T4**, izgled površine. OM, polirano.



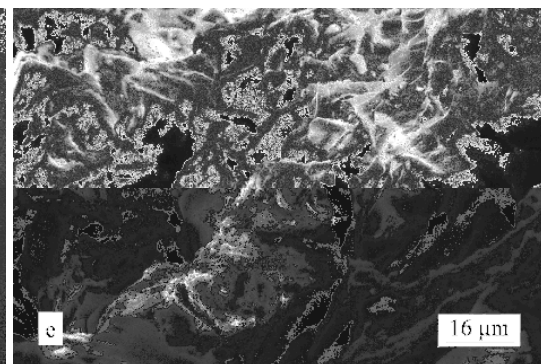
Sl. 7.20b **ZA27/3%SiC+T4**, izgled površine posle 30 dana u 3,5% NaCl. OM, polirano.



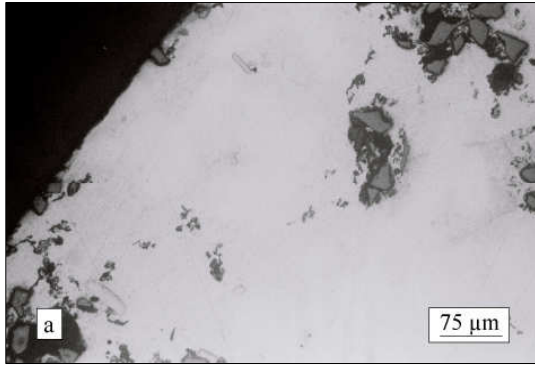
Sl. 7.20c **ZA27/3%SiC+T4**, mikrostruktura posle 30 dana u 3,5% NaCl. OM, nagriženo.



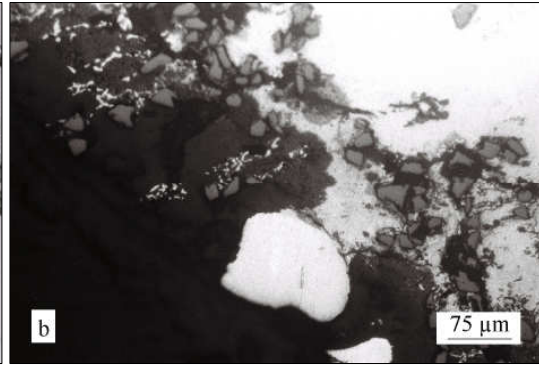
Sl. 7.20d **ZA27/3%SiC+T4**, produkti korozije posle 30 dana u 3,5% NaCl. SEM.



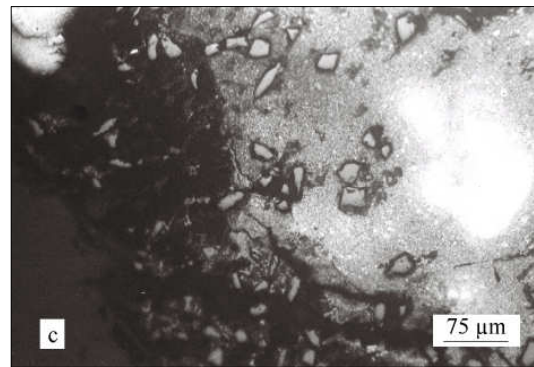
Sl. 7.20e **ZA27/3%SiC+T4**, produkti korozije posle 30 dana u 3,5% NaCl (detalj). SEM.



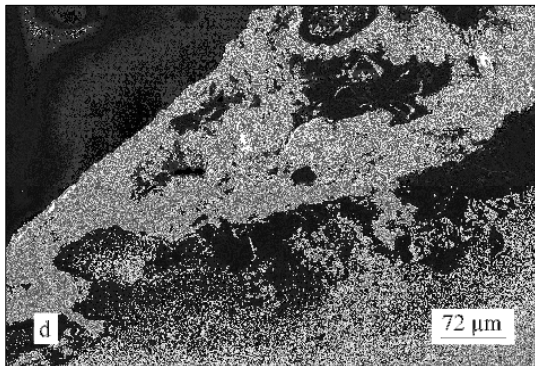
Sl. 7.21a **ZA27/5%SiC+T4**, izgled površine. OM, polirano.



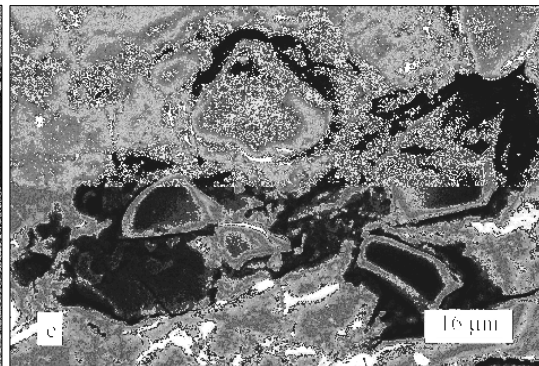
Sl. 7.21b **ZA27/5%SiC+T4**, izgled površine posle 30 dana u 3,5% NaCl. OM, polirano.



Sl. 7.21c **ZA27/5%SiC+T4**, mikrostruktura posle 30 dana u 3,5% NaCl. OM, nagriženo.



Sl. 7.21d **ZA27/5%SiC+T4**, produkti korozije posle 30 dana u 3,5% NaCl. SEM.



Sl. 7.21e **ZA27/5%SiC+T4**, produkti korozije posle 30 dana u 3,5% NaCl (detalj). SEM.

Na slici 7.21e može se uočiti lokalno napredovanje procesa korozije u dubinu materijala (kompozita), između SiC čestica koje čine nakupinu. Pored odvijanja procesa korozije na mestima nakupina ojačavajućih čestica, procesi korozije u osnovi kompozita teku duž oblasti  $\eta$  faze i smeše faza  $\alpha+\eta$ , što se može videti na slikama 7.20c i 7.21c, na kojima je prikazana mikrostruktura termički obrađenih kompozita sa 3 i 5 mas.% SiC čestica.

Produkti korozije na uzorcima termički obrađenih kompozita sa 3 i 5 mas.% SiC čestica su najčešće igličasti i oblika rozete (slike 7.20d, 7.20e, 7.21d i 7.21e), odnosno morfološki slični produktima korozije termički obrađenih kompozita sa 1 mas.% SiC čestica.

Promene u strukturu termički obrađenih kompozita ne zavise od udela ojačavajućih SiC čestica (slike 7.16b, 7.17b i 7.18b). Promene u strukturi matrice kompozita, do kojih je došlo pri termičkoj obradi (režim T4), identične su promenama koje je termička obrada izazvala u strukturi tiksoformirane osnovne legure.

Termička obrada po režimu T4 obuhvata rastvarajuće zagrevanje legure, sa naknadnim kaljenjem u vodi. Ovakav režim termičke obrade primenjen je na livenu ZA27 leguru sa ciljem da se dobije duktilniji materijal bez većeg smanjenja čvrstoće. Isti termički režim primenjen je i u slučaju livenih ZA27/SiC kompozita sa 1, 3 i 5 mas.% SiC čestica, čiju osnovu predstavlja tiksoformirana ZA27 legura. Kao što je ranije navedeno, pod uticajem termičke obrade došlo je do smanjenja veličine čestica  $\alpha$  faze i njihove transformacije u čestice eliptičnog oblika, čime je postignuto opšte usitnjavanje strukture, odnosno veća duktilnost u odnosu na tiksoformirane uzorke koji nisu termički obrađeni. Međutim, posle termičke obrade, odnosno kaljenja, zapaženo je povećanje broja mikroprslina na međufaznim granicama  $\alpha+\eta/\eta$ . Ova pojava uočena je na termički obrađenim uzorcima tiksoformirane legure, kao i na termički obrađenim ZA27/SiC kompozitima. Uticaj procesa kaljenja na mikrostrukturu tiksoformirane ZA27 legure nije dovoljno proučen i zahteva dalja istraživanja.

Kada se radi o termički obrađenim kompozitima (T4 režim), situacija je još složenija. Kaljenje izaziva promene u strukturi matrice kompozita, ali i nova termalna naprezanja na graničnoj površini matrica/čestica, usled različitih koeficijenta termičkog širenja ZA27 legure i SiC čestica, kao što je ranije pomenuto. Toplotnim naprezanjima kompozita usled termičke obrade, prethode toplotna naprezanja prilikom očvršćavanja kompozitnih masa u toku dobijanja kompozita. Ova naprezanja mogu izvršiti lokalnu deformaciju matrice u mikro zoni u okolini čestice [65], izazvati lom ojačavajućih čestica

ili pojavu mikroprslina. Prema tome, kod termički obrađenih kompozita se, zbog uticaja dodatnih toplotnih napreznja, može očekivati povećan broj mikroprslina u odnosu na kompozite koji nisu termički obrađeni. U skladu sa ranije opisanim odvijanjem procesa korozije u mikroprslinama, pretpostavljeno je da je otpornost prema koroziji termički obrađenih kompozita manja od otpornosti kompozita koji nisu termički obrađeni. Ovo je potvrđeno rezultatima koji su dobijeni pri ispitivanju brzine korozije kompozita. Gustina struje korozije, odnosno brzina korozije, termički obrađenih kompozita veća je od brzine korozije kompozita koji nisu termički tretirani.

Ispitivanje mikrostrukture termički obrađenih ZA27/SiC kompozita posle izlaganja dejstvu korozione sredine omogućilo je da se stekne uvid o uticaju procesa korozije na strukturu dobijenih kompozitnih materijala. Kao u slučaju kompozita koji nisu termički obrađeni, zapaženo je da je korozija intenzivnija kod kompozita sa većim udelima ojačavajućih SiC čestica (3 i 5 mas.%), usled stvaranja nakupina i gubitka kontinuiteta granične površine osnova/čestica, što je ranije opisano. Pored razvijanja postupaka za dobijanje čestičnih kompozita sa dobrom raspodelom ojačavajućih čestica u metalnoj matrici, potrebno je nastaviti sa proučavanjem uticaja T4 režima termičke obrade na mikrostrukturu dobijenih kompozitnih materijala.

## 8 MEHANIČKA SVOJSTVA ODLIVAKA ZA27 LEGURE I ČESTIČNIH ZA27/SiC KOMPOZITA

Pregledom mehaničkih karakteristika ZA27 legure, koje su date u standardu [14], kao i uvidom u objavljene rezultate ispitivanja mehaničkih svojstava ove legure [33, 35, 131, 132], može se uočiti veliko rasipanje vrednosti pokazatelja mehaničkih karakteristika, posebno pri ispitivanjima zatezanjem. Većina istraživača vršila je ispitivanja na leguri čiji se hemijski sastav nalazi u granicama koje su propisane standardom [14], ili leguri čiji je hemijski sastav veoma sličan (npr. malo veći sadržaj bakra, u cilju poboljšanja triboloških karakteristika [133]), tako da se nameće pitanje šta je uzrok tako velikom rasipanju pomenutih vrednosti.

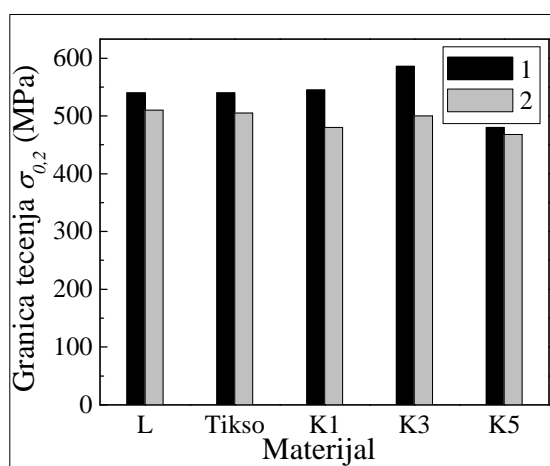
Prema dijagramu stanja Al–Zn [2] ZA27 legura očvršćava u širokom temperaturnom intervalu između likvidus i solidus temperatura, pa je veoma osetljiva na brzinu hlađenja rastopa tokom očvršćavanja. Brzina hlađenja zavisi od načina livenja, odnosno od karakteristika materijala kalupa u koje se vrši izlivanje rastopa legure, tako da su vrednosti mehaničkih svojstava ZA27 legure u standardu [14] date za različite tehnologije livenja. Varijacije parametara livenja, u okviru iste tehnologije livenja, takođe mogu izazvati promene u strukturi legure i odraziti se na mehanička svojstva. Uopšte, ako je brzina hlađenja rastopa legure veća, dobija se legura sa finijom dendritnom strukturom, odnosno sa boljim mehaničkim svojstvima. Međutim, veća brzina hlađenja rastopa dovodi do povećane poroznosti legure. Poznato je da tokom očvršćavanja ZA27 legure niskotopiva  $\eta$  faza popunjava međudendritni prostor. Pri velikoj brzini hlađenja viskozitet ove faze se povećava, pa se ne može ostvariti dobar spoj između dendrita i  $\eta$  faze. Tako dolazi do obrazovanja mikropora na granici faza  $\alpha+\eta/\eta$ . Posledica poroznosti je pogoršanje mehaničkih svojstava odlivaka ZA27 legure. Prema tome, potrebno je odrediti i primeniti optimalnu brzinu hlađenja (u zavisnosti od veličine i namene proizvoda) tako da se dobije odlivak sa sitnozrnim strukturom i što manjom poroznošću. U okviru ovog rada, odlivci od ZA27 legure dobijeni su izlivanjem rastopa legure u čeličnu kokilu, koja je predgrejana na 100 °C. Dobijeni su odlivci sa tipičnom dendritnom strukturom.

ZA27 legura odlikuje se visokom otpornošću prema habanju, pa se primenjuje u mašinskoj industriji, za proizvodnju različitih vrsta ležajeva, koji su tokom rada izloženi visokim opterećenjima (na pritisak). Čestični ZA27/SiC kompoziti poseduju veću tvrdoću i veću otpornost prema habanju od matične legure, što ukazuje na njihov

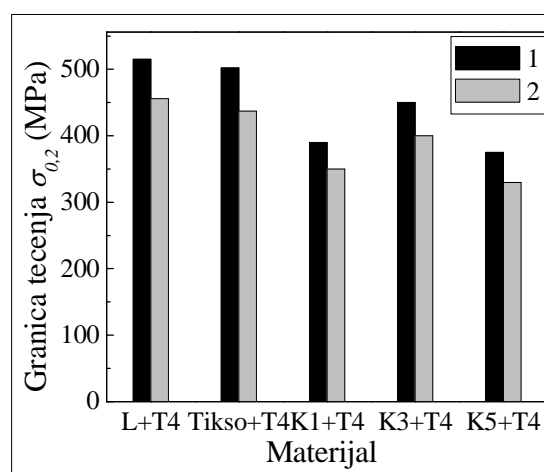


tribološki potencijal, odnosno mogućnost primene u različitim tribomehaničkim sistemima. Vrednost granice tečenja, koja je određena pri ispitivanju pritiskivanjem [134, 135], predstavlja značajnu mehaničku karakteristiku navedenih materijala.

Eksperimentalno određene vrednosti granice tečenja  $\sigma_{0,2\%}$  prikazane su pomoću histograma, za osnovnu leguru (liveno i tiksoformirano stanje) i dobijene ZA27/SiC kompozite, kako za uzorke koji nisu bili izloženi dejstvu korozione sredine, tako i za uzorke koji su tokom 180 dana bili izloženi u rastvoru NaCl (slika 8.1a). Na slici 8.1b prikazane su vrednosti  $\sigma_{0,2\%}$  koje su dobijene za termički obrađene uzorke navedenih materijala.



Sl. 8.1a Granica tečenja pri ispitivanju pritiskivanjem, za ZA27 leguru i ZA27/SiC kompozite. 1 – pre izlaganja, 2 – posle 180 dana izlaganja u 3,5% NaCl.



Sl. 8.1b Granica tečenja pri ispitivanju pritiskivanjem, za termički obrađenu ZA27 leguru i termički obrađene ZA27/SiC kompozite. 1 – pre izlaganja, 2 – posle 180 dana izlaganja u 3,5% NaCl.

Oznake na slikama 8.1a i 8.1b imaju sledeće značenje: L – ZA27 legura (liveno stanje); Tikso – ZA27 legura (tiksoformirano stanje); K1, K3, K5 – ZA27/SiC kompoziti sa 1, 3 i 5 mas.% SiC čestica, redom. Oznaka T4 odnosi se na primenjen režim termičke obrade.

Rezultati, prikazani na slikama 8.1a i 8.1b, pokazuju da je posle izlaganja dejstvu korozione sredine došlo do malog smanjenja vrednosti granice tečenja kod svih ispitivanih uzoraka. Dobijene vrednosti granice tečenja, pri ispitivanju pritiskivanjem, mogu se porediti samo međusobno, jer ne postoje standardi koji definišu mehanička svojstva tiksoformirane ZA27 legure i čestičnih ZA27/SiC kompozita, dok standard za ZA27 leguru predviđa određivanje granice tečenja pri ispitivanju zatezanjem [14]. Na osnovu izloženog, u ovom radu je kao merilo za poređenje dobijenih vrednosti granice

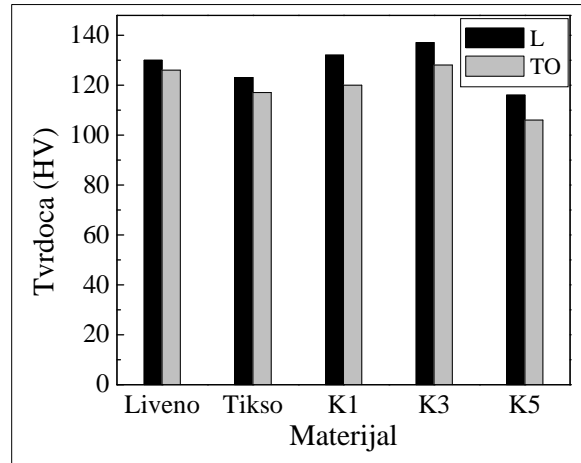
tečenja uzeta vrednost granice tečenja, određena pri ispitivanju pritiskivanjem, za livenu ZA27 leguru.

Ranije prikazani rezultati mikrostrukturnih ispitivanja pokazali su da procesi korozije u matričnoj leguri (liveno i tiksoformirano stanje), i u osnovi kompozita, teku uglavnom u oblasti  $\eta$  faze i oblasti smeše faza  $\alpha+\eta$ , kao i na mestima mehaničkih oštećenja, uključaka i pora. U ZA27/SiC kompozitima, procesi korozije napreduju u dubinu materijala, na mestima mikroprslina i mikropora, koje su nastale usled obrazovanja nakupina ojačavajućih čestica, što se odražava na mehanička svojstva kompozita. Uopšte uzevši, smanjenje vrednosti granice tečenja, koja je određena pri ispitivanju pritiskivanjem, više je izraženo kod kompozitnih materijala, u odnosu na livenu i tiksoformiranu ZA27 leguru. Kod termički obrađenih uzoraka takođe je uočeno da posle izlaganja dejstvu korozivne sredine dolazi do smanjenja vrednosti granice tečenja, kod svih ispitivanih materijala.

Na histogramu na slici 8.2 prikazane su izmerene vrednosti tvrdoće za livenu i tiksoformiranu ZA27 leguru i ZA27/SiC kompozite sa 1, 3 i 5 mas.% SiC čestica. Na istom histogramu prikazane su i vrednosti tvrdoće izmerene na termički obrađenim uzorcima svih navedenih materijala. (Oznake K1, K3 i K5 na slici 8.2 iste su kao na slikama 8.1a i 8.1b).

Može se uočiti da kompoziti sa 1 i 3 mas.% SiC čestica pokazuju veću tvrdoću u odnosu na livenu i tiksoformiranu ZA27 leguru, dok je tvrdoća kompozita sa 5 mas.% SiC čestica niža od tvrdoće ZA27 legure u livenom i tiksoformiranom stanju. Analogni rezultati dobijeni su na termički obrađenim uzorcima kompozita, uz nešto niže apsolutne vrednosti tvrdoće.

Opšti zaključak je da je tvrdoća odlivaka matrične legure i odlivaka ZA27/SiC kompozita veća od tvrdoće termički obrađenih uzoraka svih ispitivanih materijala.



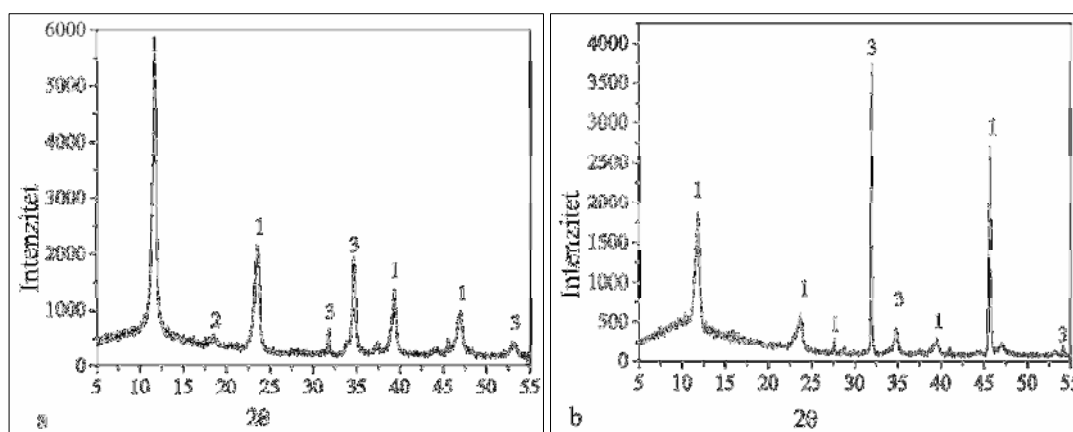
Sl. 8.2 **Tvrdoća ZA27 legure i ZA27/SiC kompozita.** L – liveno stanje, TO – termički obrađeno stanje (režim T4).

Na osnovu rezultata ispitivanja mehaničkih svojstava čestičnih ZA27/SiC kompozita dobijenih kompokasting postupkom, može se zaključiti da se kompozit sa 5 mas.% SiC čestica karakteriše nižim vrednostima tvrdoće i granice tečenja, određene pri ispitivanju pritiskivanjem, u odnosu na kompozite sa manjim udelima SiC čestica. Ovo je verovatno posledica obrazovanja većeg broja nakupina SiC čestica u strukturi, kao i više izraženog "dibonding" efekta kod navedenog kompozita, u odnosu na kompozite sa 1 i 3 mas.% SiC čestica. Kao što je ranije navedeno, usled prekida granične površine osnova/čestica dolazi do nastajanja mikroprrslina i pora, što se negativno odražava na mehanička svojstva kompozita, posebno u prisustvu korozione sredine.

Kompokasting postupkom, koji je primenjen u ovom radu, dobijeni su čestični ZA27/SiC kompoziti sa 1 i 3 mas.% SiC čestica, koji poseduju veću otpornost prema korozini i bolje mehaničke karakteristike od kompozita sa 5 mas.% SiC čestica. U cilju poboljšanja opštih svojstava čestičnog ZA27/SiC kompozita sa 5 mas.% SiC čestica, potrebno je izvršiti korekciju tehnologije pri dobijanju ovog kompozita kompokasting postupkom, odnosno korekciju parametara mešanja i/ili toplog presovanja.

## 9 PRODUKTI KOROZIJE NA ODLIVCIMA ZA27 LEGURE

Posle 30 dana izlaganja u korozionoj sredini (3,5 mas.% NaCl), površina uzoraka livene i termički obrađene ZA27 legure bila je prekrivena belim produktima korozije. Ranije opisana mikrostrukturalna ispitivanja pokazala su da su u morfološkom pogledu produkti korozije uglavnom igličastog oblika i oblika rozete. Produkti korozije, koji su otpali sa površine uzoraka tokom izlaganja, istaložili su se u rastvoru NaCl, u kome je vršeno ispitivanje. Po isteku predviđenog perioda ispitivanja (30 dana) uzorci su uklonjeni iz rastvora, a zatim je izvršena filtracija rastvora i dobijeni talog osušen je na vazduhu. Praškasti produkti korozije podvrgnuti su rendgenostruktornoj analizi. Karakteristični difraktogrami prikazani su na slici 9.1.a, b.



Sl. 9.1 XRD difraktogrami produkata korozije na odlivcima ZA27 legure.

a) liveno stanje, b) termički obrađeno stanje. 1 –  $\text{Zn(OH)}_2$ , 2 –  $\text{Mg(OH)}_2$ , 3 –  $\text{ZnO}$ .

Kao što se vidi na slici 9.1, produkti korozije na odlivcima ZA27 legure sastoje se uglavnom od cink-hidroksida,  $\text{Zn(OH)}_2$  i cink-oksida,  $\text{ZnO}$ , što je u skladu sa [136]. Na osnovu intenziteta refleksija može se zaključiti da produkti korozije na livenoj leguri sadrže veću količinu  $\text{Zn(OH)}_2$ , nego produkti korozije na termički obrađenoj leguri, dok je sadržaj  $\text{ZnO}$  manji u produktima korozije livene legure nego u produktima korozije termički obrađene legure.a

Produktu korozije aluminijuma nisu detektovani primenom XRD posle 30 dana izlaganja livene i termički obrađene ZA27 legure u rastvoru NaCl. Moguće je da je vreme izlaganja bilo nedovoljno da bi se obrazovali kristalni produkti korozije. Prema rezultatima ranijih ispitivanja [137], pri izlaganju prevlake cink–aluminijum (22 do 30 mas.% Al) u morskoj vodi, na površini prevlake se najpre obrazuje želatinozni talog  $\text{Al(OH)}_3$  [137]. Ustanovljeno je da posle 3, 6, 12 i 18 meseci izlaganja nastaju kristalni

produkti korozije, sledećeg hemijskog sastava:  $Zn_4CO_3(OH)_6 \cdot H_2O$ ,  $Zn_5(OH)_8Cl_2$  i  $Zn_6Al_2CO_3(OH)_{16} \cdot 4H_2O$  [137].

Na osnovu ranije prikazanih rezultata ispitivanja mikrostrukture čestičnih ZA27/SiC kompozita, utvrđeno je da SiC čestice ne podležu procesima korozije u rastvoru NaCl, bez obzira na udeo SiC čestica u kompozitima. S obzirom da je procesima korozije zahvaćena samo matrica kompozita (ZA27 legura), odnosno da produkti korozije nastaju interakcijom korozione sredine i osnove kompozita, može se smatrati da su difraktogrami koji su prikazani na slici 9.1 karakteristični i za produkte korozije na kompozitnim materijalima sa 1, 3 i 5 mas.% SiC čestica.

## ZAVRŠNA RAZMATRANJA

Istraživanja u okviru ovoga rada izvršena su u sklopu razvoja domaćih kompozita sa metalnom osnovom u poluočvrslom stanju. Za dobijanje kompozita primenjuje se kompokasting postupak. Osnovu kompozita čini ZA27 legura koja se odlikuje dobrim fizičkim, mehaničkim i tehnološkim svojstvima, kao i visokom otpornošću prema koroziji i habanju. Na strukturu matrične legure može se uticati termičkom obradom, a time i na njena mehanička svojstva i ponašanje u korozionoj sredini.

Razvoj domaćih kompozita sa osnovom od ZA27 legure odvijao se u pravcu dobijanja materijala sa boljim mehaničkim i tribološkim karakteristikama u odnosu na matričnu leguru, kao i kompozitnih materijala koji zadržavaju dobra mehanička svojstva na povišenim temperaturama. Karakterizacija dobijenih kompozita obuhvatila je ispitivanje mikrostrukture, mehaničkih svojstava na sobnoj i povišenim temperaturama, kao i ispitivanje najvažnijih triboloških karakteristika. Ispitivanja otpornosti prema koroziji domaćih kompozita nisu vršena, iako je za primenu kompozita, pored mehaničkih i triboloških svojstava, potrebno poznavati i otpornost prema koroziji u određenoj korozionoj sredini.

Istraživanja u okviru ovoga rada izvršena su sa ciljem da se odredi uticaj procesa korozije na strukturu i mehanička svojstva odlivaka ZA27 legure ojačane česticama silicijum-karbida, odnosno da se odredi otpornost prema koroziji čestičnih ZA27/SiC kompozita, kao i da se ustanovi veza između mikrostrukture, ponašanja u korozionoj sredini i mehaničkih karakteristika dobijenih kompozitnih materijala. Realizacija postavljenog cilja obuhvatila je procesne eksperimente, u cilju dobijanja čestičnih ZA27/SiC kompozita, kao i karakterizaciju dobijenih kompozita sa stanovišta mikrostrukture, mehaničkih svojstava i otpornosti prema koroziji.

U okviru procesnih eksperimenata izvršeno je konvencionalno livenje ZA27 legure, a potom njeno tiksoformiranje. Tiksoformirana struktura ZA27 legure predstavlja strukturu matrice čestičnih ZA27/SiC kompozita, koji su dobijeni kompokasting postupkom. Tiksoformiranje i kompokasting izvedeni su uz primenu kombinovanog režima mešanja (sporo i intenzivno mešanje). Sporim mešanjem izvršeno je razbijanje dendrita u osnovnoj leguri, dok se pri intenzivnom mešanju poluočvrstih kompozitnih masa menja režim strujanja SiC čestica, što se odražava na njihovu raspodelu u osnovi kompozita. U prvoj fazi kompokasting postupka izvršena infiltracija 1, 3 i 5 mas.% SiC čestica (veličine 40  $\mu\text{m}$ ), respektivno, u poluočvrstli rastop osnovne legure, uz mehaničko

mešanje. U drugoj fazi izvršeno je toplo presovanje dobijenih odlivaka kompozita, da bi se smanjila poroznost i ostvarila bolja veza između matrice i SiC čestica. Od kvaliteta veze osnova/čestica zavise mehanička svojstva kompozita, kao i otpornost prema koroziji.

ZA27/SiC kompoziti podvrgnuti su termičkoj obradi da bi se utvrdio uticaj primenjenog režima termičke obrade (režim T4) na strukturu, mehanička svojstva i ponašanje u korozionoj sredini dobijenih kompozitnih materijala.

Kao što je u procesnim eksperimentima ZA27 legura bila polazna osnova za dobijanje ZA27/SiC kompozita, tako je, prilikom karakterizacije dobijenih kompozita, ista legura bila osnova za poređenje. Mikrostruktura, otpornost prema koroziji i mehanička svojstva kompozita, opisani su u odnosu na odgovarajuće karakteristike matrične legure.

Livena ZA27 legura, dobijena konvencionalnim livenjem u predgrejanu čeličnu kokilu, odlikuje se tipičnom dendritnom strukturom. Transformacija dendritne u nedendritnu strukturu izvršena je tiksoformiranjem, odnosno izlaganjem poluočvrstog rastopa ZA27 legure silama smicanja, pri mehaničkom mešanju rastopa. Tiksoformirana struktura ZA27 legure morfološki je istovetna sa strukturom osnove čestičnih ZA27/SiC kompozita koji su dobijeni kompokasting postupkom.

Kao merilo otpornosti prema koroziji matrične legure i kompozita, uzete su vrednosti za brzinu opšte korozije. Brzina korozije određena je u laboratorijskim uslovima, metodom potapanja i elektrohemijskim metodama, odnosno merenjem polarizacione otpornosti i metodom ekstrapolacije Tafelovih pravih. Posle 30 dana izlaganja u rastvoru natrijum-hlorida (3,5 mas.% NaCl,  $pH=6,7$ ) određen je gubitak mase uzoraka matrične legure i kompozita usled odvijanja procesa korozije. Određivanje brzine korozije elektrohemijskim metodama izvršeno je u takođe u rastvoru NaCl, u prisustvu atmosferskog kiseonika, na sobnoj temperaturi.

Određivanje brzine korozije na osnovu gubitka mase izvršeno je posle uklanjanja produkata korozije sa površine uzoraka matrične legure i kompozita. Uočeno je da su procesi korozije tekli uglavnom ravnomerno, po površini matrične legure. Brzina korozije izražena je kao dubina prodiranja procesa korozije.

Brzina korozije, koja se određuje elektrohemijskim metodama, izražava se kao gustina struje korozije. Polazeći od katodnih i anodnih krivih polarizacije, odnosno od Tafelovih grafika,  $E-\log j$ , gustina struje korozije određena je ekstrapolacijom linearne oblasti anodne krive polarizacije do preseka sa pravom koju određuje vrednost  $E_{kor}$ . Ustanovljeno

je da je anodna reakcija (rastvaranje matične legure) aktivaciono kontrolisana, sa anodnim Tafelovim nagibom  $b_a$  od približno  $40 \text{ mV dek}^{-1}$ . Katodna reakcija je redukcija kiseonika, kontrolisana difuzijom kiseonika, sa katodnim Tafelovim nagibom  $b_c \rightarrow \infty$ . Za izračunavanje gustine struje korozije, na osnovu izmerene polarizacione otpornosti, primenjena je modifikovana Štern-Gerijeva jednačina, s obzirom na eksperimentalno određene vrednosti anodnog i katodnog Tafelovog nagiba.

Da bi se mogle uporediti vrednosti za brzinu korozije, dobijene elektrohemijskim metodama i metodom gubitka mase, izvršena je konverzija gustine struje korozije u dubinu prodiranja procesa korozije. Pokazano je da su rezultati dobijeni navedenim metodama u saglasnosti. Livena i termički obrađena matična legura (ZA27 legura) odlikuje se najvećom otpornošću prema koroziji (najmanje vrednosti za brzinu korozije). Brzina korozije čestičnih ZA27/SiC kompozita veća je od brzine korozije livene i tiksoformirane matične legure, pri čemu vrednost za brzinu korozije raste sa povećanjem udela SiC čestica u kompozitima. Brzina korozije termički obrađenih kompozita veća je od brzine korozije kompozitnih materijala koji nisu termički obrađeni.

Vrednosti za brzine korozije navedenih materijala, dobijene metodom potapanja i merenjem polarizacione otpornosti, su veoma bliske, dok su ekstrapolacijom anodnih Tafelovih pravih dobijene veće vrednosti za brzinu korozije, što može biti posledica ireverzibilnih promena površine elektrode pri visokim anodnim polarizacijama.

Na osnovu vrednosti za brzinu korozije, ZA27 legura može da se svrsta u grupu materijala sa dobrom otpornošću prema koroziji u sredinama koje karakteriše prisustvo hlorida.

Pored određivanja otpornosti prema koroziji, izvršeno je ispitivanje uticaja procesa korozije na mikrostrukturu i mehaničke karakteristike osnovne legure i dobijenih kompozitnih materijala.

Analiza mikrostrukture livene i tiksoformirane ZA27 legure, na uzorcima koji nisu bili izloženi dejstvu korozione sredine, pokazuje da je struktura livene legure dendritna i veoma usitnjena, dok se ne-dendritna struktura tiksoformirane legure odlikuje prisustvom krupnih primarnih čestica eliptičnog oblika.

Rezultati kvantitativne metalografske analize pokazali su da je smeša faza  $\alpha+\eta$  mikrokonstituent koji je najviše zastupljen u strukturi odlivaka matične legure i ZA27/SiC kompozita. Zapažena pojava mikroprslina na granici faza  $\alpha+\eta/\eta$  može se objasniti nepotpunim popunjavanjem međudendritnog prostora  $\eta$  fazom, koja poslednja



očvršćava (zbog najniže temperature topljenja). Do ovog dolazi usled pothlađenja  $\eta$  faze, pri brzom hlađenju ZA27 legure. U kompozitima se mikroprslina mogu pojaviti i tokom hlađenja kompozitnih masa u procesu dobijanja kompozita, usled naprezanja izazvanih različitim koeficijentima termičkog širenja metalne osnove i ojačavajuće faze, dok kod tiksoformirane legure obrazovanje mikroprslina može biti posledica neadekvatnih parametara presovanja.

Uticaj termičke obrade na promene u mikrostrukturi matrične legure i kompozita ogleda se u povećanju udela smeše faza  $\alpha+\eta$ , na račun smanjenja udela pojedinih faza ( $\alpha$  i  $\eta$ ), u strukturi. Na taj način povećava se opšta finoća strukture. Posle termičke obrade, u strukturi matrične legure nije uočeno prisustvo mikroprslina, što ukazuje na činjenicu da je duktilnost termički obrađene ZA27 legure veća od duktilnosti livene legure. Povećana duktilnost se povoljno odražava na otpornost prema koroziji, budući da su mikroprslina mesta na kojima je olakšano odvijanje procesa korozije. Prema eksperimentalno dobijenim vrednostima za brzinu korozije, termički obrađena ZA27 legura pokazuje veću otpornost prema koroziji, nego livena legura.

Termička obrada tiksoformirane ZA27 legure takođe je dovela do opšteg usitnjavanja strukture. Veličina čestica  $\alpha$  faze smanjena je za oko 30 % u odnosu na veličinu istih čestica u tiksoformiranoj strukturi. Međutim, za razliku od livene legure, u strukturi tiksoformirane legure, posle termičke obrade, zapaženo je povećanje broja mikroprslina na međufaznim granicama  $\alpha+\eta/\eta$ . Ova pojava uočena je i na termički obrađenim kompozitima, s obzirom da je struktura tiksoformirane ZA27 legure morfološki slična strukturi osnove svih ZA27/SiC kompozita. Pojava mikroprslina u strukturi je nepoželjna, jer se negativno odražava na mehanička svojstva i otpornost prema koroziji.

Struktura osnove svih čestičnih ZA27/SiC kompozita je morfološki slična, bez obzira na udeo SiC čestica u kompozitima. Raspodela SiC čestica u strukturi zavisi od tehnoloških parametara kompokasting postupka, kao i od veličine čestica. Sa SiC česticama veličine oko 40  $\mu\text{m}$ , koje su korišćene u ovom radu, postignuta je relativno dobra raspodela ojačavajućih čestica u strukturi kompozita, uz mestimično obrazovanje nakupina. Kompozit sa najmanjim udelom SiC čestica (1 mas.%) odlikuje se ravnomernom raspodelom ojačavajućih čestica. Čestice su smeštene u oblasti  $\eta$  faze i oblasti smeše faza  $\alpha+\eta$ . Na graničnoj površini osnova/čestica nije došlo do obrazovanja hemijskog jedinjenja, što ukazuje da je veza matrica/čestica samo mehanička.

Zapaženo je da se u kompozitima sa većim udelom SiC čestica (3 i 5 mas.%) stvaraju nakupine ovih čestica u strukturi. Na mestima nakupina prekida se kontinuitet granične površine osnova/čestica i obrazuju se mikroprslinae. Toplotna naprezanja prilikom očvršćavanja kompozitnih masa takođe mogu dovesti do nastajanja mikroprslina.

Termička obrada ZA27/SiC kompozita nema uticaja na SiC čestice i njihovu raspodelu u strukturi kompozita. Pod uticajem termičke obrade dolazi do promena u strukturi osnove kompozita, koje su istovetne promenama u strukturi tiksoformirane, pa termički obrađene ZA27 legure. Zapažena je povećana pojava mikroprslina na graničnoj površini faza  $\alpha+\eta/\eta$ , u odnosu na kompozite koji nisu termički obrađeni, što je posledica dodatnih toplotnih naprezanja kompozita prilikom termičke obrade.

Pri izlaganju matične legure i kompozita dejstvu korozione sredine, korozija počinje na mestima mehaničkih oštećenja, pora i uključaka. Procesi korozije odvijaju se u oblasti  $\eta$  faze i oblasti smeše faza  $\alpha+\eta$ . Zbog odvijanja elektrohemijskih procesa u mikroprslinama, dolazi do napredovanja korozije u dubinu materijala.

U kompozitima je samo osnova (matrica) kompozita zahvaćena procesima korozije. SiC čestice ne učestvuju u procesu korozije, ali njihovo prisustvo utiče na otpornost kompozita prema koroziji. SiC čestice u metalnoj osnovi kompozita predstavljaju rasute sekundarne faze, sa različitim fizičkim i hemijskim osobinama u odnosu na matricu. Na osnovu rezultata ranijih istraživanja, pretpostavlja se da je u čestičnim ZA27/SiC kompozitima došlo do porasta gustine dislokacija oko ojačavajućih čestica, usled naprezanja tokom hlađenja kompozitnih masa, koja su posledica razlike u koeficijentima linearnog toplotnog širenja metalne osnove (ZA27 legura) i čestica ojačivača (SiC). Veća gustina dislokacija može nepovoljno da utiče na otpornost kompozita prema koroziji. Sa povećanjem udela ojačavajućih čestica u kompozitima, povećava se broj međufaznih granica osnova/čestica, kao i gustina dislokacija, što se negativno odražava na otpornost prema koroziji.

Na otpornost prema koroziji utiču i nakupine SiC čestica u strukturi kompozita. U nakupinama se gubi kontinuitet granične površine matrica/čestica, usled čega dolazi do stvaranja mikroprslina. U korozionoj sredini, procesi korozije u mikroprslinama omogućavaju napredovanje korozije u dubinu materijala. Nagomilavanje čestica i obrazovanje nakupina zapaženo je u kompozitima sa većim udelom SiC čestica, pa se u korozionoj sredini može očekivati manja otpornost prema koroziji navedenih kompozita, što je potvrđeno eksperimentalno određenim vrednostima za brzinu korozije. Povećana

pojava mikroprslina u termički obrađenim kompozitima ukazuje na manju otpornost prema koroziji, u odnosu na kompozite koji nisu termički obrađeni, što je takođe potvrđeno pri ispitivanju brzine korozije.

Zapaženo je da su produkti korozije na matričnoj leguri (livena i tiksoformirana) i kompozitima uglavnom igličastog oblika i oblika rozete, odnosno morfološki veoma slični, što je posledica činjenice da je procesima korozije zahvaćena samo osnova kompozita (ZA27 legura), a da SiC čestice ne podležu procesima korozije. XRD analiza pokazala je da se produkti korozije na odlivcima ZA27 legure sastoje od cink-hidroksida,  $Zn(OH)_2$  i cink-oksida, ZnO.

Karakterizacija matrične legure i dobijenih čestičnih ZA27/SiC kompozita u pogledu mehaničkih svojstava izvršena je na osnovu merenja tvrdoće i određivanja granice tečenja pri ispitivanju zatezanjem.

Merenja tvrdoće po Vickersu pokazala su veće vrednosti tvrdoće kod svih ispitivanih materijala (matrična legura i ZA27/SiC kompoziti) koji nisu termički obrađeni. Kompoziti sa 1 i 3 mas.% SiC čestica odlikuju se većom tvrdoćom od livene i tiksoformirane ZA27 legure, dok je tvrdoća kompozita sa 5 mas.% SiC čestica niža od tvrdoće matrične legure u livenom i tiksoformiranom stanju. Analogni rezultati dobijeni su na termički obrađenim odlivcima osnovne legure i kompozita.

Ispitivanja mikrostrukture pokazala su da procesi korozije dovode do određenog razaranja matrične legure i kompozita, posebno u mikroprslinama, gde proces korozije napreduje u dubinu, što se nepovoljno odrazilo na mehanička svojstva navedenih materijala. Smanjenje vrednosti granice tečenja, posle izlaganja uzoraka matrične legure i kompozita dejstvu korozione sredine (180 dana), više je izraženo kod kompozitnih materijala, u odnosu na livenu i tiksoformiranu ZA27 leguru. Kod svih termički obrađenih materijala došlo je do smanjenja vrednosti granice tečenja posle izlaganja dejstvu korozione sredine. Uopšte, dobijeni rezultati ukazuju na relativno mali uticaj procesa korozije na mehanička svojstva matrične legure i kompozita posle navedenog perioda izlaganja

Rezultati ispitivanja mikrostrukture, otpornosti prema koroziji i mehaničkih svojstava odlivaka ZA27 legure ojačane česticama silicijum-karbida, su u saglasnosti, što ukazuje na adekvatan izbor metoda ispitivanja u okviru ovog rada.

Ispitivanje mikrostrukture ZA27/SiC kompozita, posle izlaganja dejstvu korozione sredine, ukazalo je na značajan uticaj SiC čestica u osnovi kompozita na otpornost prema

koroziji. Raspodela ojačavajućih čestica, oblik nakupina, kao i udeo nakupina čestica u odnosu na čestice koje su dobro raspoređene, zavise od postupka dobijanja kompozita. Izborom i primenom pogodnih tehnoloških parametara kompokasting postupka mogu se dobiti kompoziti sa dobrom raspodelom ojačavajućih čestica u osnovi kompozita, tj. kompoziti sa dobrom otpornošću prema koroziji.

Uočeno je da kompozit sa 5 mas.% SiC čestica pokazuje najmanju otpornost prema koroziji i lošija mehanička svojstva, u odnosu na kompozite sa manjim udelom SiC čestica. Ovo može biti posledica obrazovanja većeg broja nakupina SiC čestica u strukturi, kao i izraženog "dibonding" efekta, u odnosu na kompozite sa 1 i 3 mas.% SiC čestica. Kao što je ranije navedeno, usled prekida granične površine osnova/čestica, obrazuju se mikroprrsline i mikropore, što se negativno odražava na mehaničke karakteristike kompozita i njegovu otpornost prema koroziji. Navedena svojstva mogu se poboljšati ako se izvrši korekcija procesnih parametara pri dobijanju ovog kompozita (5 mas.% SiC čestica). Promena tehnoloških parametara može se izvršiti u prvoj fazi kompokasting postupka (temperatura, brzina i vreme mešanja), kao i u drugoj fazi ovog postupka (pritisak i temperatura toplog presovanja). Međutim, u ovom radu, dobijeni su ZA27/SiC kompoziti sa 1 i 3 mas. % SiC čestica, sa dobrim karakteristikama, primenom kompokasting postupka koji je ranije opisan.

Na osnovu prikazanih rezultata istraživanja može se sagledati uticaj procesa korozije na mikrostrukturu i mehanička svojstva odlivaka ZA27 legure ojačane česticama silicijum-karbida u korozionim sredinama koje sadrže hloride. Dobijeni rezultati predstavljaju osnovu za ocenu otpornosti čestičnih ZA27/SiC kompozita prema koroziji. Navedeni kompoziti pokazuju manju otpornost prema koroziji u odnosu na matičnu ZA27 leguru, a sa povećanjem udela SiC čestica u kompozitima otpornost prema koroziji se smanjuje. Otpornost prema koroziji termički obrađenih kompozita manja je od otpornosti kompozita koji nisu termički tretirani.

Rezultati istraživanja, koja su izvršena u okviru ovog rada, značajni su za dalji razvoj domaćih kompozita sa metalnom osnovom u poluočvrslom stanju, odnosno čestičnih kompozita sa osnovom od ZA27 legure. Ukazano je na potrebu da se odrede i primene adekvatni procesni parametri pri izvođenju kompokasting postupka, u cilju postizanja dobre raspodele ojačavajućih čestica u osnovi kompozita, kao i u cilju dobijanja čestičnih kompozita sa većim udelom čestica ojačivača. Pored razvijanja postupaka za dobijanje čestičnih kompozita sa dobrom raspodelom ojačavajućih čestica u

metalnoj matrici, potrebno je nastaviti sa proučavanjem uticaja T4 režima termičke obrade na mikrostrukturu dobijenih kompozitnih materijala.

## ZAKLJUČCI

1. Čestični ZA27/SiC kompoziti sa 1, 3 i 5 mas.% SiC čestica dobijeni su kompokasting postupkom. Struktura osnove kompozita morfološki je istovetna strukturi tiksoformirane ZA27 legure. Veza između SiC čestica i osnove kompozita je mehanička.
2. Pod uticajem termičke obrade (režim T4) došlo je do morfoloških promena u strukturi osnove kompozita. Termička obrada ne utiče na SiC čestice i njihovu raspodelu u osnovi kompozita.
3. Raspodela SiC čestica u osnovi kompozita ZA27/1mas.% SiC je ravnomerna. U kompozitima sa većim udelima SiC čestica dolazi do nagomilavanja i obrazovanja nakupina ovih čestica. Na mestima nakupina narušen je kontinuitet granične površine osnova/čestica, što dovodi do obrazovanja mikroprslina.
4. ZA27/SiC kompoziti podležu opštoj koroziji u rastvoru natrijum-hlorida ( $pH=6,7$ ). Mehanizam korozije je elektrohemijski: anodna reakcija je rastvaranje matrične legure, a katodna reakcija je redukcija kiseonika.
5. Otpornost prema koroziji ZA27/SiC kompozita manja je od otpornosti matrične legure. Sa povećanjem udela SiC čestica u kompozitima smanjuje se otpornost prema koroziji. Termička obrada nepovoljno utiče na otpornost kompozita prema koroziji.
6. Korozija kompozita počinje na mestima mehaničkih oštećenja i oko uključaka. Proces korozije odvija se u osnovi kompozita, u oblasti  $\eta$  faze i oblasti smeše faza  $\alpha+\eta$ . SiC čestice nisu podložne koroziji. U mikroprslinama proces korozije napreduje u dubinu materijala.
7. Pod uticajem korozione sredine došlo je do izvesnog pogoršanja mehaničkih svojstava ZA27/SiC kompozita, odnosno do smanjenja vrednosti granice tečenja koja je određena pri ispitivanju pritiskivanjem.
8. Kompozit sa 5 mas.% SiC čestica odlikuje se najmanjom otpornošću prema koroziji i lošijim mehaničkim karakteristikama, u odnosu na kompozite sa manjim udelima SiC čestica. Ovo ukazuje na potrebu daljeg razvoja kompokasting postupka u cilju dobijanja kvalitetnijih kompozitnih materijala sa većim udelima ojačavajućih čestica.

## LITERATURA

1. J.D. Rutheford, ZA8 Hot Chamber Die Casting Alloy and Process Development, SDCE International Die Casting Congress and Exposition 1, June 3–6, Milwaukee, (1985)
2. E. Gervais, R.J. Barnhurst, C.A. Loong, *J. Met.* (1985) 43
3. R. Lyon, *Met. Mater.* 1 (1985) 55
4. D. Kanicki. *Mod. Cast.* (1979) 49
5. E.J. Kubel, *Adv. Mater. Process., Met. Prog.* 7 (1987) 51
6. L. Mongeon, R.J. Barnhurst, *ASTM Metals Handbook* 9 (1985) 458
7. E. Gervais, *CIM Bulletin* 80 (1987) 67
8. I. Bobić, M.T. Jovanović, *Livarstvo*, vol. XLIV, 3–4 (1997) 10
9. R. Lyon, *The British Foundryman* (1986) 344
10. S. Murphy, *Met. Sci.* 9 (1975) 163
11. S. Murphy, *Z. Metallkd.* 71 (1980) 97
12. S. Murphy, T. Savasakan, *Pract. Metallogr.* 24 (1987) 204
13. T. Savasakan, S. Murphy, *Mater. Sci. Technol.*, vol. 6, 8 (1990) 695
14. BS EN 12844: Zinc and zinc alloys – Castings – Specifications
15. I. Bobić, *Doktorska disertacija*, TMF Beograd (2003)
16. P. Choudhury, K. Das, S. Das, *Mater. Sci. Eng. A*, vol. 398 (2005) 332
17. H. Lehu, *J. Mater. Sci.* 23 (1988) 2943
18. B.K. Prasad, A.K. Patwardhan, A.H. Yegneswaran, *Metall. Mater. Trans. A*, vol. 27A (1996) 3513
19. J.P. Pandey, B.K. Prasad, *Z. Metallkd.* 88 (1997) 739
20. S. Mitrović, *Doktorska disertacija*, MF Kragujevac (2007)
21. M. Flemings, *Metall. Trans. A*, vol. 22A (1991) 957
22. D.B. Spencer, R. Mehrabian, M.C. Flemings, *Metall. Trans.*, vol. 3 (1972) 1925
23. P.A. Joly, R. Mehrabian, *J. Mater. Sci.*, vol.11 (1976) 1393
24. V. Laxman, M.C. Flemings, *Metall. Trans. A*, vol. 11A (1980) 1927
25. M.C. Flemings, R.G. Riek, K.P. Young, *Mater. Sci. Eng.* 25 (1976)103
26. H. Lehu, J. Masounave, J. Blain, *J. Mater. Sci.*, vol. 20 (1985) 105
27. B. Bobić, M. Babić, S. Mitrović, N. Ilić, I. Bobić, M.T. Jovanović, *Int. J. Mater. Res. (formerly Z. Metallkd.)* 101 (2010) 1524
28. Z. Zhu, *Cast Reinforced Metal Composites*, ASM International USA, (1988) 93

29. R. Mehrabian, R.G. Riek, M.C. Flemings, *Metall. Trans.*, vol. 5 (1974) 1899
30. I.A. Cornie, R. Guerriero, L. Meregalli, I. Tangerini, *Cast Reinforced Metal Composites*, ASM International USA (1988) 155
31. M. Babic, S. Mitrovic, F. Zivic, I. Bobic, *Tribol. Lett.*, vol. 38, 3 (2010) 337
32. S.C. Sharma, B.M. Girish, D.R. Someshekar, B.M. Satish, R. Kamath, *Wear* 224 (1999) 89
33. K. Seah, S. Sharma, P.R. Rao, B. Girish, *Mater. Des.* 16 (1995) 277
34. K.H.W. Seah, S.C. Sharma, B.M. Girish, *Mater. Des.* 16 (1995) 271
35. N. Karni, G.B. Barkay, M. Bamberger, *J. Mater. Sci. Lett.* 13 (1994) 541
36. F.C. Porter, *Corrosion Resistance of Zinc and Zinc Alloys*, ed. P.A. Schweitzer, Marcell Dekker, New York (1994)
37. R.J. Barnhurst, S. Belisle, *Corrosion properties of Zamak and ZA alloys*, Noranda Report (1992)
38. X.G. Zhang, *Corrosion and Electrochemistry of Zinc*, Plenum Press, New York (1996)
39. P. Marcus, F. Mansfeld, *Analytical Methods in Corrosion Science and Engineering*, CRC Press, Taylor & Francis Group, Boca Raton (2006)
40. D. Landolt, *Corrosion and Surface Chemistry of Metals*, first ed., EPFL Press (2007)
41. D.A. Jones, *Principles and Prevention of Corrosion*, sec. ed., Prentice-Hall, Inc., New York (1996)
42. K.H.W. Seah, S.C. Sharma, B.M. Girish, *Corros. Sci.* 39 (1997) 1
43. S.C. Sharma, D.R. Somashekar, B.M. Satish, *J. Mater. Process. Technol.* 118 (2001) 62
44. S.C. Sharma, K.H.W. Seah, B.M. Satish, B.M. Girish, *Corros. Sci.* 39 (1997) 2143
45. B. Bobic, J. Bajat, Z. Acimovic-Pavlovic, M. Rakin, I. Bobic, *Corros. Sci.* 53 (2011) 409
46. H. Aashuri, *Mater. Sci. Eng. A*, 391 (2005) 77
47. T.J. Chen, Y. Hao, J. Sun, *Mater. Sci. Eng. A*, vol. 337 (2002) 73
48. T.J. Chen, Y. Hao, Y.D. Li, *Mater. Des.* 28 (2007) 1279
49. T.J. Chen, Y. Hao, J. Sun, Y.D. Li, *Mater. Sci. Eng. A*, vol. 396 (2005) 213
50. L.L. Shreir, R.A. Jarman, G.T. Burstein (Eds.), *Corrosion*, third ed., Butterworth-Heinemann, Oxford (2000)
51. A.A. Abbel-Hamid, *Z. Metallkd.* 83 (1992) 314



52. Y.H. Zhu, *J. Mater. Res.* 8 (1993) 3034
53. Y.H. Zhu, B. Yan, G. Torres Villasenor, *J. Mater. Process. Technol.* 47 (1994) 73
54. I. Bobić, B. Đurić, M.T. Jovanović, S. Zec, *Mater. Charact.* 29 (1992) 277
55. Y. H. Zhu, G. Torres-Villasendor, C. Pina, *J. Mater. Sci.* 29 (1994) 1549
56. O. Ayik, M. Ghoreshy, M. Sahoo, R.W. Smith, 25th CIM, Toronto, August 17–20 (1986) 285
57. M. Lamberigts, G. Walmag, D. Coutsouradis, 25th CIM, Toronto, August 17–20 (1986) 321
58. R.J. Barnhurst, D. Jacob, *AFS Trans.*, 88-89 (1988) 321
59. J. Hallen–Lopez, J.I. Dickson, L. Handfield, R.J. Barnhurst, *AFS Trans.*, 88-121 (1988) 633
60. M.T. Jovanović, I. Bobić, B. Đurić, N. Grahovac, N. Ilić, *Tribol. Lett.*, vol. 25, 3 (2007) 173
61. [www.zorhat.com](http://www.zorhat.com)
62. *ASM Handbook vol. 21, Composites*, ASM International (2004)
63. *ASM Handbook vol. 15, Casting*, ASM International (2004)
64. T.C. Tszeng, *Composites Part B*, 29 B (1998) 299
65. R.J. Arsenault, L. Wang, C.R. Feng, *Acta Metall. Materi.* 39 (1991) 47
66. C. Sims, E. Hagel, *The Superalloys*, John Wiley & Sons Inc., New York (1972)
67. P.R. Gibson, A.J. Clegg, A.A. Das, *Mater. Sci. Technol.* 1 (1985) 559
68. F.M. Hosking, F. Folgar–Portillo, R. Wunderlin, R. Mehrabian, *J. Mater. Sci.* 17 (1982) 477
69. F. Rana, B.K. Dhindaw, D.M. Stefanescu, *AFS Trans.*, vol. 22 (1989) 255
70. C. Milliere, M. Suery, *Mater. Sci. Technol.* 4 (1988) 41
71. I. Bobić, B. Lukić, *Metalurgija*, vol. 1, 3 (1995) 311
72. Z.Q. Li, B.Y. Wu, S.Y. Zhang, *Mater. Sci. Technol.* 17 (2001) 954
73. Z.Q. Li, B.Y. Wu, S.Y. Zhang, *Mater. Sci. Technol.* 17 ((2001) 465
74. Z.Q. Li, H.Z. Zhou, X.Y. Luo, T. Wang, K. Shen, *Trans. Nonferrous. Met. Soc. China* 16 (2006) 98
75. T.J. Chen, Z. Hao, J. Sun, *Metall. Mater. Trans. A3* (2004) 2073
76. K.H.W. Seah, S.C. Sharma, B.M. Girish, *Composites Part A*, 28A (1997) 251
77. S.C. Sharma, B.M. Girish, R. Kamath, B.M. Satish, *Wear* 219 (1998) 162

78. S.C. Sharma, B.M. Satish, B.M. Girish, R. Kamath, H. Asanuma, *Tribol. Int.*, vol. 31, 4 (1998) 183
79. S.C. Sharma, B.M. Girish, D.R. Somashekar, R. Kamath, B.M. Satish, *Compos. Sci. Technol.* 59 (1999) 1805
80. K.H.W. Seah, S.C. Sharma, M. Krishna, *J. Mater. Des. Appl.*, vol. 217, 3 (2003) 201
81. S. Sastry, M. Krishna, J. Uchil, *J. Alloy. Compd.* 314 (2001) 268
82. L.H. Hihara, *Metal Matrix Composites*, in *Corrosion Tests and Standards: Application and Interpretation*, ed. R. Baboian, ASTM International, Baltimore (2005) 637
83. Z.F. Zhang, L.C. Zhang, Y.W. Mai, *J. Mater. Sci. Eng.* 30 (1995) 1961
84. M.A. Dellis, J.P. Keustermans, F. Delannay, J. Wegria, *Mater. Sci. Eng. A*, vol. 135 (1991) 253
85. H.X. Zhu, S.K. Liu, *Composites* 24 (1993) 437
86. A.A. Das, M.M. Yakoub, B. Zantout, A.J. Clegg, *Cast Met.* 1 (1988) 69
87. S.C. Tjong, F. Chen, *Metall. Mater. Trans. A*, 28A (1997) 1951
88. I. Bobic, M.T. Jovanovic, N. Ilic, *Mater. Lett.* 57 (2003) 1683
89. S. Kastelec–Macura, *Magistarska teza*, TMF Beograd (2007)
90. Z. Aćimović–Pavlović, K.T. Raić, I. Bobić, B. Bobić, *Advanced Compos. Mater.* 20 (2011) 375
91. M. Babic, S. Mitrovic, D. Dzunic, B. Jeremic, I. Bobic, *Tribol. Lett.* 37 (2010) 401
92. *ASM Handbook vol. 13, Corrosion*, ASM International (2004)
93. P.R. Roberge, *Handbook of Corrosion Engineering*, McGraw-Hill Inc., New York (2000)
94. H.H. Uhlig, R.W. Revie, *Corrosion and Corrosion Control*, fourth ed., John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, New Jersey (2008)
95. D. Landolt, *J. of Physics D, Applied Physics* 39 (2006) 3121-3127
96. A. Mortensen, J.A. Cornie, M. Flemings, *J. Met.* 40 (1988) 12
97. *ASTM G 102: Standard Practice for Calculation of Corrosion Rates and Related Information from Electrochemical Measurements*
98. *ASTM G 46: Guide for Examination and Evaluation of Pitting Corrosion*
99. *ASTM E 647: Test Method for Measurement of Fatigue Crack Growth Rates*
100. M. Stojanović, B. Bobić, B. Jegdić, *Zaštita materijala* 42 (2001) 1

101. B. Shaw, Corrosion-Resistant Powder Metallurgy Alloys, in ASM Handbook vol. 13 B, Corrosion: Materials, ASM International (2005) 447
102. ASTM G 31: Standard Practice for Laboratory Immersion Corrosion Testing of Metals
103. ASTM G 1: Standard Practice for Preparing, Cleaning and Evaluation of Test Specimens
104. E. Poorqasemi, O. Abootalebi, M. Peikari, F. Haqdar, Corros. Sci. 51 (2009) 1043
105. R.G. Kelly, J.R. Scully, D.W. Shoesmith, R.G. Buchheit, Electrochemical Techniques in Corrosion Science and Engineering, Marcell Dekker, Inc., New York (2002)
106. M. Stern, A.L. Geary, J. Electrochem. Soc. 104 (1957) 56
107. ASTM G 59: Standard Test Method for Conducting Potentiodynamic Polarization Resistance Measurement
108. E. McCafferty, Corros. Sci. 47 (2005) 3202
109. T.H. Muster, W.D. Ganther, I.S. Cole, Corros. Sci. 49 (2007) 2037
110. H.J. Flitt, D.P. Schweinsberg, Corros. Sci. 52 (2010) 1905
111. Report of Subcommittee V on Atmospheric Exposure Tests of Zinc Alloy Die Castings, Committee B-6, in Proceedings ASTM, Vol. 61, American Society for Testing and Materials, (1961) 273-281
112. H. Šuman, Metalografija, IP Skriptarnica TMF, Beograd (1981)
113. S.T. Vagge, V.S. Raja, R.G. Narayanan, Appl. Surf. Sci. 253 (2007) 8415
114. M.A. Amin, K.F. Khaled, S.A. Fadi-Allah, Corros. Sci. 52 (2010) 140
115. C. van den Bos, H.C. Schnitger, X. Zhang, A. Hovestad, H. Terryn, J.H.W. de Wit, Corros. Sci. 48 (2006) 1483
116. H.J. Flitt, D.P. Schweinsberg, Corros. Sci. 47 (2005) 3034
117. P.A. Schweitzer, Fundamentals of Corrosion, Mechanisms, Causes and Preventive Methods, CRC Press, Taylor & Francis Group, Boca Raton (2010)
118. V. Barranco, S. Feliu Jr., S. Feliu, Corros. Sci. 46 (2004) 2203
119. G. Rocchini, Corros. Sci. 36 (1994) 113
120. V.S. Sastri, E. Ghali, M. Elboujdaini, Corrosion prevention and Protection, Practical Solution, John Wiley & Sons Ltd., New York, (2007)
121. P. Choudhury, S. Das, J. Mater. Sci. Lett. 40 (2005) 805
122. W.R. Osorio, C.M. Freire, A. Garcia, J. Alloys Compd. 397 (2005) 179

123. A.E. Ares, L.M. Grassa, S.F. Gueijman, C.E. Schvezov, *J. Cryst. Growth* 310 (2008) 1355
124. M. Babic, A. Vencl, S. Mitrovic, I. Bobic, *Tribol. Lett.* 2 (2009) 125
125. R.J.H. Wanhill, T. Hattenberg, *Corrosion-Induced Cracking of Model Train Zinc–Aluminium Die Castings*, NLR-TP-2005-205 (2005)
126. *ASM Handbook vol. 9, Metallography and Microstructures*, ASM International, (2004)
127. K. Ichikawa, S. Ishizuka, Y. Kinoshita: *Trans. Jpn. Inst. Met.* 29 (1988) 598
128. A. Luo, *Metall. Mater. Trans. A*, 26A (1996) 2445
129. M. Mitkov, D. Božić, Z. Vujović, *Metalurgija praha, BMG–Zavod za udžbenike i nastavna sredstva*, Beograd (1998)
130. A. Vencl, I. Bobic, S. Arostegui, B. Bobic, A. Marinkovic, M. Babic, *J. Alloys Compd.* 506 (2010) 631
131. M. Durman, *Z. Metallkd.* 89 (1998) 417
132. A. Madronero, J. Cruz, C. Foruria, J. Coletto, *JOM* 49 (1997) 46
133. V.G.S. Mani, P. Sriram, N. Raman, S. Seshan, *AFS Transactions* 88–100 (1988) 525
134. *ASTM E 9: Standard Test Methods of Compression Testing of Metallic Materials at Room Temperature*
135. P. Terzić, *Ispitivanje metala*, IP Skriptarnica TMF, Beograd (1986)
136. T.H. Muster, I.S. Cole, *Corros.Sci.* 46 (2004) 2319
137. Y. Li, *Corros. Sci.* 43 (2001) 1793

Прилог 1.

## Изјава о ауторству

Потписани-а Бобић, Биљана М.

### Изјављујем

да је докторска дисертација под насловом

Испитивање утицаја процеса корозије на структурне и механичке карактеристике одливака  $Zn_{27}Al_{1,5}Cu_{0,02}Mg$  легуре ојачане честицама силицијум-карбида

- резултат сопственог истраживачког рада,
- да предложена дисертација у целини ни у деловима није била предложена за добијање било које дипломе према студијским програмима других високошколских установа,
- да су резултати коректно наведени и
- да нисам кршио/ла ауторска права и користио интелектуалну својину других лица.

У Београду, 23.02.2014.

Потпис



## Прилог 2.

### Изјава о коришћењу

Овлашћујем Универзитетску библиотеку „Светозар Марковић“ да у Дигитални репозиторијум Универзитета у Београду унесе моју докторску дисертацију под насловом:

**Испитивање утицаја процеса корозије на структурне и механичке карактеристике одливака Zn<sub>27</sub>Al<sub>1,5</sub>Cu<sub>0,02</sub>Mg легуре ојачане честицама силицијум-карбида**

која је моје ауторско дело.

Дисертацију са свим прилозима предао/ла сам у електронском формату погодном за трајно архивирање.

Моју докторску дисертацију похрањену у Дигитални репозиторијум Универзитета у Београду могу да користе сви који поштују одредбе садржане у одабраном типу лиценце Креативне заједнице (*Creative Commons*) за коју сам се одлучио/ла.

1. Ауторство

2. Ауторство - некомерцијално

3. Ауторство – некомерцијално – без прераде

4. Ауторство – некомерцијално – делити под истим условима

5. Ауторство – без прераде

6. Ауторство – делити под истим условима

(Молимо да заокружите само једну од шест понуђених лиценци, кратак опис лиценци дат је на полеђини листа).

Потпис

У Београду, 23.02.2014.



1. Ауторство - Дозвољаваате умножавање, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, и прераде, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутора или даваоца лиценце, чак и у комерцијалне сврхе. Ово је најслободнија од свих лиценци.

2. Ауторство – некомерцијално. Дозвољава се умножавање, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, и прераде, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутора или даваоца лиценце. Ова лиценца не дозвољава комерцијалну употребу дела.

3. Ауторство - некомерцијално – без прераде. Дозвољава се умножавање, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, без промена, преобликовања или употребе дела у свом делу, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутора или даваоца лиценце. Ова лиценца не дозвољава комерцијалну употребу дела. У односу на све остале лиценце, овом лиценцом се ограничава највећи обим права коришћења дела.

4. Ауторство - некомерцијално – делити под истим условима. Дозвољава се умножавање, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, и прераде, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутора или даваоца лиценце и ако се прерада дистрибуира под истом или сличном лиценцом. Ова лиценца не дозвољава комерцијалну употребу дела и прерада.

5. Ауторство – без прераде. Дозвољава се умножавање, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, без промена, преобликовања или употребе дела у свом делу, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутора или даваоца лиценце. Ова лиценца дозвољава комерцијалну употребу дела.

6. Ауторство - делити под истим условима. Дозвољава се умножавање, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, и прераде, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутора или даваоца лиценце и ако се прерада дистрибуира под истом или сличном лиценцом. Ова лиценца дозвољава комерцијалну употребу дела и прерада. Слична је софтверским лиценцама, односно лиценцама отвореног кода.