

D. Vuksanović: „Uvod u metalurgiju i materijale

UVOD U METALURGIJU I MATERIJALE

-Skripta-

Podgorica, 2018. godina

1. UVOD

Metalurgija je nauka o metalima i postupcima pomoću kojih se metali dobijaju iz ruda i drugih sirovina u kojima su sadržani. Metalurgija obuhvata i rafinaciju, proizvodnju legura, uobličavanje, oplemenjivanje kao i proučavanje strukture, sastava i osobine metala. Metalurgija koristi znanja stečena u razvoju hemije, fizike, fizičke hemije, termodinamike i drugih naučnih disciplina.

Uopšteno govoreći, metalurgija se može podijeliti na primarnu (proizvodnju metala) i sekundarnu (metaloprerđivačku).

Metalurgija je jedna od ljudskih aktivnosti koja se u istoriji čovječanstva najranije javila.

Istraživanja pokazuju da ljudska civilizacija organizovano proizvodi metale oko 6 hiljada godina.

Procjenjuje se da je do sada proizvedeno ukupno oko 16-17 milijardi tona svih metala, od čega 2/3 u poslednjih pedesetak godina.

Prema današnjim sagledavanjima, postojeće rezerve većine obojenih metala (Zn, Sn, Cu i dr.) ovakvim tempom eksploatacije, biće iscrpljene u narednih pedesetak godina!

Od ukupnog broja elemenata Periodnog sistema prema svojim osobinama oko 80 se smatra metalima. Međutim, samo manji broj se dobija u industrijskim uslovima, preradom ruda, ili preradom međuprodukata koji nastaju u određenom tehnološkom procesu.

Proces dobijanja metala iz svojih sirovina zasniva se na odvijanju čitavog niza složenih fizičko-hemijskih procesa, koji se istovremeno ili postupno, odvijaju u metalurškim agregatima, a jednim imenom se nazivaju **metalurški procesi**. Cilj svakog metalurškog procesa je, da se kod sirovine, koja se prerađuje u cilju dobijanja određenog produkta, izvede potreban broj fizičkih, hemijskih i fizičko-hemijskih transformacija, i to u onoj mjeri koja obezbjeđuje dobijanje produkta najpogodnijeg za dalju preradu.

Metalurgija je umjetnost i nauka o izdvajanju i separaciji metala iz njihovih ruda, te njihovo preoblikovanje i prerada radi primjene.

Zbog pojavljivanja u prirodi u samorodnom obliku, prvi poznati metali bili su zlato, srebro i bakar.

Bakar, olovo i kalaj ubrajaju se u klasične ili praistorijske metale. Podatak o primjeni bakra u Egiptu i Fenikiji, datira od oko 4500. godine p.n.e., olova od oko 3000. godine p.n.e. kao i bronzne, a kalaja od 2500. godine p.n.e.

2. ZNAČAJ I RASPROSTRANJENOST METALA KROZ ISTORIJU

Razvoj materijala povezan je sa razvojem ljudskog roda. U razvojnem stablu čovjeka može se pratiti korišćenje materijala uporedno sa razvojem civilizacije. Čovjekolika bića koristila su se neobrađenim materijalom iz prirode - kamen, drvo, kosti. Primjena je bila slična današnjoj - za pribavljanje i spremanje hrane, zabavu, igru i međusobno uništavanje.



U praistorijskom razdoblju čovjek počinje obrađivati materijal iz prirode – to pokazuju nalazi kamenih sjekira, koštanih udica to potvrđuju. Istovremeno se počinju i prerađivati sirovi materijali iz prirode. Pečenjem sušenih glinenih lonaca dobijaju se trajne keramičke posude pogodne za kuvanje hrane i spremanje tečnosti. Prženjem različitih stijena - rudača sa drvenim ugljem u pećima za keramiku dobijaju se prvi metali, u Europi i Aziji bronze, u Africi željezo. Samородni metali (zlato, srebro) koriste se svuda za nakit ili fino posuđe.



Istorijsko razdoblje u kojem nastaju velike kulture u dolinama Eufrata i Tigra, Nila, Ganga i Yangtse-a ne donosi toliko novih materijala koliko se

razvija tehnologija prerade: rezanje, bušenje, livenje, poliranje, lijepljenje, tkanje, bojanje. U pismenim dokumentima toga doba nema gotovo ništa o tehnologiji i materijalima. Sva saznanja se danas svode na materijalne nalaze iz arheoloških iskopina ili analize rijetkih prikaza tehnoloških operacija na slikama i reljefima. Neki podaci se mogu naći u starim epovima („Ilijada“), u Herodotovoj „Istoriji“ i sličnim djelima.

Od tog vremena sve do prije nekoliko stotina godina vještina dobijanja, prerade i proizvodnje objekata predstavlja tajnu koja se prenosila s koljena na koljeno, vrlo često sa brojnim mističnim radnjama koje su vjerovatno trebale zbunjivati neupućene i ohrabrivati same eksperimentatore. Pojedini materijali bili su poznati kao roba svojstvena nekoj regiji: damaski čelik, venecijansko staklo, kineska svila i porculan, švedski čelik, englesko sukno, libanonski cedar...

Rijetka su djela koja daju prikaze tadašnjih tehnoloških znanja. Theofilus u XI. vijeku opisuje vučenje žice, livenje zvona i zlatarske radove, Agricola objavljuje 1566. opširno djelo o metalurgiji i mineralogiji. Stotinjak godina kasnije Galilei, profesor Univerziteta u Pizi opisuje tehnologiju livenja topova i analizira uzrok lomova, zajedno sa proračunom čvrstoće pravougaonih greda na savijanje. Veliki umjetnik, kipar i zlatar Benvenuto Cellini u svojoj autobiografiji opisuje livenje zlatarskih proizvoda, kao i velikog bronzanog konjaničkog spomenika tehnikom livenja sa voštanim modelom, uz precizne podatke o sastojcima kojima je pripremljena bronza za livenje konja, gradnjom peći, lonaca i intenzitetom loženja i zagrijavanja rastopa. Mikelandelo je sam oštrio, kalio i popuštao dlijeta za klesanje svojih kipova. Poznati fizičar R. Hooke oko 1660. proučava mehanička svojstva metala i utvrđuje vezu između naprezanja i deformacije u elastičnom području.



Razvoj materijala, a naročito metala, u XVIII. i XIX. vijeku potaknut je velikim evropskim ratovima upotrebom artiljerije u velikoj mjeri, a omogućen otkrićem parne mašine. Rudarenje u većim dubinama omogućava iskop velikih količina uglja i ruda, čime metalurgija postaje nezavisna od vodene snage, a velike industrije se razvijaju u ravninama Engleske i Njemačke. Do tada je metalurška djelatnost bila gotovo isključivo smještena uz prirodne izvore u brdovitim krajevima - potoci sa velikim padovima, šume za drveni ugalj koji je odlično reduktivno sredstvo, i blizina ruda čiji slojevi u gorskim krajevima često izlaze na površinu.



Devetnaesti vijek odlikuje se naglim razvojem tehnike i nauke. Otkriva se većina prirodnih elemenata. Mendeljejev ih svrstava u periodni sistem oko 1870. u kojem ostaju prazna mjesta očekivanih, iako još neotkrivenih elemenata. Razlučuju se mehanička svojstva: čvrstoća, tvrdoća, rastezljivost, žilavost, te uvode mjerne jedinice i standardizirana ispitivanja svojstava. Uviđa se različitost uticaja statičkih i dinamičkih opterećenja. Optičkim mikroskopom se upoznaju strukture mnogih materijala. Utvrđeno je da se metali sastoje od velikog broja kristalnih zrna, da legure imaju različite faze, koje zavise od udjela pojedinih elemenata i načinu termičke i mehaničke obrade.

Većina metalurških postupaka koji se i danas koriste razvijeni su krajem XIX. vijeka. Stariji način redukcije željezne rude i dobijanja čelika u malim pećima iskivanjem usijane mase iz koje se izdvajala troska zamjenjuje se produktivnijim postupcima. Sirovo željezo dobija se u visokim pećima redukcijom koksom i dodacima. Čelik se dobija prečišćavanjem sirovog željeza u pećima kruškastog ili tiganjskog oblika uduvavanjem vazduha u

rastop, a kasnije i čistog kiseonika. Kiseonik sagorijeva višak ugljenika iz sirovog željeza, a razni dodaci stvaraju trosku koja isplivava na površinu rastopa i ujedno je prečišćava i legira. Proizvodnja željeza raste iz godine u godinu i iznosi nekoliko desetaka miliona tona godišnje (oko 1880). Svi ostali metali dobijaju se i koriste u daleko manjoj mjeri od čelika i livenog željeza.

Najveći uticaj jeftinog i čvrstog materijala kao što je čelik je bio na području prometa. Najprije su u ratnoj brodogradnji građeni brodovi sa čeličnim trupom, a zatim i u trgovačkoj mornarici. Drvo se od tada koristi samo za male brodove. Čvrstoća čeličnih elemenata, limova i profila, daleko nadvladava čvrstoću drvene građe, pa su moguće i bitno veće dimenzije trupa. U kopnenom prometu razvija se željeznička mreža, velike količine željeza koriste se za šine. U građevinarstvu se izrađuju mostovi velikih raspona sa elementima od livenog željeza i čelika, kao i visoke građevine (Ajfelov toranj).

Razvijeni pomorski i kopneni promet omogućili su jeftini i brzi transport sirovina i gotovih proizvoda po cijelom svijetu i dali ekonomsku podlogu razvoju nauke. U tom je razdoblju još uvijek mala pažnja poklonjena proučavanju tehničkih materijala, osnovne nauke se znatno brže razvijaju. Ovo ne treba da čudi, jer su tadašnje mašine, uređaji i konstrukcije bili masivni, pa se nepoznavanje svojstava i ponašanja materijala moglo pokrivati povećanjem debljine zidova, odnosno smanjenjem naprezanja.

U XX. vijeku razvijena su još dva značajna prometna sredstva - automobil i avion, a ostvaren je i promet u svemirskim prostorima. Poznavanje svojstava i ponašanja materijala u različitim uslovima postaje neophodno kako bi se izradile ekonomične i sigurne konstrukcije.

Ova predavanja posvećena su u najvećoj mjeri metalima, a posebno legurama željeza. Razlog je očit. U mašinskoj praksi metali su pretežni materijal u konstrukcijama i u preradi. Godišnja proizvodnja željeza iznosi oko 500 miliona tona, daleko više od svih ostalih materijala zajedno. Svojevremeno najavljivano „doba” aluminijuma i kasnije plastičnih masa nije potisnulo željezo sa pozicije najviše korišćenog tehničkog materijala. Za dobijanje željeza troši se relativno malo energije u poređenju sa drugim materijalima. Proces je jednostavan, moguće je recikliranje otpadnog materijala pretapanjem, a stare konstrukcije ne zagađuju okolinu, jer korozivnim procesom prelaze u prvobitno stanje-rđu.

Poznavanje materijala je u osnovi jednako za sve inženjere. Kasnije projektanti uzimaju materijale prema njihovim mehaničkim, antikorozivnim i drugim svojstvima, držeći ta svojstva nečim što se normalno postiže pravilnim tehnološkim postupcima. Metalurzi analiziraju strukturu materijala i uticaja različitih obrada na promjenu strukture, a time i mehaničkih i drugih svojstava. Obradom se mogu mijenjati svojstva materijala u širokom rasponu. Poznavanje tih promjena je preduslov pravilnog provođenja obrade i postizanja željenih svojstava.

Kod standardnih konstrukcija i materijala tolerancije obrade su dosta široke, a da ne dolazi do odstupanja od predviđenih svojstava. Materijali izuzetnih karakteristika zahtijevaju i vrlo uske tolerancije obrade za postizanje tih svojstava. Po pravilu skuplji materijal zahtijeva skuplju i pažljiviju obradu, što podrazumijeva i viši nivo znanja inženjera.

Zbog čega je potreban ovakav istorijski pregled? Zato što se materijali i tehnologija nijesu razvijali kako se sistematizira u udžbenicima, niti su razni dijagrami rađeni zbog njih samih, nego da lakše razumijemo materijale koje koristimo. Upravo dobro poznavanje materijala omogućava njihovu racionalnu primjenu. Pojam „racionalnosti primjene“ nije uvijek tehničke prirode, nego i ekonomske i političke. Ponuda i potražnja metala, cijene energije, politička previranja takođe bitno utiču na izbor „najboljeg“ materijala, koji treba izabrati između dostupnih.

Zašto proučavamo materijale? Mnogi naučnici ili inženjeri, bez obzira na svoju specijalnost, jednom će biti suočeni sa problemom projektovanja koji uključuju materijale (npr. prenosnici snage i broja okretaja, superstrukture za građevinarstvo, komponente za rafinerije nafte ili mikroprocesori računara). Pravi je problem odabir pravog materijala između hiljada dostupnih. Postoji nekoliko kriterijuma za donošenje konačne odluke.

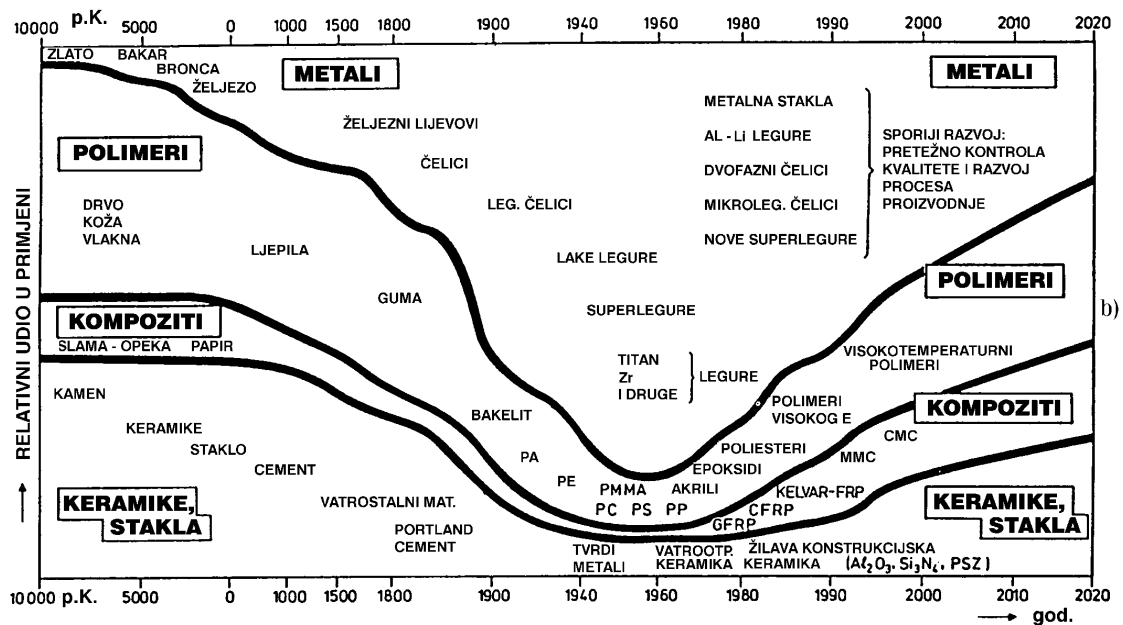
Prije svega, moraju biti određeni *uslovi korišćenja* (funkcija) na osnovu kojih će biti utvrđena potrebna svojstva materijala. Samo u rijetkim slučajevima materijal posjeduje idealnu kombinaciju svojstava. Stoga je potrebno pronaći kompromis kombinacije svojstava. Npr. materijal visoke čvrstoće ima samo ograničenu rastezljivost, dok materijali velike rastezljivosti imaju malu čvrstoću. U takvim slučajevima potrebno je odrediti razuman kompromis između ova dva svojstva.

Sljedeće razmatranje kod izbora materijala jeste *moгуćnost pogoršanja* (promjene) *svojstava* materijala u eksploataciji. Npr. povišena temperatura ili koroziono okruženje mogu rezultirati značajnim smanjenjem čvrstoće.

Konačno, vjerovatno je najvažnije *ekonomsko razmatranje*: Koliko gotov proizvod košta? Neki materijal može imati idealnu kombinaciju svojstava, ali se ne koristi zbog svoje visoke cijene. To znači da je kompromisno rješenje nezaobilazno. Trošak gotovih proizvoda uključuje troškove materijala i troškove nastale tokom obrade za proizvodnju željenog oblika. Iz ovog proizlazi da ponekad odabir relativno jeftinog materijala može rezultirati skupim proizvodom, ako je proces obrade skup.

Iskusan inženjer će, posebno razvijenim tehnikama izbora materijala, sužiti broj mogućih materijala za izbor na relativno mali broj najpodesnijih. Potom će detaljnim razmatranjem njihovih prednosti i mana, kao i odgovarajućih postupaka obrade, odabrati onaj sa najvišom upotrebljivošću (u pogledu svojstava, geometrije i ekonomskih faktora).

Na sljedećoj slici prikazane su vrste materijala kroz istoriju.



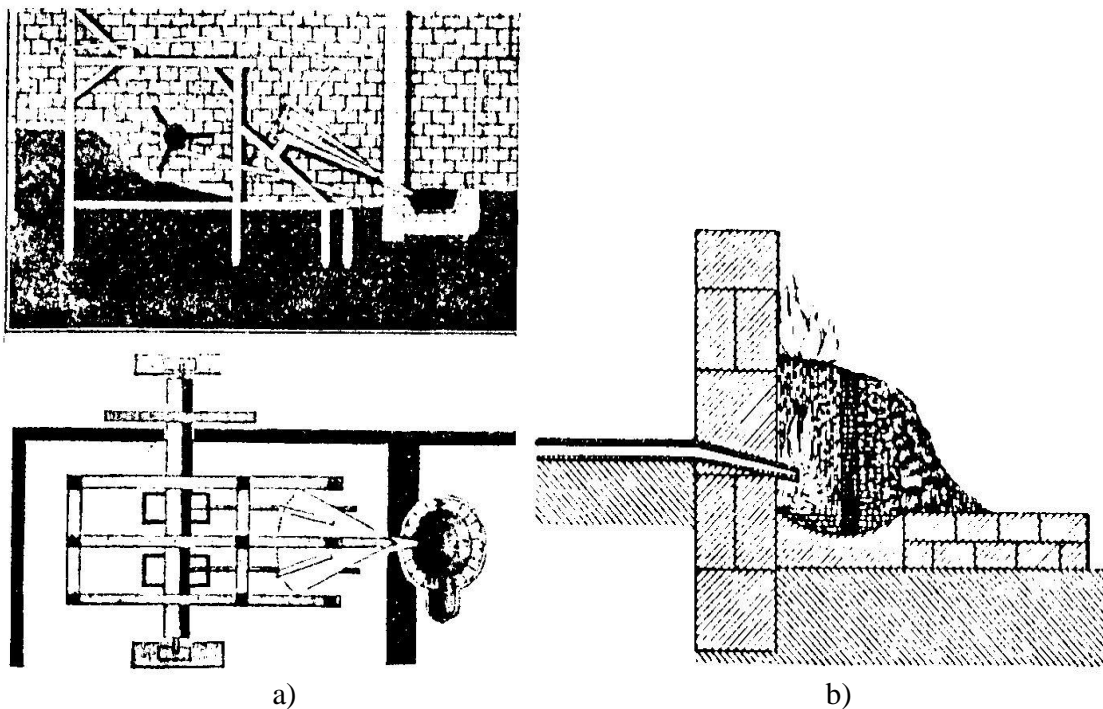
Slika 1. Vrste materijala kroz istoriju

Istorija proizvodnje čelika

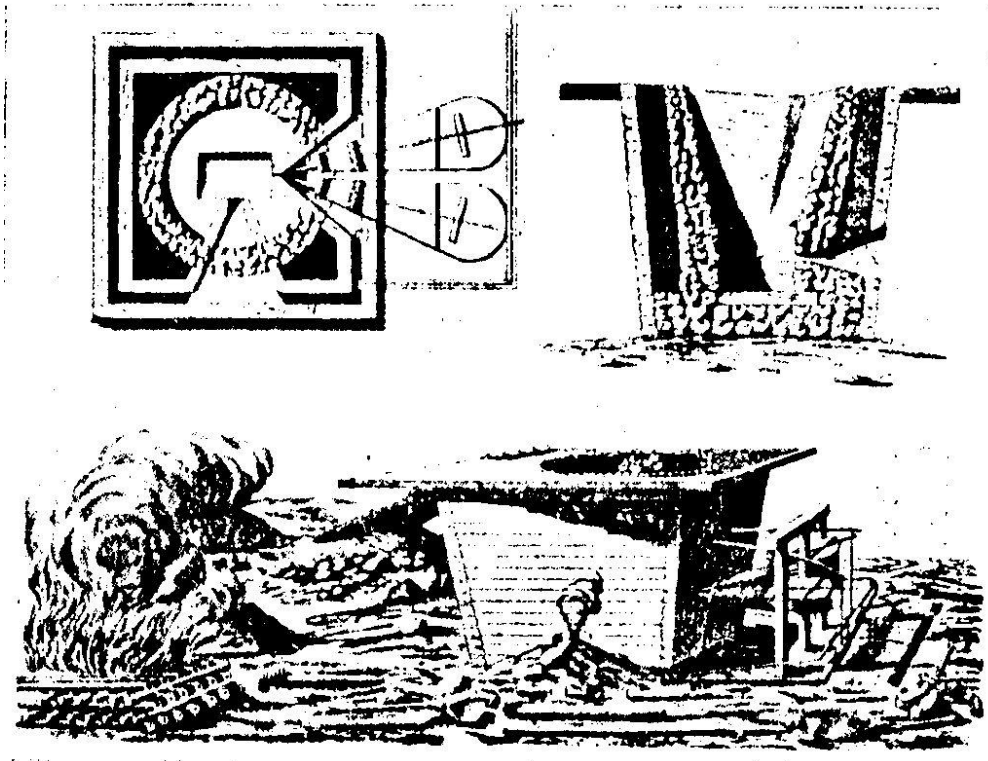
Proizvodnja čelika počinje istovremeno kada i proizvodnja gvožđa. U plitkom ognjištu željezna ruda se pokrivala drvenim ugljem koji se palio, ispod vatre nastajala je masa - *nado*. To je bilo gvožđe ili čelik. Plitka ognjišta su građena u Srednjoj Evropi i Nemačkoj. Odnos zapremine rude i drvenog uglja, koji se koristio za redukciju je bio 1 : 4, a iskorišćavalo se samo oko 12% sadržaja željeza u rudi.



Slika 2. *Proizvodnja čelika u plitkom ognjištu (Njemačka-15.vijek)*



Slika 3. *Konstrukcija plitkog ognjišta (18. vijek) iz Katalonije (a) i sa Korzike (b)*



Slika 4. *Oknasta peć iz Skandinavije-konstrukcija iz 18. vijeka*

3. KLASIFIKACIJA MATERIJALA

Čvrsti materijali uobičajeno se dijele na tri osnovne grupe:

- metale
- keramike
- polimere.

Ova podjela temelji se prije svega na hemijskom sastavu i atomskoj strukturi. Većina materijala pripada jednoj od navedenih grupa iako postoje i materijali koji su kombinacija više grupa (hibridi).

Postoje još tri važne grupe inženjerskih materijala:

- kompoziti
- poluprovodnici
- biomaterijali.

Kompoziti se sastoje od kombinacije dva ili više različitih materijala. Poluprovodnici se koriste zbog svojih karakterističnih električnih obilježja. Biomaterijali se ugrađuju u ljudsko tijelo.

Metali

Metali su obično kombinacija metalnih hemijskih elemenata. Oni imaju veliki broj slobodnih elektrona, tj. elektrona koji nijesu vezani za određene atome. Mnoga svojstva metala mogu se direktno pripisati njima. Metali su vrlo dobri provodnici električne i toplotne energije, neprozirni su, polirane metalne površine imaju sjajan izgled. Vrlo su čvrsti, ali i deformabilni, što je razlog njihove široke primjene u konstrukcijske svrhe.

Keramike

Keramike su spojevi između metalnih i nemetalnih elemenata: najčešće su to oksidi, nitridi ili karbidi. Širok raspon materijala koji upada unutar ove grupe uključuje keramike koje se sastoje od gline, cementa i stakla. Ovi materijali su obično izolatori, tako da su otporniji na visokim temperaturama i u agresivnim sredinama od metala i polimera. Obzirom na mehanička svojstva, keramike su tvrde i čvrste, ali vrlo krte.

Polimeri

Grupa polimera uključuje plastike i gume. Većina polimera organski su hemijski spojevi bazirani na ugljeniku, vodoniku, i drugim nemetalima.

Sačinjeni su od dugih međusobno povezanih molekularnih lanaca. Obično imaju nisku gustinu, zbog čega mogu biti izuzetno fleksibilni.

Kompoziti

Kompozitni materijali sastoje se od dva ili više materijala. Dizajnirani su kako bi se postigla kombinacija najboljih svojstava pojedinih konstituenata. U širokoj primjeni je stakloplastika u kojoj se staklena vlakna nalaze u matrici iz polimernog materijala. Stakloplastike dobijaju čvrstoću od staklenih vlakana, a fleksibilnost od polimerne matrice. Mnogi novi materijali su upravo iz grupe kompozita.

Poluprovodnici

Poluprovodnici imaju električna svojstva koja se nalaze između električnih provodnika i izolatora. Električna svojstva ovih materijala vrlo su osjetljiva i na najmanju prisutnost stranih atoma (nečistoća) u strukturi. Poluprovodnici su omogućili razvoj integrisanih sklopova koji su doveli do revolucionarnog razvoja elektronike i računarske industrije.

Biomaterijali

Od biomaterijala se izrađuju komponente koje se ugrađuju u ljudsko tijelo kao zamjena oboljelih ili oštećenih dijelova tijela. Ovi materijali ne smiju proizvoditi otrovne materije i moraju biti kompatibilni sa tkivom (ne smiju uzrokovati štetne biološke reakcije). Svi gore navedeni materijali: metali, keramike, polimeri, kompoziti, i poluprovodnici mogu se koristiti kao biomaterijali.

Napredni materijali

Materijali koji se koriste za aplikacije visoke tehnologije (*high-tech materijali*) ponekad se nazivaju napredni materijali. Pod visokom tehnologijom podrazumijevamo uređaje ili proizvode koji funkcionišu pomoću relativno komplikovanih i sofisticiranih načela (npr. elektronska oprema, računari, optički sistemi, vazduhoplovi i vojna raketna tehnika). Napredni materijali su obično ili tradicionalni materijali čija su svojstva poboljšana ili novorazvijeni materijali visoke upotrebljivosti. Mogu biti iz bilo koje grupe materijala (metali, keramike, polimeri) i obično imaju visoku cijenu.

3.1. Klasifikacija željeza i njegovih legura

Čisto željezo je hemijski element sa čistoćom 99,8 do 99,9 masenih %. Tehničko željezo je krt materijal i nema konkretnu primjenu.

Ukoliko željezo sadrži primjese onda ono može biti definisano kao:

- sivo gvožđe pri čemu su C i Si glavni legirajući elementi;
- bijelo gvožđe koje je definisano kao legura Fe i C sa što manjim sadržajem Si, Mn, P, S i ostalih primjesa;
- ferolegura – legura željeza sa povećanom koncentracijom Si, Mn, Cr i drugih metala;
- čelik – legura Fe sa manje od 2,14 mas % C. Čelik je legura Fe i C sa ili bez primjesa drugih elemenata koji se može oblikovati u tečnom i čvrstom stanju. Granica od 2,14 mas % C je granica iznad koje se legura željeza ne može oblikovati u čvrstom stanju.

Prema metalurškoj i hemijskoj klasifikaciji željezo i materijali na bazi željeza ulaze u upotrebu kao hemijski čisto željezo, čija je upotreba mala i relativno ograničena i tehničko željezo koje se upotrebljava u obliku dvije grupe materijala. I to: kao gvožđe i kao čelik.

Gvožđe je poluproizvod/polufabrikat metalurgije gvožđa i čelika, a čelik je konačni proizvod metalurgije gvožđa i čelika.

Metalurgija gvožđa i čelika je naučna disciplina koja proučava fizičke, fizičko-hemijske i metalurške promjene rude, goriva i topitelja, tj. materijala iz kojih se dobija gvožđe koje se rafinacijom konvertuje u čelik. Pri proučavanju hemijskih reakcija i postupaka za dobijanje gvožđa i čelika naročita pažnja se mora obratiti na sljedeće parametre:

- gvožđe i čelik kao konačni proizvodi metalurgije gvožđa i čelika moraju odgovarati određenim standardima u pogledu hemijskog sastava, fizičkih i mehaničkih osobina;
- reakcije i procesi se odvijaju pri najmanjim mogućim utrošcima energije;

- pri sprovođenju reakcija i procesa postiže se maksimalna proizvodnost aparata/uređaja/agregata;
- da se pri sprovođenju metalurških procesa obezbijedi zaštita okoline saglasno svjetskim standardima.

Metalurški procesi dobijanja gvožđa i čelika moraju biti optimizirani u pogledu tehnoloških i ekonomskih parametara, tj. krajnji proizvod gvožđe i čelik moraju imati nisku cijenu koštanja, tj. moraju biti po cijeni koštanja konkurentni ostalim materijalima. Uvažavajući prethodnu činjenicu metalurgija gvožđa i čelika je obezbijedila stalni razvoj i čelik kao najpovoljniji metal za različite svrhe imao je veoma brz razvoj i visoku godišnju proizvodnju.

3.2. Aluminijum i njegove legure

Osnovne karakteristike aluminijuma

Aluminijum je metal bijele boje, pripada III - b grupi periodnog sistema, redni broj 13, atomska masa 26,974.

Poslije kiseonika i silicijuma, aluminijum je najrasprostranjeniji element. Zbog svoje male gustine ($2,7 \text{ g/cm}^3$) pripada grupi lakih obojenih metala.

U prirodi se ne nalazi u elementarnom stanju. Za dobijanje aluminijuma koristi se ruda boksit. Postupak dobijanja aluminijuma se može podijeliti u dva dijela:

- dobijanje čistog Al_2O_3
- elektroliza rastopa čistog Al_2O_3 u kriolitu

Aluminijum je prvi put izdvojen 1825. godine, a industrijski se proizvodi od 1854. godine i to isključivo iz boksita.

Legure aluminijuma

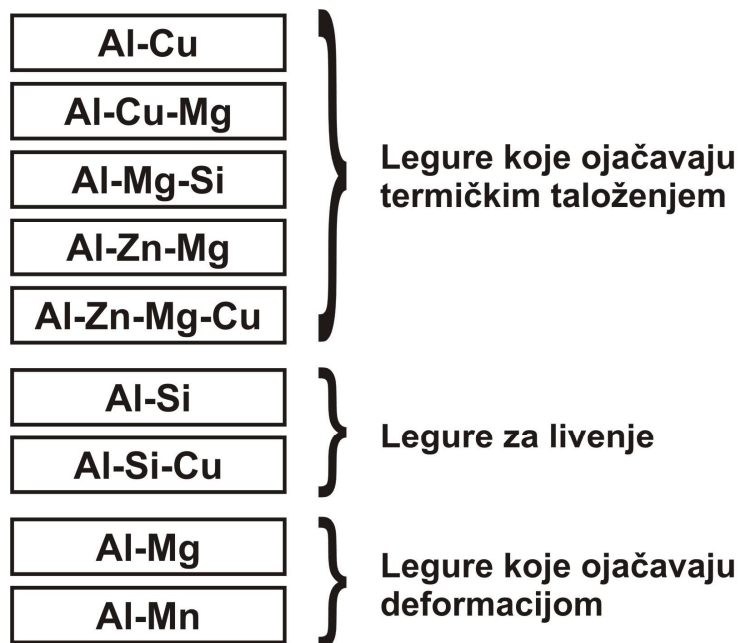
Danas su poznati proizvodi od tri vrste aluminijumskih materijala.

- čistog aluminijuma (99,0 do 99,9% Al)
- najčistijeg aluminijuma (99,999% Al)
- aluminijumskih legura.

Gledano po procentnim vrijednostima više od polovine aluminijumskih proizvoda je izrađeno od aluminijumskih legura. Osnovni razlog legiranja aluminijuma jeste što se time poboljšavaju njegove mehaničke osobine. Veliki broj legura formira grupu kod kojih se poboljšanje mehaničkih svojstava postiže termičkom obradom, dok drugu grupu formiraju legure kod kojih je poboljšanje pomenutih svojstava rezultat klasične obrade u hladnom stanju. Legiranjem se postiže i poboljšanje hemijskih svojstava, a takođe se može povoljno uticati na ponašanje metala u toplom stanju ili na obrazovanje strukture. Prema namjeni legure aluminijuma se dijele na:

- aluminijumske legure za livenje,
- aluminijumske legure za deformaciju,
- aluminijumske legure za zavarivanje.

Livačke legure odlikuje dobra livkost, dobro popunjavanje šupljine kalupa i minimalna pojava pukotina pri livenju. Najbolje se liju legure koje kristališu na konstantnoj temperaturi (čisti metali, eutektičke legure).



Slika 5. *Klasifikacija aluminijumskih legura*

Legure za deformaciju ili plastične legure su povoljne za plastično oblikovanje valjanjem, kovanjem, dubokim izvlačenjem i drugim postupcima. Kod plastičnih legura sadržaj legirajućih elemenata kreće se od 0,5 do 5%, dok kod livačkih procenat legirajućih elemenata je veći od 5%.

Ono što razlikuje plastične od livačkih legura je granica zasićenja čvrstog rastvora na eutektičkoj temperaturi. Prisustvo eutektikuma naglo smanjuje plastičnost, pa je plastičnu preradu teže izvesti.

3.3. Bakar i njegove legure

Bakar je crveni, sjajni metal, rastezljiv, sa velikom električnom i toplotnom provodljivošću. On i njegovi spojevi su nemagnetični i nema alotropskih modifikacija. Na vazduhu se pokriva slojem baznih soli (hidroksikarbonata, hidroksisulfata, hidroksihlorida), koje ga štite od dalje korozije. Otapa se u kiselinama i amonijaku. Tačka topljenja bakra je 1084,62 °C, temperatura ključanja 2562 °C, a gustina $8,96 \cdot 10^3 \text{ kg/m}^3$.

Bakar se primjenjuje zbog slijedećih osobina:

- velike električne provodljivosti (odmah iza srebra)
- dobre toplotne provodljivosti
- velike otpornosti prema koroziji
- stvaranja mesinga (legura sa cinkom)
- stvaranja bronzе (legura sa kalajem)
- visoke vrijednosti otpada (recikliranje)

Bakar i njegove legure dobro se liju, lako obrađuju na toplo i hladno (proizvode se limovi, trake, cijevi, šipke, profili, žice i razni odlivci). Podjela bakra i njegovih legura radi se obično prema hemijskom sastavu, a jedna od podjela može biti:

1. Tehnički bakar, mora sadržati minimum 99,5% Cu. Vrste su: katodni sa 99,9% Cu, niskoprovodljivi elektrolitički bakar, visokoprovodljivi dezoksidirani bakar, visokoprovodljivi bakar bez kiseonika.
2. Bakar sa manjim dodacima, mora sadržati >98% Cu, a kvalitet poboljšavaju dodaci drugih elemenata (0,1-2%): Ag, Cd, Te, Be, Si, Sn, Ni, Mg. Među tim legurama postoji još podjela prema

karakteristikama i specijalnim namjenama na: Ag-bakar (do 0,1% Ag), Cd-bakar (0,1-1% Cd), Cr-bakar, Te-bakar, Be-bakar...

3. Mesinzi, legure Cu-Zn (najčešće primjenjivane legure). Mesinzi se dijele na čiste mesinge i mesinge sa dodacima. Čisti mesinzi su: α mesing sa do 36% Zn, α - β mesing sa do 45% Zn i β mesing sa do 50% Zn. Iznad 50% Zn javlja se krta γ faza, tako da su takvi mesinzi neupotrebljivi. Ako mesing sadrži $> 72\%$ Cu, naziva se *tombak*; crveni sa 90% Cu i 10% Zn, te zeleni sa 85% Cu i 15% Zn. Mesinzi sa više od 85% Cu su otporni prema koroziji. Mesinzi sa dodacima sadrže najčešće: Pb, Sn, Al, Fe, Mn, koji im daju određene karakteristike.
4. Kalajna bronza, obično sadrži 4-10% Sn (bolja mehanička svojstva od mesinga). Valjačka bronza sadrži do 6% Sn, fosforna do 9% Sn (ne sadrži fosfor, nego se on samo primjenjuje kao dezoksidaciono sredstvo), bronza za livenje sa cinkom i olovom, bronza za zvona sa 20% Sn i stakleni metal – speculum sa 30-40% Sn.
5. Aluminijska bronza, ustvari ne sadrži kalaj, ali se naziva bronzom zbog lijepe bronzane boje. Primjenjuje se u bižuteriji, za novac, limove, cijevi.
6. Legure bakra i nikla, *kunial* (sa Al), *ambrac* (sa Zn), *novo srebro* (Cu-Ni-Zn). U elektrotehnici se za trake i žice primjenjuje *cunife* (60% Cu, 20% Ni, 20% Fe) i *cunico* (50% Cu, 21% Ni i 29% Co).
7. Legure bakra i silicijuma, nazivaju se i *silicijumove bronz*e, a primjenjuju se u hemijskoj industriji.
8. Legure bakra i mangana, sa 10-25% Mn, čvrste su i tvrde.

3.4. Olovo i njegove osobine

Najstariji nalaz o primjeni olova je figurica iz 3800. godine p.n.e.. Pošto se olovo ubraja u praistorijske metale, i njegovi rudnici su jako stari. Tako su španski rudnik Rio Tinto eksploitalisali Feničani prije 4000 godina. Zatim Rimljani su eksploitalisali Srebrenicu i Zletovo, ali vjerovatno zbog srebra, a ne olova.

Olovo je sivo bijeli metal, loš provodnik toplote i elektriciteta, tačke topljenja $327\text{ }^{\circ}\text{C}$, temperature ključanja $1749\text{ }^{\circ}\text{C}$ i gustine $11,34 \cdot 10^3\text{ kg/m}^3$. Otapa ga nitratna kiselina, dok hloridna i sulfatna kiselina stvaraju na njegovoj površini olovni hlorid ili sulfat, koji ga štite od daljnjeg uticaja kiselina.

Zbog odličnih antifrikcioničkih osobina, otpornosti prema koroziji, otpornosti prema sulfatnoj kiselini i sumpornim spojevima, zbog velike gustine, niske cijene, visoke sposobnosti obnavljanja, otpornosti na prodor X-zraka, primjenjuje se u elektrotehnici, hemijskoj, avionskoj i automobilskoj industriji. Kao tetraetil olovo dodaje se benzinu.

3.5. Zink i njegove osobine

Naziv potiče od persijske riječi „seng“, a znači kamen ili metal. 1500. godina p.n.e. cink se dobijao u Kini i Indiji, a u Europi se počinje, u malim količinama, dobijati od 15-og vijeka. Pronalaskom destilacije, 1742. godine, počinje proizvodnja na veliko. Uvođenjem flotacije početkom dvadesetog vijeka dolazi do naglog razvitka, a od 1913. počinje i njegovo dobijanje elektrolizom. Rimljani se proizvodili bronzu, ali cink nisu poznavali.

Cink je sivo bijeli metal, tačke topljenja $419,53\text{ }^{\circ}\text{C}$, ključanja $907\text{ }^{\circ}\text{C}$ i gustine $7,14 \cdot 10^3\text{ kg/m}^3$. Na vlažnom vazduhu i u medijima koji sadrže CO_2 ili kiseonik, stvara se zaštitni sloj $\text{ZnO} \cdot 3\text{Zn(OH)}_2$.

3.6. Zlato i srebro i njihove osobine

Metali su u starim vremenima povezivani prema boji (i 7 dana) sa nebeskim tijelima: Au – Sunce, Ag – Mjesec, Fe – Mars, Hg – Merkur, Sn – Jupiter, Cu – Venera i Pb – Saturn.

Zlato i srebro obično dolaze zajedno u rudama i nusproduktima prerade olovnih i bakarnih sulfidnih ruda.

Prvi zapisi o zlatu nađeni su na hijeroglifima iz oko 4000 godina p.n.e., ali se vjerovatno primjenjivalo i ranije.

Gotovo čisto zlato dobijali su Egipćani dugim zagrijavanjem komada zlata sa kamenom soli na oko $1000\text{ }^{\circ}\text{C}$. Već su Egipćani pokušavali od svega napraviti zlato, što se inače pripisuje alhemičarima.

Osvajači poslije Kolumba otkrili su, u želji za proizvodnjom što više zlata, amalgamaciju (ima naznaka da su je već primjenjivali i Rimljani). Amalgamacija je bila najvažniji postupak dobijanja zlata do kraja 19. vijeka.

Zlato se primjenjuje za nakit, različite ukrase, novac, djelove nekih uređaja u medicini, elektrotehnici, pri bojenju, za uređaje u hemijskoj industriji. Čisto zlato primjenjuje se (zbog mekoće) ograničeno, na primjer za pozlate – listići debljine $1 \cdot 10^{-4}$ m. Zato se obično legira sa bakrom i srebrom. Spojevi su mu toplotno nestabilni, pa se pri zagrijavanju raspadaju, a ostaje meko zlato. Zlato apsorbira živu i nastaje legura sa do 40% Au. Kvalitet mu se određuje karatnom skalom - maseni udio čistog zlata na 24 dijela ukupnog metala.

Zlato je meko, tačka topljenja je $1064,18$ °C, ključanja 2856 °C, a gustina $19,3 \cdot 10^3$ kg/m³. Žuto je, ali se boja mijenja zavisno od zrna, te je kod većih crno, crveno. Čisto mehanički neobrađeno zlato je bijelo. Najkovkiji i najduktilniji je metal, pa se rade folije od $1 \cdot 10^{-5}$ m debljine. Najpasivniji je element koji se rastapa u zlatorastopu (HCl:HNO₃ = 3:1).



Slika 6. Zlato

Srebro se spominje već u Knjizi postanka, a njegovo razdvajanje (separacija) od olova poznata je bila prije 6000 godina u Egiptu. Srebro se topi na $961,78$ °C, tačka ključanja mu je na 2162 °C, a gustina $10,5 \cdot 10^3$ kg/m³. Srebro je najbolji provodnik toplote i elektriciteta. Služi za izradu pribora za jelo, nakita i novca. 1/20 srebra troši se pri izradi fotografskih materijala. Njegove legure služe za električne kontakte, zatim u zubarstvu i farmaciji. Najpoznatija legura je Ag-Cu – sterling (92,5% Ag i ostalo Cu). Legura za zubne plombe sadrži 60-70% Ag, 18-25% Sn, 2-4% Cu, 0,5-2% Zn, a amalgamira se sa različitim količinama žive. Bar u 14 jezika srebro je naziv i za novac.

Srebra ima 10^{-8} % (maseni postotak), a zlata 1/10 od te količine.

Zlato se nalazi uglavnom u samorodnom obliku (sadrži 1-40% Ag, kao i Cu i Fe). Elektrum je prirodna legura, davno poznata, sa 15 do 35% Ag. Zlato se inače legira sa mnogo metala, radi povećanja tvrdoće ili dobijanja egzotičnih boja. Ipak, najčešće se legira sa do 10% srebra.

Nalazimo ga kao primarne naslage gorsko zlato (zlatne žile u kvarcu), te sekundarne naslage - aluvijalno zlato (pjeskovi). U Australiji je nađen grumen od 270 kg.

U prirodi se pojavljuje u spojevima samo sa telurom i selenom.

U 1m^3 morske vode ima ga $0,4-0,8 \cdot 10^{-6}$ kg. Nalazišta su u JAR, Australiji, Kanadi, SAD i bivšem SSSR.

Srebro obično dolazi kao pratilac sulfidnih olovnih i bakarnih ruda. Nešto malo ima ga u elementarnom obliku, a dobija se i iz rude argentinita, Ag_2S .

Čisto srebro, kao i čisto zlato, premekano je za izradu nakita, pa ga je potrebno legirati. Najbolje se legira sa bakrom što mu daje dobru žilavost bez gubljenja blještavog sjaja koji je karakterističan za srebro.

4. POSTOJEĆE STANJE I MOGUĆNOSTI RAZVOJA PROIZVODNJE ŽELJEZNIH I OBOJENIH METALA

Nema drugog materijala koji je čovjeku u prošlosti donio tako veliki progres kao što su to učinili gvožđe i čelik. To su materijali koji imaju veliku primjenu i u naše vrijeme, a sasvim je sigurno da su to materijali i budućnosti.

Mali je broj ljudi koji su u rukama imali čisto željezo. Čisto željezo je hemijski element sa rednim brojem 26, srebrno – bijeli metal, sa temperaturom topljenja od 1805 K i temperaturom ključanja od 3135 K.

Željezo je metal koji se dobro miješa sa drugim metalima i obrazuje legure. Najrasprostranjenije legure željeza su sa ugljenikom. Sa ugljenikom obrazuje čitav niz čelika i gvožđa i na tržište dolazi u mnogo oblika. Čisto željezo se javlja u dvije alotropske modifikacije – alfa i gama.

Proizvodi ljudske genijalnosti, uključujući industrijsku kreaciju poput svestranog metala - *aluminijuma*, imaju vitalnu ulogu za uspješno rješavanje izazova u razvoju proizvodnje.

Mnogobrojni su primjeri upotrebe aluminijuma, njegovih legura i spojeva. Velike količine aluminijuma koriste se za izradu industrijske ambalaže u obliku folija, zatvarača, spremnika hrane i biljnih proizvoda, kao i za izradu kuhinjskog pribora. Velika mu je primjena u građevinarstvu i u elektrotehnici. Velike količine legiranog aluminijuma visokih mehaničkih svojstava se koriste u mašinogradnji i industriji transportnih sredstava, od automobila, brodova do vazduhoplova, željezničkog prevoza, do astronautike itd. Za izradu vazduhoplova aluminijum je danas nezamjenjiv materijal, posebno nakon usvajanja novih tehnika zavarivanja i spajanja aluminijumskih djelova. Osim najvažnijih navedenih, stotine današnjih proizvoda sadrže aluminijumske djelove u svojoj građi.

4.1. Dobijanje gvožđa

Najrasprostranjeniji proces dobijanja sirovog gvožđa je visokopećni proces koji od svog nastanka nije trpio neke veće suštinske promjene (osim inovacija u pogledu u smislu povećanja ekonomičnosti i poboljšanja kvaliteta). Proces se u suštini zasniva na redukciji željeznih oksida putem C i CO (direktna i indirektna redukcija), koji potiču iz goriva. Kao gorivo se obično koristi koks zbog svojih mehaničkih i fizičko-hemijskih svojstava.

Osnovni zadatak koksa je da svojim sagorijevanjem obezbijedi dovoljnu količinu reducenta (C i CO) i dovoljnu količinu toplote potrebne za reakcije redukcije i topljenje samog materijala.

Osnovna gruba šema (put) do formiranja sirovog gvožđa je



Sušтина je u tome da se izvrši redukcija Fe – oksida do čistog Fe, a zatim da se izvrši njegovo naugljeničenje (C) i legiranje sa ostalim primjesama.

Osim rude i koksa kao ulazna komponenta koristi se i topitelj čija je uloga da formira trosku. Za sagorijevanje goriva neophodno je dovoditi vazduh koji se u cilju racionalizacije predgrijava u kauperima. Kao izlazne komponente dobijaju se:

- tečno sirovo gvožđe koje može biti bijelo i sivo. Razlika je u boji preloma čvrstog komada. Kod sivog gvožđa imamo povećan sadržaj silicijuma što izaziva izdvajanje ugljenika u obliku grafita koji daje sivu boju preloma. Nasuprot tome kod bijelog gvožđa imamo znatno manje silicijuma, pa se ugljenik izdvaja u obliku karbida koji daje bijelu boju preloma.
- troska – osobine i sastav visokopećne troske u najvećoj mjeri određuju tok samog procesa.
- visokopećni gas – s obzirom da se u visokopećnom procesu dobijaju ogromne količine izlaznih gasova koji sa sobom nose znatnu količinu toplote oni se koriste u kauperima za predgrijavanje vazduha potrebnog za sagorijevanje.

4.2. Procesi proizvodnje čelika

Proizvodnja čelika zavisi isključivo od njihove namjene. Od namjene čelika zavise i proizvodni procesi kojim se isti mogu dobiti i to:

- masovni čelici - osnova tečno gvožđe - pneumatski procesi;
- specijalni čelici - osnova „staro željezo“ - elektroindukcioni procesi.

Osnovne sirovine za proizvodnju čelika su: bijelo gvožđe, staro željezo i metalni dodaci.

Tehnološki procesi u proizvodnji čelika su:

- Besemerov postupak (visok sadržaj silicijuma) - kiseli, napušten
- Tomasov postupak (visok sadržaj fosfora) - bazni
- Martenov postupak (visok sadržaj sumpora)
- LD postupak (pokriva široko područje sadržaja fosfora i sumpora)

Livenje čelika za preradu

Ako se čelik posle prerađuje postupkom gnječanja (valjanje, kovanje ili dr.) livenje se vrši u čelične kalupe koji se nazivaju *kokile*, a odlivak *ingot*.

Čelik koji se lije u gotov proizvod naziva se *čelični liv*.

Kokile mogu biti kvadratnog, pravougaonog i poligonalnog oblika. *Kvadratni ingot* je težine do 10 t. - koristi se za preradu valjanjem.

Pravougaoni odlivak - *brama* je težine do 30 t i koristi se za preradu valjanjem limova.

Odlivak poligonalnog presjeka se naziva *poligonalni ingot* i težine je do 300 tona. Koristi se za dalju preradu kovanjem.

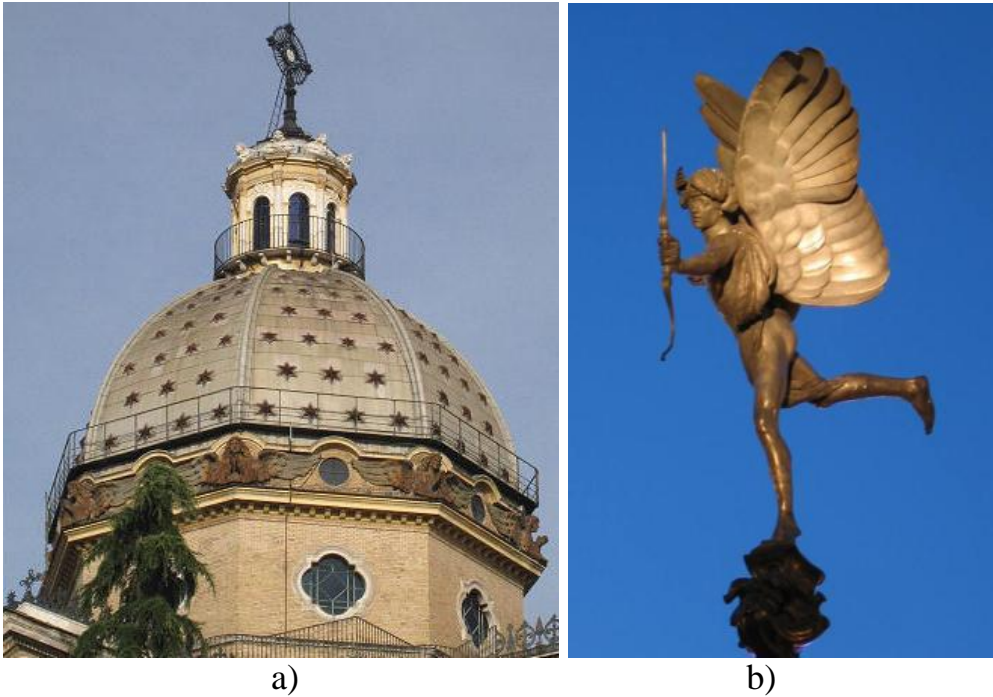
Livenja čelika u kokile može biti sa gornje (preko 3000 kg) i donje strane.

4.3. Proizvodnja aluminijuma

Aluminijum je „mladi“ materijal te je u nešto više od jednog vijeka od njegove prve komercijalne proizvodnje, postao drugi najviše upotrebljavani metal u svijetu, nakon čelika. Aluminijumske legure su kao konstrukcioni materijal čest izbor za vodeće dizajnere, arhitekte i inženjere, koji su svi u potrazi za materijalom koji objedinjuje funkcionalnost i isplativost.

Jedan od primjera dugoročne trajnosti aluminijuma je aluminijumski lim na fasadi kupole crkve San Gioacchino u Rimu koji je postavljen 1887. godine, a još uvijek je u odličnom stanju uz minimalno održavanje (slika 7a).

Takođe, statua eng. „*Anteros*“ (pogrešnom često zvana eng. „*The Angel of Christian Charity*“ – Anđeo hrišćanske ljubavi ili eng. „*Eros*“) u Piccadilly Circus-u u Londonu, izlivena je 1893. godine i jedan je od prvih kipova izlivenih iz aluminijuma (slika 7b).



Slika 7. *Primjeri dugoročne trajnosti aluminijuma*

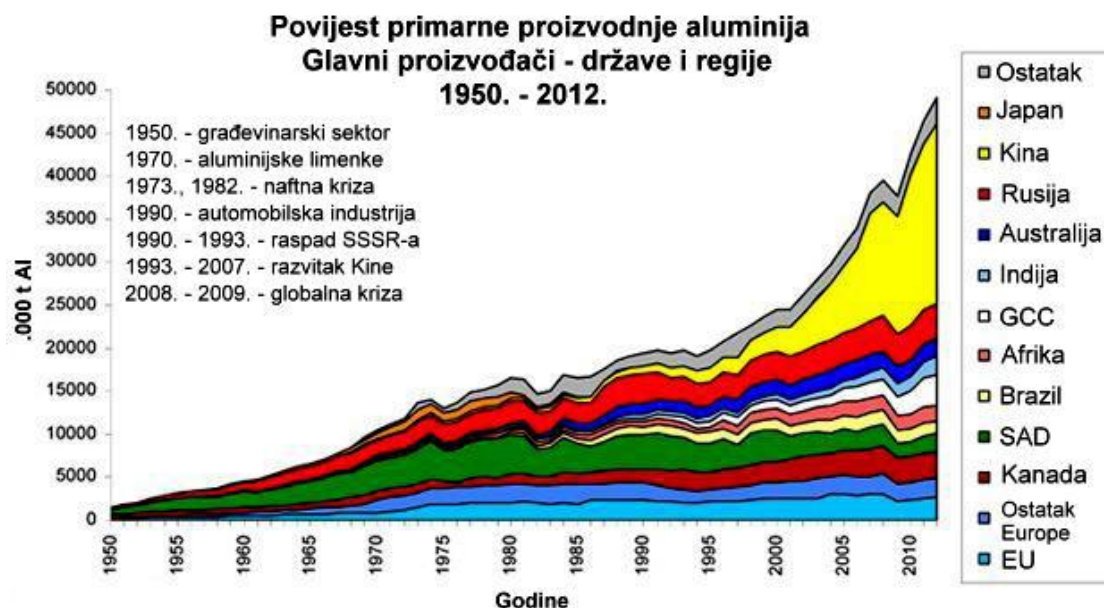
Proces dobijanja aluminijuma vrši se tako da se prvo iz aluminijumske rude, najčešće boksita, dobija čista glinica. 1887. godine Carl Josef Bayer je patentirao mokri postupak dobijanja glinice iz boksita pomoću NaOH. Uz određene modifikacije taj postupak je i danas najvažniji postupak za dobijanje glinice.

Da bi se došlo do čiste glinice, boksit se najprije izlužuje sa rastvorom NaOH pri visokim temperaturama i pritiscima, pri čemu aluminijum prelazi u rastvor u obliku aluminata (NaAlO_2), a zatim se iz aluminatnog rastvora taloži čisti $\text{Al}(\text{OH})_3$. Dobijeni $\text{Al}(\text{OH})_3$ se kalcinira da bi se odstranila voda i dobio konačni produkt *glinica* Al_2O_3 .

Neizreagovane nečistoće iz boksita odstranjuju se u obliku ostatka koji se naziva *crveni mulj*. Dobijena čista glinica odlazi tada na elektrolizu u rastopljenom kriolitu Na_3AlF_6 .

Elektroliza se vrši uz ugljenične elektrode. Takva vrsta elektrolize naziva se *elektroliza rastopa*, *rastopna elektroliza* ili *elektroliza u rastopljenom stanju* i može se reći da je to danas jedini način dobijanja aluminijuma, iako se stalno ispituju i nastoje uvesti i druge metode.

Potražnja za aluminijumskim proizvodima povećava se iz godine u godinu što se može vidjeti sa slike 8.



Izvor: EAA, AA, JAA, ABAL, GTA, Metallstatistik

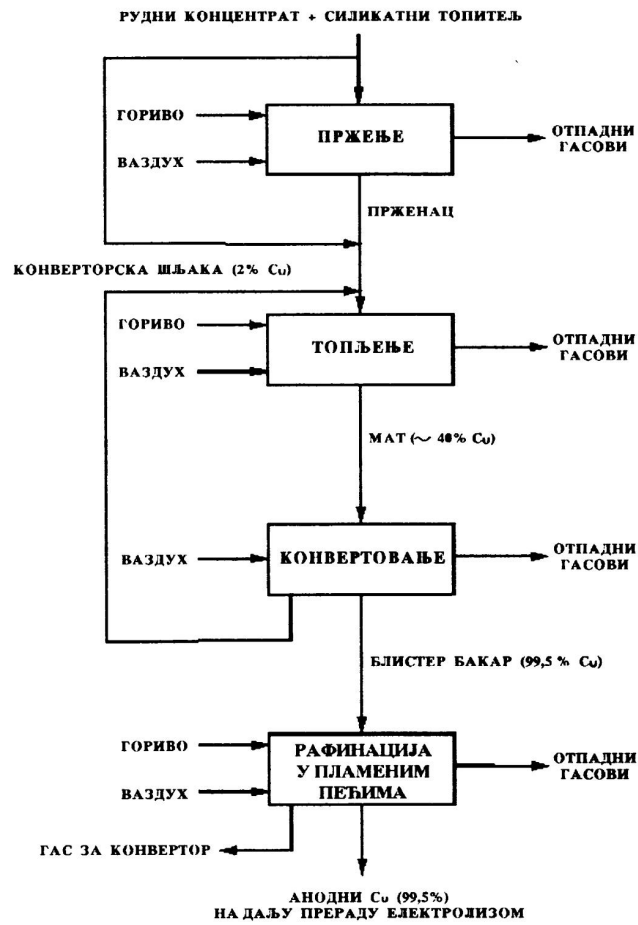
Slika 8. Proizvodnja primarnog aluminijuma

4.4. Proizvodnja bakra

Bakar spada u grupu metala sa veoma širokom primjenom (provodnici, legure, hemikalije,..). Cijena bakra je uvijek visoka, a trenutno je oko 6.560\$/t (13.12.14.; LME).

Čile, Peru i SAD imaju najveće rezerve bakarne rude (Čile 1/3 svjetskih zaliha) i proizvode najviše bakra.

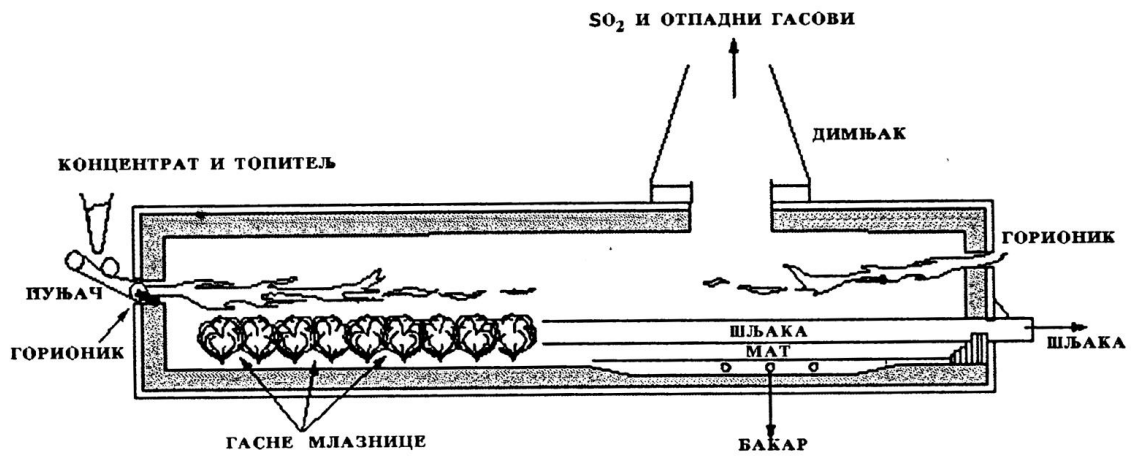
Primarna prerada bakra odvija se u četiri faze i to: I. faza – prženje, II. faza – topljenje, III. faza – konvertovanje i IV. faza – rafinacija u plamenim pećima. Elektrolitička rafinacija bakra i njegovo pretapanje predstavlja V. fazu u procesu njegovog dobijanja. Šematski prikaz primarne prerade bakra od koncentrata do dobijanja anodnog bakra (I-IV. faza) dat je na slici 9.



Slika 9. Primarna prerada bakra od koncentrata do dobijanja anodnog bakra (I-IV. faza)

Postoje savremeniji pristupi proizvodnje bakra (npr. kontinualni Noranda proces), koji je daleko povoljniji u pogledu zaštite životne sredine (većina faza odvija se u istom metalurškom reaktoru), ali je nešto niže iskorišćenje bakra iz rude.

Na slici 10 prikazana je šema Noranda reaktora u kome se odvija proces prerade bakarnog koncentrata. Uvodi se koncentrat bakra i topitelj, a izvode šljaka, blister-bakar i gasoviti produkti (kroz dimnjak).



Slika 10. *Noranda reaktor za preradu bakarnog koncentrata*

5. PRIPREMA RUDE I KONCENTRATA

5.1. Rude željeza

Ruda je svaki mineral koji u sebi ima dovoljno korisne komponente (metala) da bi njegova eksploatacija bila ekonomična i radna. Glavna svojstva na osnovu kojih se vrši kvalitativna ocjena rude su:

- sadržaj željeza;
- sadržaj štetnih primjesa;
- reduktivnost rude;
- sastav rudne jalovine.

Od željeznih ruda najčešće se koriste:

a) Oksidne rude željeza se na osnovu svog hemijskog sastava dijele na: magnetitne, hematitne i limonitne.

Magnetit, Fe_3O_4 je dobio naziv po svojim magnetnim osobinama. Ova ruda po pravilu sadrži visoki procenat željeza, 50 – 60% željeza, a čist mineral 72,36%. Veoma je kompaktna i teško se redukuje u visokoj peći.

Hematit, Fe_2O_3 je dobio naziv što je ruda u nekim slučajevima crvena kao krv. Hematitna ruda sadrži 50 – 65% željeza i one su veoma čiste. Ovo predstavlja osnovnu rudu za dobijanje željeza.

Limonitna ruda sadrži do 50% željeza. Ova ruda je porozna i lako se redukuje u visokoj peći, ali često sadrži štetne primjese: sumpor, fosfor i arsen u većim količinama.

b) Karbonatne rude željeza sadrže željezo u obliku karbonata – minerala siderita FeCO_3 koji maksimalno može da sadrži 48,2% željeza. Rijetko se u prirodi nalazi u čistom stanju, pa ruda sadrži 27 – 42% željeza.

c) Silikatne rude željeza obično su u obliku minerala šamozita. Ove rude sadrže 27 – 38% željeza, ali često sadrže i veće količine fosfora. Vrlo teško se redukuju i prethodno moraju da se pripreme za redukciju.

d) Sulfidi željeza ne mogu direktno da se koriste za dobijanje gvožđa već samo posle izdvajanja sumpora. Pirit, FeS_2 je polazna sirovina za dobijanje sumpor-dioksida koji se koristi u procesu dobijanja sumporne kiseline. Posle oksidacionog prženja pirita ostatak može da posluži kao polazna sirovina za dobijanje željeza.

S obzirom na sadržaj željeza u rudi razlikujemo:

- siromašne rude željeza, koje sadrže manje od 30%,

- srednje bogate, sadrže 30 – 45% i
- bogate rude željeza, sadrže više od 45% željeza.

Međutim, za ocjenu vrijednosti ruda željeza nije dovoljno znati samo sadržaj željeza već isto tako treba znati: kolika je potrošnja koksa, koji su minerali jalovine, teškoće pri redukciji i topljenju, sadržaj štetnih primjesa, zatim, od rude se zahtijeva da bude ujednačenog kvaliteta, da su niski troškovi rudarske eksploatacije.

5.1.1. Priprema rude za topljenje

Rude željeza se rijetko u prirodi nalaze u čistom stanju i pogodne za direktno tretiranje u visoku peć. Rude željeza sadrže brojne primjese, kvarc, glinu i razne silikate, fosfate i sulfide, zatim jedinjenja olova, cinka, antimona i neka organska jedinjenja. Samo neke od primjesa su korisne komponente rude, a najveći broj su štetne komponente.

U proizvodnji gvožđa koriste se rude koje sadrže 20 – 65% željeza. Ustanovile su se prednosti ako se ruda prije tretiranja u visoku peć priprema, a ta priprema danas obuhvata brojne operacije kao što su:

- mehanička priprema,
- obogaćivanje,
- sušenje,
- prženje i
- ukрупnjavanje (aglomeracija).

Sa pripremom rude željeza troškovi se povećavaju, ali se povećava i ekonomičnost rada visoke peći tako da se povećava sveukupna ekonomičnost dobijanja gvožđa, jer se posle pripreme rude utroši manje koksa i topitelja, proizvodnost visoke peći je veća, rad visoke peći je ravnomjerniji i proizvod visoke peći je kvalitetniji, a pored toga se povećavaju i rudne rezerve.

5.1.1.1. Mehanička priprema

U visokoj peći se odvijaju heterogene hemijske reakcije, tj. reakcije između čvrste i gasovite faze i zbog toga je veoma važno imati odgovarajuću reakcionu površinu čvrste faze. Sa povećanjem površina čvrste faze povećava se brzina reakcije. Usitnjavanjem dobija se određena zrnovitost za

rad u visokoj peći i sa klasiranjem dobijaju se više frakcija koje se zasebno ubacuju u visoku peć, što osigurava optimalne uslove rada visoke peći.

Sa rudnika ruda najčešće dolazi sa granulacijom koja se kreće od 1,5 – 300 mm, zavisno od metoda eksploatacije i vrste rude. Usitnjavanje se vrši u nekoliko stepena da bi se dobila odgovarajuća granulacija, a isto tako svaki stepen usitnjavanja je praćen operacijom klasiranja.

Drobljenje se vrši u čeljusnim drobilicama, konusnim drobilicama, drobilicama sa valjcima, a mljevenje u mlinovima sa kuglama. Prosijavanje se vrši na sitima i raznim rešetkama, a klasiranje najčešće u ciklonima.

5.1.1.2. Obogaćivanje, sušenje, prženje

Obogaćivanje. Osnovni cilj obogaćivanja rude željeza jeste da se poveća sadržaj korisnih komponenata, a smanji sadržaj jalovih komponenata, zatim da se uklone štetne i nepoželjne primjese i time da se poveća kvalitet rude. Rude željeza mogu da se obogate u osnovi na više različitih načina:

- separacija rude mokrim postupkom, i
- elektromagnentna separacija.

Sušenje. Sušenje ruda željeza ima za cilj da se ukloni suvišna vlaga. Može se reći da se ruda pri svom spuštanju kroz visoku peć počinje da se suši na 373 K, odnosno već u gornjem dijelu trupa. Potrebna toplota za isparavanje vode dobija se na račun toplote izlaznog visokopećnog gasa, što znači da proces sušenja u visokoj peći ne traži dodatnu tolotu, tj. povećan utrošak goriva.

Prženje rude. Prženje ima za cilj da se ukloni hidratna vlaga i drugi isparljivi sastojci rude i da se ruda prevede u pogodniji hemijski oblik za proces redukcije i topljenja. Pri prženju ruda se zagrijava do oko 550 K ispod temperature topljenja, a potrebna toplota se dobija sagorijevanjem jeftinog čvrstog ili gasovitog goriva. Najprije se pri zagrijavanju oslobađa higroskopna, a zatim hidratna voda, i na kraju ugljendioksid kada se prži ruda koja sadrži karbonate. Pri prženju rude sagori i veći dio sumpora (60 – 70%) koji u obliku gasova izlazi iz sistema zajedno sa ostalim dimnim gasovima.

U osnovi rude železa se prže na dva različita načina: oksidaciono i redukciono prženje, zavisno od atmosfere u kojoj se prženje izvodi. Redukciono prženje često nazivamo i magnetizirajuće prženje, jer se pri tome minerali željeza prevode u oblik koji je magnetičan i moguće je da se koristi magnetna koncentracija za obogaćivanje.

Pri oksidacionom prženju postiže se udaljavanje svih onih djelova rude koje daju isparljive komponente pri prženju. Na taj način se prži limonit, siderit.

Odstranjivanje sumpora, tj. stepen desulfurizacije pri prženju, zavisi od temperature i granulacije rude. Visoki stepen desulfurizacije se postiže na temperaturi od oko 1150 K.

Redukciono prženje se izvodi kod ruda željeza samo u cilju da bi se one magnetnom metodom koncentrisale. Redukciono se prže limonitne, hematitne, sideritne rude, a moguće i pirit.

5.1.1.3. Aglomeracija rude

Osnovni cilj aglomeracije jeste da se sitna ruda i prašina slijepe u krupnije komade i tako osposobe za topljenje.

Pri otkopavanju i rudarskoj eksploataciji rude željeza pored komadaste rude uvijek se dobija i izvjesna količina sitneži koja isto tako treba da se preradi u visoku peć. Povećan sadržaj sinteži u peći je vrlo štetan i zato nije dozvoljeno da sadržaj sitneži u šarži bude više od 10% i zbog toga se sitna ruda mora ukрупnjavati, tj. aglomerisati. Rude željeza se aglomerišu na tri načina:

- sinterovanjem,
- briketiranjem, i
- peletizacijom.

Sinterovanje i briketiranje se koristi za prirodne rude i koncentrate, a peletizacijom se ukрупnjavaju veoma sitne čestice rude, tj. razne prašine. Pri izboru metode za aglomerisanje treba imati u vidu osobine materijala koji se aglomeriše, jer se pored rude dodaju i prašina, topitelji, kovarina i dr. Ako se prašinasta ruda u visokoj peći zamijeni aglomeratom, tada stub šarže postaje porozniji, gasovi se ravnomjernije raspoređuju kroz šaržu peći, dodirna površina između reduktivnih gasova i oksida željeza postaje veća čime se povećava stepen redukcije. Pri korišćenju aglomerata smanjuje se i utrošak goriva, rad peći se intenzivira i povećava se njena proizvodnost.

5.1.2. Topitelji

Osnovna uloga topitelja u procesu proizvodnje kako sirovog gvožđa, tako i čelika, je da formira trosku odgovarajućeg sastava i osobina. U komponentama koje se koriste kao šarža imamo različite sastojke i neki od njih imaju veoma visoku temperaturu topljenja. Da bi napravili uštedu u gorivu i skratili vrijeme samog procesa te teško topive supstance se moraju prevesti u lakše topive i tu topitelj igra glavnu ulogu. Po svom hemijskom sastavu i osobinama topitelji mogu biti:

- bazni, koji u sebi pretežno sadrže bazne okside CaO i MgO. Od ovih topitelja najpoznatiji su karbonati CaCO_3 i MgCO_3 ;
- kiseli, u kojima preovladava SiO_2 kao osnovna komponenta;
- neutralni topitelji;
- Amfoterni (Al_2O_3) koji se ponaša različito zavisno od toga da li se nalazi u kiseloj ili baznoj sredini.

Kakav ćemo topitelj koristiti zavisi od kvaliteta rude i od hemijskog sastava traženog proizvoda. Pri korišćenju teško reduktivnih i teškotopivih ruda potrebna je veća količina troske, a samim tim i veća količina/potrošnja topitelja.

5.1.3. Podjela i sastav goriva

Goriva su organske sagorljive supstance koje se upotrebljavaju isključivo ili pretežno za proizvodnju upotrebljive toplote. Od goriva se zahtijeva:

- produkti sagorijevanja moraju da budu gasoviti i bezvrijedni,
- u prirodi moraju da postoje znatne rezerve ovih goriva, i
- sagorijevanje goriva mora da bude racionalno i ekonomično.

Podjela goriva

Goriva mogu da se podijele u tri prirodne klase:

- čvrsta
- tečna, i
- gasovita goriva.

Iz prirodnih goriva možemo da dobijemo i sintetička (vještačka) goriva, tj. tehnološka goriva. Ranije se u metalurškim procesima koristio ugalj direktno, a danas se on uglavnom koristi kao sintetičko gorivo u obliku koksa ili u obliku gasa (koksno, generatorskog), pa čak i u obliku električne struje.

Sastav goriva

Vrijednost nekog goriva se određuje po tome koju toplotnu vrijednost ima, tj. količinu toplote koju izdvaja sagorijevanjem jedinice mase ili zapremine goriva. Toplotna vrijednost zavisi od sadržaja ugljenika i vodonika i njihovih sagorljivih jedinjenja, zatim koji je sadržaj štetnih komponenata, na primjer sadržaj sumpora i koji je sadržaj inertnih komponenata.

Gotovo sva industrijska goriva, pored elementarnih sagorljivih komponenata sadrže u većoj ili manjoj mjeri i inertni materijal, tj. supstance koje ili ne mogu da gore, pošto su već oksidovane do najvećeg mogućeg stepena oksidacije (komponente pepela, ugljen-dioksid, voda), ili ne mogu da se oksiduju pod uslovima pod kojima se sagorijevanje izvodi, na primjer azot. Poželjan je nizak sadržaj inertnih materija u gorivima, zatim veoma nizak sadržaj štetnih komponenata, jer izdvojeni sumpor-dioksid zagađuje životnu sredinu i dovodi do korozije agregata u kojima se sagorijevanje odvija. Prednost tečnih goriva se ogleda i u tome što u istoj masi toplotna vrijednost je za oko 50% veća u odnosu na istu masu kod čvrstih goriva, a zatim, sumpor kao štetna komponenta se iz tečnih goriva može ekonomski opravdano izdvojiti, dok se danas to ne može postići kod čvrstih goriva.

Tehnološka čvrsta goriva

Goriva za metalurške procese treba da imaju određene osobine kako bi se dobio kvalitetan metal uz ekonomično korišćenje goriva. Prirodna čvrsta goriva su često nedovoljno kvalitetna da se koriste u metalurškim procesima i zbog toga se pribjegava njihovom oplemenjivanju, tj. dobijanje goriva višeg kvaliteta.

Mada se oksidi željeza mogu redukovati u metal pomoću različitih redukcionih sredstava, ugljenik je ipak još i danas najekonomičnije sredstvo, bilo da se koristi direktno ili indirektno. Ugljenik sa potrebnom reaktivnošću ranije se proizvodio karbonizacijom drveta (drveni ugalj), međutim, danas, kada su moderne visoke peći vrlo velike u obzir dolaze samo ugljevi dobijeni suvom destilacijom odgovarajućih vrsta kamenih ugljeva. Pri takvoj se karbonizaciji iz uglja oslobađaju pare i gasovi, a ostaje koks. Prema tome koks je čvrst, komadast i porozan ostatak karbonizacije specijalnih vrsta kamenih ugljeva.

Neke fizičke i hemijske karakteristike koksa mogu da se vide iz sledećeg pregleda:

- poželjan je niski sadržaj vode. Metalurški koks mora sadržati ispod 1,5% vode. Svaki dodatni sadržaj vode od 1% u visokim pećima povećava potrošnju toplote za 1,2%.
- Poželjan je niski sadržaj pepela. Svaki povećani sadržaj pepela od 1% povećava potrošnju toplote u visokim pećima za 2%. Maksimalni dozvoljeni sadržaj pepela iznosi 7,5%.

- Za metalurški koks za proizvodnju čelika sadržaj fosfora mora da bude ispod 0,012% za kiseli proces.
- Sadržaj sumpora u koksu za metalurgiju čelika treba da bude ispod 1%.

5.2. Priprema boksita za dobijanje aluminijuma

U zavisnosti od mineraloškog sastava boksita i njegovih fizičko – hemijskih svojstava, priprema boksita može biti različita. Priprema boksita uključuje obogaćivanje, usitnjavanje (drobljenje i mljevenje) sušenje, prženje i homogeniziranje.

Jedan od načina obogaćivanja boksita je pranje protočnom vodom u cilju otklanjanja finog mulja koji sadrži organske materije i glinu. Ovaj proces se vrši na mjestu dobijanja boksita.

U većini slučajeva, boksiti se na rudnicima ne obogaćuju već direktno idu na preradu. Nekad se vrši njihovo sušenje u cilju otklanjanja vlage, što je jako važno da se spriječi njegovo smrzavanje kod transporta u toku zime.

U pogonima glinice koji nijesu u neposrednoj blizini rudnika, formiraju se skladišta boksita, koja imaju za cilj da obezbijede rezerve za bezbjedan rad pogona glinice i da se njima izvrši homogenizacija ulaznog boksita. Najčešće su ova skladišta tipa beding, koja su u većini slučajeva otkrivena.

Homogenizovani boksit sa skladišta uvodi se u tehnološki proces njegove prerade. Prva operacija kojoj se podvrgava boksit je drobljenje. Boksit se drobi na drobilicama sa šipkama, a ovako izdrobljena sirovina transportuje se transportnim trakama do prihvatnog bunkera iz koga se vrši dodavanje boksita za sledeću operaciju, koja u ovom slučaju predstavlja drugi stepen usitnjavanja, tj. operaciju mljevenja. Izdrobljeni boksit se melje u cilindričnim mlinovima sa šipkama ili sa kuglama na mokro, tako da se u procesu mljevenja istovremeno priprema pulpa za narednu operaciju – luženje. Posle mljevenja pulpa se upućuje u klasifikatore gdje se odvajaju krupnije čestice koje nijesu dovoljno samljevene i iste se vraćaju ponovo u proces mljevenja. Samljeveni boksit u obliku pulpe, s obzirom da je mljevenje vršeno na mokro, upućuje se na luženje u cilju prevođenja korisne komponente – aluminijumoksida u rastvor.

Od više predloženih postupaka za dobijanje glinice iz boksita danas su praktičnu primjenu našli samo neki od njih. S obzirom da glinica ima amfoterni karakter, moguće je za njeno izvlačenje iz boksita koristiti kisele i bazne postupke.

U savremenoj industrijskoj proizvodnji glinice iz boksita poznati su sljedeći postupci:

- bazni,
- kiseli i
- elektrotermijski.

U industrijskoj proizvodnji najširu primjenu dobio je bazni postupak poznat kao Bajerov postupak, koji se sastoji u luženju boksita rastvorom NaOH i kasnijem izdvajanju izluženog oksida aluminijuma. Moguće je dobijanje glinice i po tzv. suvom postupku, koji se koristi za preradu boksita sa vidokim sadržajem SiO₂. Ovaj postupak se sastoji u termičkom tretiranju boksita sa sodom pri čemu se stvaraju aluminati u čvrstom stanju koji se kasnije lako rastvaraju u vodi.

Kod baznog postupka odstranjivanje primjesa sadržanih u boksitu Fe i Ti je dosta jednostavno, jer idu u neizluženi ostatak koji se naziva crveni mulj. Silicijum reaguje sa bazom i kod većeg sadržaja u rudi, javljaju se određene teškoće koje dovode do gubitka glinice, pa su iz tog razloga za ovaj postupak pogodnije sirovine koje imaju mali sadržaj silicijuma.

U sadašnje vrijeme se za proizvodnju glinice koristi uglavnom bazni Bajerov postupak i to iz sledećih razloga:

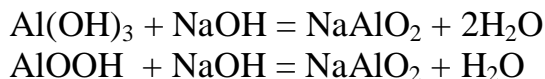
- potreba za potpunim čišćenjem glinice od primjesa željeza kod Bajerovog postupka se lako prevazilazi, jer je željezo pri ovim uslovima nerastvorno,
- aparatura treba da bude otporna na koroziju, što se kod baznog postupka lako izvodi zbog toga što su, za razliku od kiselina, alkalni rastvori, manje agresivni, i
- regeneracija kiseline je vezana sa velikim teškoćama, a samim tim i sa gubicima lužnog agensa, dok je kod baznog postupka regeneracija baze dosta jednostavna.

5.2.1. Luženje boksita

Proces luženja sastoji se u tretiranju samljevene pulpe rastvorom NaOH, na visokim temperaturama i pritiscima u autoklavu. Osnovne komponente koje su prisutne u boksitu u procesu luženja ponašaju se na sledeći način:

Oksid aluminijuma koji je sadržan u boksitu prisutan je u obliku minerala hidrargilita, bemita ili dijaspora. U procesu luženja ovi minerali sa

rastvorom NaOH reaguju na taj način što se aluminijum prevodi u rastvor u obliku natrijum-aluminata:



Oksid željeza koji je posle oksida aluminijuma najzastupljenija komponenta u boksitu, najčešće se nalazi u obliku hematita, u procesu luženja se ne rastvara sa rastvorom NaOH već u cjelosti ostaje u ostatku od luženja koji se naziva crveni mulj.

Silicijum-dioksid koji je u boksitu prisutan u obliku kvarca, opala i kaolinita, reaguje sa rastvorom NaOH različito, u zavisnosti od njegovog mineraloškog oblika.

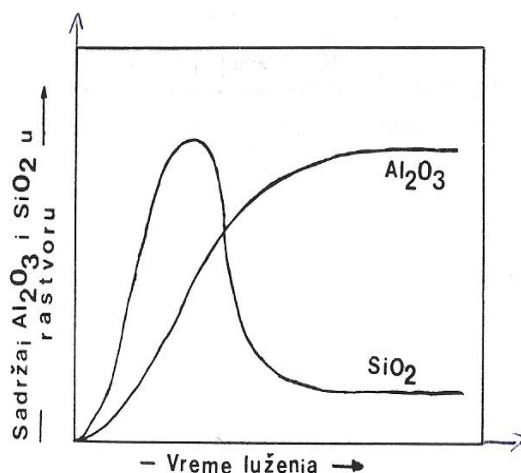
Teorijski svaki procenat SiO₂ sadržan u boksitu vezuje 8,5 kg Al₂O₃ i 6,65 kg Na₂O na tonu boksita koji se prerađuje. Zbog toga se u Bajerovom postupku prerađuju boksiti koji sadrže SiO₂ 5 – 8%. Tehnološki je moguća prerada i boksita sa većim sadržajem SiO₂, međutim, ekonomika prerade takvih boksita nije povoljna.

5.2.1.1. Uslovi luženja

Na proces luženja uslovi luženja pokazuju veliki uticaj tako da od njih uglavnom i zavisi stepen prevođenja glinice iz boksita u aluminatni rastvor. Najvažniji od tih uslova su sljedeći:

- 1) vrijeme luženja
- 2) koncentracija alkalnog rastvora
- 3) kaustični odnos alkalnog rastvora
- 4) temperatura luženja
- 5) prisustvo kreča
- 6) veličina zrna i drugo.

Vrijeme luženja bitno utiče na količinu glinice koja iz boksita prelazi u aluminatni rastvor. Koncentracija Al₂O₃ u rastvoru u početku luženja brzo raste, a zatim se asimptotski približava jednoj konstantnoj vrijednosti. (zavisnost prikazana na sledećoj slici). Sadržaj SiO₂ u rastvoru u početku brzo raste sa povećanjem vremena luženja boksita, dostiže maksimum posle čega ponovo brzo opada.



Slika 11. Uticaj vremena luženja na izluženje Al_2O_3 i SiO_2 iz boksita

Koncentracija alkalnog rastvora koji se primjenjuje za luženje boksita, ima bitan uticaj na proces luženja. Sa povećanjem koncentracije rastvora raste stepen izluženja glinice, a povećava se i koncentracija dobijenog aluminatnog rastvora.

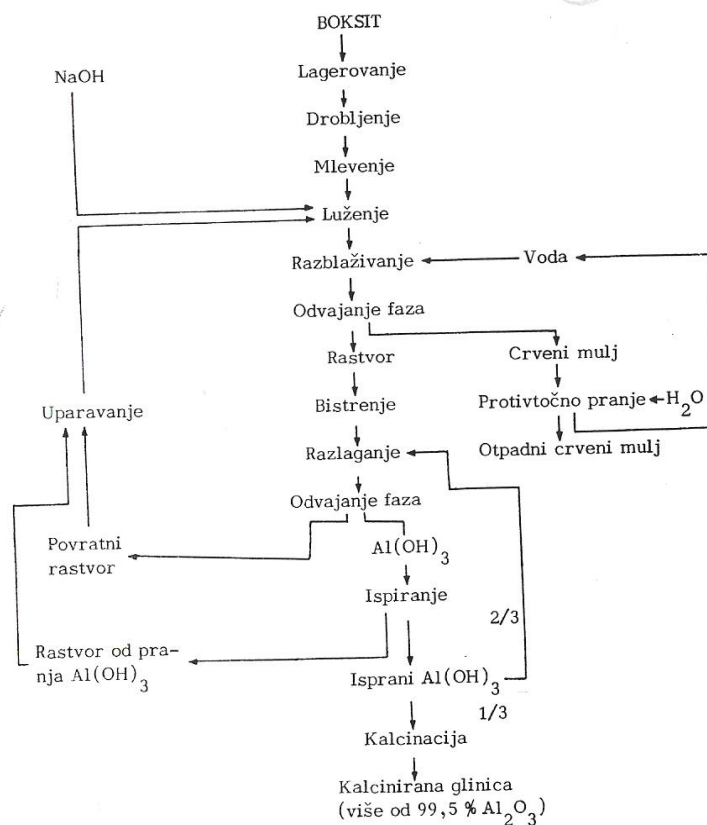
Kaustični odnos, odnosno molski odnos $\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$ u rastvoru povratnog alkalnog rastvora u zatvorenom Bajerovom ciklusu, ima bitan uticaj na brzinu luženja boksita. Brzina luženja raste sa povećanjem kaustičnog odnosa alkalnog rastvora i obrnuto, smanjuje se sa njegovim smanjenjem.

Temperatura luženja ima veliki uticaj na proces luženja boksita. Pri ostalim istim uslovima sa povećanjem temperature raste izluženje glinice iz boksita i skraćuje se vrijeme luženja. Drugim riječima, visok stepen izluženja može se postići pri vrlo kratkom vremenu luženja. Optimalna temperatura luženja boksita se za svaki boksit određuje eksperimentalno, tako da za hidrargilit iznosi 423 K, a za bemit i dijaspor do 523 K.

Prisustvo kreča u malim količinama (3 – 4%) u praksi je pokazalo da se kod luženja dijasporovog boksita povećava stepen izluženja glinice.

5.2.2. Bajerov postupak za dobijanje glinice

Bajerov postupak je osnovni postupak za dobijanje glinice u svijetu. Osnovni zahtjev koji se postavlja da ispuni boksit da bi se mogao ekonomski opravdano prerađivati po ovom postupku, je nizak sadržaj SiO_2 u granicama 5 – 8%. Osnovna tehnološka šema Bajerovog postupka prikazana je na sljedećoj slici.



Slika 12. Tehnološka šema Bajerovog postupka

Boksit se najprije podvrgava pripremi koja se sastoji u homogenizaciji njegovog sastava, drobljenju, mljevenju i klasiranju. Posle pripreme, boksit se luži u autoklavima rastvorom NaOH u cilju izdvajanja glinice iz boksita u obliku rastvora natrijum-aluminata. Luženjem se dobija pulpa sa rastvorom natrijum-aluminata i nerastvornog ostatka – crvenog mulja. Pulpa se razblažuje povratnim rastvorom iz sistema protivtočnog pranja crvenog mulja, a zatim se upućuje na odvajanje čvrste od tečne faze. Nerastvorni ostatak se zatim ispira u cilju potpunijeg izdvajanja aluminatnog rastvora, a rastvor se filtrira u cilju odstranjivanja zaostalih čestica crvenog mulja. Bistar rastvor natrijum-aluminata se miješa sa dijelom ranije istaloženog aluminijum-hidroksida da bi se ubrzalo izdvajanje aluminijuma iz aluminatnog rastvora. U ovoj operaciji aluminijum se izdvaja u obliku hidroksida koji se ispira u cilju potpunijeg odvajanja od alkalnog rastvora. Isprani Al(OH)_3 se kalciniše na temperaturi oko 1400 K, pri čemu se dobija

krajnji proizvod koji se naziva kalcinirana glinica. Povratni rastvor posle izdvajanja i pranja Al(OH)_3 se uparava u cilju udaljavanja viška vode i povećanja koncentracije NaOH. Upareni rastvor se ponovo vraća u proces luženja.

6. RAZLIČITI POSTUPCI DOBIJANJA, RAFINACIJE I HOMOGENIZACIJE METALA

Od ukupnog broja elemenata Periodnog sistema prema svojim osobinama oko 80 se smatra metalima. Međutim, samo manji broj se dobija u industrijskim uslovima, preradom ruda, ili preradom međuprodukata koji nastaju u određenom tehnološkom procesu.

Proces dobijanja metala iz svojih sirovina zasniva se na odvijanju čitavog niza složenih fizičko-hemijskih procesa, koji se istovremeno ili postupno, odvijaju u metalurškim agregatima, a jednim imenom se nazivaju **metalurški procesi**. Cilj svakog metalurškog procesa je, da se kod sirovine, koja se prerađuje u cilju dobijanja određenog produkta, izvede potreban broj fizičkih, hemijskih i fizičko-hemijskih transformacija, i to u onoj mjeri koja obezbjeđuje dobijanje produkta najpogodnijeg za dalju preradu.

U teorijskoj razradi bilo kojeg metalurškog procesa u osnovi se postavljaju tri pitanja:

- da li je moguće odvijanje procesa u datim uslovima u željenom pravcu;
- koji su krajnji produkti i do koje je granice moguće odvijanje procesa, i
- kako i kojom brzinom se odvija proces u datim uslovima.

Odgovor na prva dva pitanja daju zakoni hemijske termodinamike, a na treće, koje je i najsloženije, zakoni hemijske kinetike.

Uslovno, svi procesi koji se koriste u metalurgiji, mogu se podijeliti u tri grupe:

- pirometalurški,
- hidrometalurški, i
- elektrometalurški.

Pirometalurški procesi, obuhvataju fizičko-hemijske procese koji se odvijaju u uslovima visokih temperatura, a koji obuhvataju procese pripreme, dobijanja i rafinacije metala, odnosno procese odvajanja komponenata jalovine od korisne komponente i dobijanja metala u elementarnom obliku ili obliku jedinjenja.

Procesi koji se odvijaju pri pirometalurškom načinu dobijanja metala, uslovno se mogu podijeliti u sledeće grupe:

- disocijacija;
- redukcija;
- oksidacija;
- topljenje i očvršćavanje;
- rastvaranje i razdvajanje;
- isparavanje, kondenzacija i sublimacija.

Pored nabrojanih procesa, velika pažnja u pirometalurgiji se posvećuje strukturi i osobinama metalurških rastopa.

Hidrometalurški procesi predstavljaju skup procesa koji se koristi za dobijanje korisne komponente (metala ili jedinjenja), a gdje se kao sredstvo za izdvajanje koristi vodeni rastvor kiselina, baza ili soli. U odnosu na pirometalurške procese ovi procesi imaju određene prednosti koje se sastoje u sljedećem:

- omogućavaju izdvajanje korisne komponente iz siromašnih sirovina koje se teško obogaćuju, uz korišćenje jednostavnih aparatura i na niskim temperaturama;
- omogućavaju kompleksnu preradu sirovina;
- smanjuju zagađenost atmosfere, odnosno, u većini slučajeva, obezbjeđuju bolje uslove rada.

Osnovni procesi koji se odvijaju pri hidrometalurškoj preradi sirovina su:

- luženje sirovina;
- obogaćivanje i prečišćavanje rastvora;
- izdvajanje korisne komponente iz rastvora.

Elektrometalurški procesi, obuhvataju procese (oksidacije i redukcije) na elektrodama i mogu se odvijati, kako u vodenim rastvorima pri niskim temperaturama, tako i na povišenim temperaturama u rastopu soli.

Teorija bilo kojeg od navedenih procesa, kod koga se u osnovi javlja heterogeni sistem, obuhvata izučavanje termodinamičkih karakteristika procesa, odnosno uslova pod kojim je moguće odvijanje procesa u željenom pravcu, kao i mehanizma i kinetike procesa, tj. faktora koji određuju brzinu odvijanja posmatranog procesa.

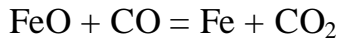
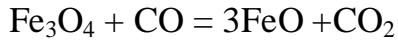
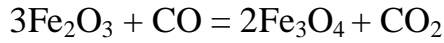
6.1. Osnovni principi dobijanja željeza iz ruda

Željezo je u prirodi veoma rasprostranjeno (u Zemljinoj kori 5,01%). U rudama se nalazi u obliku:

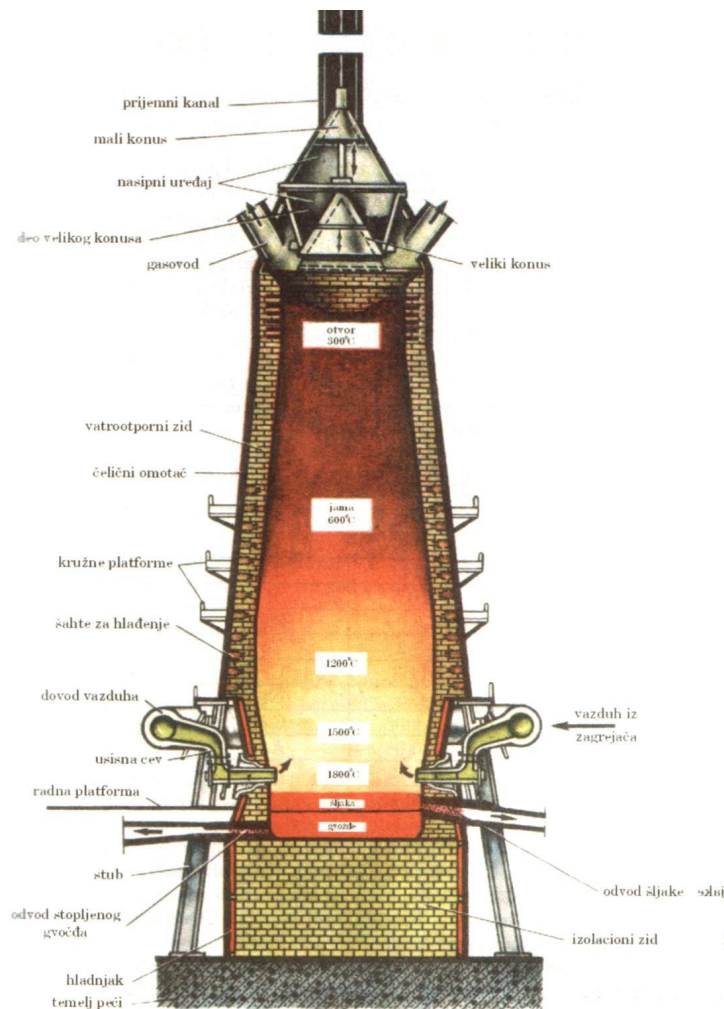
- oksida (kao hematit, Fe_2O_3) ili magnetit Fe_3O_4),
- oksihidrata (limonit, $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$),
- karbonata (siderit FeCO_3).

Pored željeza rude sadrže i okside drugih metala koji su u ovom slučaju minerali jalovine (silicijum-dioksid SiO_2 , aluminijum-trioksid Al_2O_3 , kalcijum-oksidi CaO , magnezijum-oksidi MgO). Oksid silicijuma je skoro uvijek u višku zato kažemo da jalovina ima kiseo karakter. Sumpor i fosfor su veoma štetne komponente u rudama željeza.

Prvi stepen u dobijanju željeza iz njegovih ruda jeste redukcija oksida pomoću ugljenika ili ugljen-monoksida na visokim temperaturama. Pri ovome se odigravaju sljedeće reakcije:



Navedene reakcije i dobijanje gvožđa sa više od 2,14% ugljenika u industrijskim razmjerama se izvode u visokim pećima, koje danas mogu da imaju i kapacitete od preko 5.000 t/dan. Na slici 13 prikazana je visoka peć i naznačeni su njeni osnovni djelovi.



Slika 13. Šematski prikaz visoke peći

U visoku peć se ubacuju različiti materijali: ruda železa i mangana, gorivo, topiteiji i razni drugi dodaci.

Dodatak topitelja ima za zadatak da se od minerala jalovine dobije troska sa temperaturom topljenja koja odgovara temperaturi rada visoke peći, kao i da metal oslobodi štetnih primjesa posebno sumpora. Kako u jalovim mineralima nedostaje kreča za obrazovanje troske, to se u visoku peć ubacuje čist krečnjak, CaCO_3 , pri čemu, posle termičke disocijacije, obrazovani kreč, CaO , odlazi u trosku.

Veoma važan dodatak je dodavanje rude mangana čime se reguliše potrebni sadržaj mangana u gvožđu.

Pojedini materijali, tj. sirovine, se dodaju u visoku peć u određenim količinama i po jednom određenom redu, na primjer: gorivo, ruda i topitelj, zatim ponovo gorivo, ruda i topitelj itd. Svi ovi materijali nazivaju se šarža visoke peći. Visoka peć radi kontinuirano.

U gornjem dijelu pećice uduvava se vazduh koji je predgrijan i do 1300 K. Vazduh se uduvava kroz duvnice kojih u jednoj peći ima 8 – 16.

Dobijeni reduktivni gas kreće se ka vrhu peći i reaguje sa materijalom koji se spušta kroz peć. Iz peći izlazi visokopećni gas sa 450 – 650 K.

Željezo koje se obrazuje u peći reaguje sa ugljenikom i ugljenmonoksidom gradeći pri tome željezokarbid koji se rastvara u željezu tj. dobija se gvožđe. Gvožđe se topi i skuplja na dnu pećice a isto tako i troska koja kao lakša pliva iznad gvožđa. Time se završava visokopećni proces.

Iz visoke peći se dobijaju različite vrste gvožđa:

- gvožđa koja su predviđena za dalju preradu u čelik, i
- gvožđa koja se samo pretope u livačkim pećima, a zatim liju u finalne proizvode.

Gvožđe se rafinacijom prevodi u čelik. Oksidacijom pojedinih sadržaja u gvožđu kao što su: ugljenik, silicijum, mangan, fosfor i sumpor umanjuje se njihov sadržaj do određene granice karakteristične za čelik.

Redukcija u visokoj peći

Svi procesi u proizvodnji gvožđa i čelika odvijaju se na visokim temperaturama i da bi se osigurala reakciona temperatura neophodne su velike količine toplote koje se dobijaju sagorijevanjem nekog prirodnog goriva.

U dobijanju gvožđa osnova procesa se svodi na:

- redukciju oksida željeza u metal, i

- na reakcijama između ugljenika iz goriva i kiseonika iz uduvanog vazduha.

Goriva kao što su: drvo, ugalj, nafta, metan, sagorevaju sa plamenom. Nasuprot ovome koks, drveni ugalj, pri sagorevanju samo se užare. Plamenom sagorevaju gasovi a goriva iz kojih su gasovi oslobodjeni sagorevaju bez plamena.

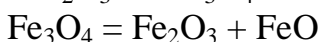
Oksidacija neke sagorljive supstance se može izvesti ako joj se dovede određena količina energije i dovođenjem do određene temperature koju nazivamo temperaturom paljenja. Visina temperature paljenja zavisi od vrste goriva, koncentracije kiseonika u atmosferi, reakcione površine i sl. Drvo se pali na oko 770 K, ugalj na oko 870 K, koks na oko 970 K, itd.

Reakcije koje se odvijaju u visokoj peći su brojne i veoma složene.

Ako se posmatra sistem željezo – kiseonik onda se može vidjeti da željezo daje sa kiseonikom čvrsta jedinjenja:

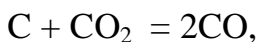
- wistit, FeO,
- magnetit, Fe₃O₄, i
- hematit, Fe₂O₃.

Pri redukciji oksida željeza svi atomi kiseonika se ne oslobađaju istovremeno, već jedinjenja prelaze iz višeg u niže oksidaciono stanje:

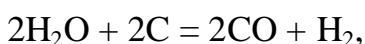


Ustanovljeno je da je FeO nestabilan ispod 840 K, što znači da se u visokoj peći odvija redukcija wistita na temperaturama koje vladaju u visokoj peći.

Za redukciju wistita, FeO, neophodna je atmosfera sa malo CO i H₂O, a to se postiže samo na visokim temperaturama, tj. u pećici gdje je reakcija;



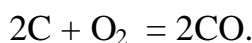
moguća i dovoljno brza, odnosno gdje se CO₂ obrazovan usljed redukcije oksida elemenata redukuje u CO pomoću ugljenika koji je prisutan u velikim količinama i gdje vlaga iz uduvanog vazduha može da reaguje sa ugljenikom prema reakciji:



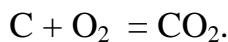
U višim hladnijim djelovima peći gdje sve reakcije nisu moguće, brza struja gasa i još uvijek bogata sa CO na svom putu od pećice ka ždrijelu potpomaže redukciju magnetita, odnoseći CO₂ sa mjesta njegovog nastajanja, ali vistit ne može više da redukuje.

Reakcije između ugljenika i kiseonika u visokoj peći ne obezbjeđuju samo neophodnu toplotu za odvijanje reakcija već učestvuju i direktno u redukciji oksida. Osnovne reakcije između ugljenika i kiseonika su:

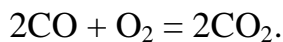
- Nepotpuno sagorijevanje ugljenika, kada nema dovoljno kiseonika:



- Potpuno sagorijevanje ugljenika, odvija se na temperaturi reakcije i to samo s lijeva na desno:



- Ravnotežna reakcija, koja istovremeno ukazuje i na dopunsko sagorijevanje ugljenika, tj. sagorevanje ugljenmonoksida:

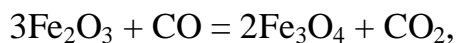


Reakcija s desna na lijevo predstavlja termičku disocijaciju CO koja je moguća samo na visokim temperaturama, pošto je jako endotermna i veoma spora.

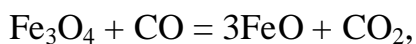
Ekonomičnost rada visoke peći se zasniva na sagorijevanju ugljenika u ugljendioksid koji se redukuje na putu ka ždrijelu na usijanom koksu u ugljenmonoksid na račun kiseonika iz oksida. To je takozvana indirektna redukcija, tj. redukcija pomoću CO.

Reakcija $2CO = CO_2 + C$ (Belova reakcija) postiže najveću brzinu na 920 K i veoma je važna u visokoj peći, pošto se taloži amorfni ugljenik i time se u nižim toplijim zonama peći jako ubrzava tzv. direktna redukcija, tj. redukcija uz učešće ugljenika.

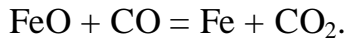
Ako hematit dođe u dodir sa CO dolazi do reakcije:



Zatim se obrazovani magnetit redukuje u vistit



A vistic se konačno redukuje u metalno željezo:



Pored redukcije oksida željeza iz rude ili koncentrata i drugi prisutni oksidi se u visokoj peći redukuju, na primjer:

- oksidi mangana: $\text{MnO}_2 - \text{Mn}_2\text{O}_5 - \text{MnO} - \text{Mn}$,
 - oksidi silicijuma: $\text{SiO}_2 - \text{Si}$, i
 - oksid fosfora: $\text{P}_2\text{O}_5 - \text{P}$,
- i oni prelaze u metalno željezo

Za proizvodnju 1t gvožđa potrebno je oko:

- 1,4 t rude ili sintera,
- 0,5 do 0,6 t koksa,
- 0,25 t topitelja i
- 1,8 do 2 t vazduha

Otpadne proizvode čine:

- 0,2 do 0,4 t šljake,
- 2,5 do 3,5 t gasova sa oko 50 kg prašine

6.2. Postupci dobijanja čelika

Danas se čelik skoro isključivo proizvodi iz gvožđa, pri čemu se u šaržu za proizvodnju čelika uvijek dodaje i staro gvožđe i stari čelik.

Pri proizvodnji čelika iz gvožđa – najprije se proizvodi gvožđe, a zatim se ono rafinacijom prerađuje u čelik, odnosno, oksidacijom se rastvorene količine elemenata u gvožđu (ugljenik, silicijum, mangan, fosfor, sumpor) umanjuju na željene i dozvoljene procenete u čeliku.

Priprema sirovine za dobijanje čelika je znatno jednostavnija nego što je to priprema za dobijanje gvožđa.

Priprema gvožđa obuhvata odstranjivanje sumpora i fosfora maksimalno što je moguće prije nego se ubaci u peć za proizvodnju čelika.

Otpadni čelik se priprema tako što se veliki komadi sječenjem usitne, a sitni presovanjem ukрупne.

Kreč, koji se dodaje kao topitelj mora da bude dobro pečen i odgovarajućeg hemijskog sastava.

Ferolegure koje se dodaju kao sredstvo za dezoksidaciju i naknadno legiranje, radi postizanja konačnog sastava čelika, moraju da budu dovoljno usitnjene, osušene i često zagrijane prije nego se ubace u čelik.

Postupak dobijanja čelika po Besemeru

Postupak je dobio ime po Besemeru koji ga je uveo 1855. godine i izvodi se u metalurškim agregatima koji se nazivaju konvertori, u kojima se uduvava vazduh i tečno gvožđe. Na najnižem dijelu radnog prostora nalaze se duvnice. Kada se konvertor napuni tečnim gvožđem započinje se sa uduvavanjem vazduha i konvertor se ispravi u vertikalni položaj. Prisutni elementi (silicijum, mangan, ugljenik) se oksiduju i tako obrazovani oksidi prelaze u trosku, a nakon smanjenja sadržaja ugljenika obrazuje se čelik.

Vatrostalna obloga Besemerovih konvertora je silikatna, tj. kisela u kojoj je sadržaj SiO_2 preko 98%.

Konvertori po Besemeru mogu da u jednoj operaciji daju i do 25 tona željeza. Međutim, ovim postupkom se ne može u čelik preraditi gvožđe sa visokim sadržajem sumpora i fosfora.

Postupak dobijanja čelika po Tomasu

Ovaj postupak se takođe izvodi u konvertorima, samo za razliku od postupka po Besemeru u ovom slučaju vatrostalna obloga je bazna te je otuda i troska baznog karaktera. Prednost ovog postupka je u tome što mogu da se prerade u čelik i gvožđa koja imaju veći sadržaj sumpora (0,05 – 0,12%) i fosfora (1,8 – 2,2%).

Dok je kod Besemerovog postupka osnovni izvor toplote oksidacija silicijuma (egzotermna reakcija), kod Tomasovog postupka izvor toplote je oksidacija fosfora.

Kiseoničko – konvertorski postupci za dobijanje čelika

Čelik dobijen po Besemerovom i Tomasovom postupku zbog pojave koje prouzrokuju azot i vodonik ne može da se podjednako koristi za izradu svih predmeta od čelika. Postoje više mogućnosti odvajanja azota i vodonika iz čelika. Jedan od tih načina jeste proizvodnja čelika po klasičnom

konvertorskom postupku, po kome se umjesto kiseonika u vidu vazduha, u konvertor uduvava tehnički čist kiseonik (dobija se iz vazduha odvajanjem azota i sadrži oko 98%). Da bi mogao da se koristi tehnički čist kiseonik za prevođenje gvožđa u čelik konvertori su morali da se znatno konstrukcijski izmijene. Kiseonički konvertor nema više otvore na dnu, nego cijev kroz koju se odozgo uduvava kiseonik. Na ovaj način postignuto je:

- rastvaranje azota i vodonika svedeno je na minimum, tako da čelik dobijen u kiseoničkim konvertorima može da se primijeni za brojne svrhe;
- gasovi koji izlaze iz kiseoničkog konvertora imaju znatno manju zapreminu nego gasovi koji izlaze iz Besemerovog i Tomasovog konvertora, jer ne sadrže azot i zbog toga imaju manje toplote;
- miješanje kiseonika sa metalom u kiseoničnom konvertoru je slabije nego u Tomasovom i Besemerovom konvertoru, što ima i pozitivnih i negativnih posledica – nedovoljno miješanje dovodi do nepotpune oksidacije primjesa, dok troska veoma brzo reaguje sa sumporom i fosforom i to predstavlja osnovnu prednost kiseoničkog postupka.

Dobijanje čelika u elektropečima

Ove vrste peći koriste električnu energiju kao izvor toplote. Peći za topljenje čelika izrađuju se na dva načina:

- na bazi električnog luka, i
- pomoću indukcije.

U lučnim pečima izvor toplote je električni luk, koji se obrazuje između elektroda i metala, a u indukcionim pečima, se u samom metalu posredstvom naročitog prevođenja električne struje, indukuje električna sila i na taj način se električna energija pretvara u toplotu.

Prednost elektro čelika u odnosu na konvertorski čelik se sastoji u sljedećem:

- lako se postižu visoke temperature,
- nema produkata sagorijevanja,
- metal je topliji od vatrostalne obloge, tj. troši se manje obloge naročito pri pretapanju čelika,
- dodatne legure manje se oksiduju čime se lakše reguliše sastav.

6.3. Dobijanje i rafinacija aluminijuma

6.3.1. Dobijanje aluminijuma

Dobijanje aluminijuma se u svijetu danas uglavnom vrši iz boksita, mada se neznatne količine dobijaju iz nefelina, alunita, kaolina i silimanitnih ruda, koje se sve zajedno nazivaju neoboksitne sirovine.

Dobijanje aluminijuma iz boksita obuhvata dva nezavisna tehnološka postupka i to:

- dobijanje aluminijum oksida – glinice i
- dobijanje metalnog aluminijuma iz aluminijum oksida.

U mnogim slučajevima glinica se proizvodi na jednom mjestu, obično u blizini rudnika boksita ili se boksit transportuje do pogona za proizvodnju glinice, a dobijena glinica se prerađuje ili neposredno na mjestu dobijanja ili se transportuje do pogona za proizvodnju metalnog aluminijuma, obično u blizini izvora električne energije.

Nakon dobijanja glinice, dobijanje aluminijuma iz glinice odvija se u elektrolitičkim ćelijama.

Ćelije za elektrolitičko dobijanje aluminija nazivaju se elektrolitičke ćelije ili elektrolizeri. Prikaz elektrolitičnih ćelija dat je na slici 14.



a)



b)

Slika 14. *Elektrolitičke ćelije (elektrolizeri) (a) elektrolitičke ćelije, (b) postavljanje izolacione opeke u elektrolitičku ćeliju*

Elektrolitičke ćelije se mogu podijeliti prema: tipu anoda, načinu dovoda struje i jačini struje. U odnosu na tip anoda koriste se elektrolitičke ćelije sa pečenim (predpečenim, žarenim) i sa sirovim, kontinuiranim (Soderbergovim) elektrodama.

Prema načinu dovoda struje, elektrolitičke ćelije mogu biti sa bočnim i vertikalnim dovodom struje. Sa stanovišta jačine struje, u upotrebi su elektrolitičke ćelije srednje (80 - 100 kA) i velike snage (100 - 160 kA), a danas se upotrebljavaju i one snage 180 - 250 kA.

Zbog malog elektrohemijskog ekvivalenta izdvajanja aluminijuma, pogon elektrolize mora imati veliki broj ćelija. Kako naponi danas idu do 1500 V, to znači da ako ćelija radi sa 4 - 5 V, serija će imati oko 300 ćelija.

Danas se, zbog niza prednosti u industrijskoj praksi, najčešće upotrebljavaju elektrolitičke ćelije sa pečenim anodama i sa vertikalnim dovodom struje.

Električna struja se pomoću provodnika od aluminijuma (aluminijumska šipka) dovodi u anodni sistem. Elektrolitičku ćeliju čini čelično korito koje služi za smještaj elektrolita u koji su uronjene ugljenične anode, kao i za prikupljanje tečnog aluminijuma izdvojenog na katodi.

Korito se sastoji od čeličnog limenog plašta pravougaonog oblika. Dno je

napravljeno od lima, a bočne strane su od profila (bočni obzid). Iznutra je plašt obložen vatrostalnim opekama zbog toplotne izolacije, ugljeničnim pločama i katodnom ugljeničnom oblogom. Nagibne strane katodne obloge pokrivene su slojem očvrstlog elektrolita, koji sprječava prolaz električne energije kroz bočne zidove, štiti bočne strane od djelovanja fluoridnog rastvora elektrolita i povećava toplotnu izolaciju elektrolizera. Plašt korita je pričvršćen za temelj elektrolitičke ćelije, koji se sastoji od betonskog postolja (podloga), na kojem je postavljen ozid od vatrostalnih opeka. Dno korita je obloženo katodnim blokovima. Fuge između katodnih blokova popunjavaju se ugljeničnom masom.

U katodne blokove dna stavljaju se čelični katodni provodnici preko kojih je obloga spojena sa glavnim dovodom struje. Čelični katodni provodnik zaliven je za katodni blok livenim željezom.

Površina katodnog dna je 32 - 38 m². Dubina korita je 400 - 600 mm, metala ima 100 - 400 mm, a elektrolita oko 200 mm.

Poredak ćelija u hali može biti paralelno ili vertikalno na osu hale (uzdužni ili poprečni raspored). Češće se primjenjuje poprečni raspored, jer se tada lakše kompenzuju uticaji jakih magnetskih polja. Poznavanje uticaja magnetskih polja na elektrolitičku ćeliju, jedan je od glavnih faktora za poboljšanje iskorišćenja struje i potrošnje energije u novije vrijeme.

Trajnost ćelije zavisi od trajnosti katodnih blokova, a to je u novije vrijeme do 10 godina (prije je bilo 3 - 6 godina).

6.3.2. Rafinacija aluminijuma

Primjese iz sirovog aluminijuma koje se moraju ukloniti da bi se dobio metal sa boljim mehaničkim i fizičko - hemijskim svojstvima su:

- nemetalne (elektrolit, glinica, aluminijumov karbid, čestice ugljenika),
- metalne (Fe, Si, Ti, Na, Ca itd.),
- mehaničke (povlače se sa metalom prilikom njegovog vađenja iz ćelije),
- gasovite (uglavnom vodonik, koji se otapa u rastopljenom aluminijumu do 20 % od svoje zapremine, a pri očvršćavanju na mjestu vodonika ostaju šupljine, pa je to uzrok škarta).

Aluminijum se prečišćava od *nemetalnih i gasovitih* primjesa, kao i od natrijuma i kalcijuma na dva načina: pretapanjem (uz obradu topiteljima) ili obradom sa gasovima (hlorom).

Primjese onih metala koji su elektropozitivniji od aluminijuma uklanjaju se elektrolitičkom rafinacijom ili na neki drugi način.

Aluminijum koji se dobije elektrolizom rastopa kriolita i glinice (sirovi aluminijum) vadi se iz elektrolitičkih ćelija vakuum loncima sa sadržajem aluminijuma oko 99,5 % - 99,8 %, sa glavnim nečistoćama Fe, Si, Zn, Ga itd. i po svojim svojstvima ima široku primjenu. Međutim, veća čistoća još više poboljšava njegova svojstva (električnu provodljivost, plastičnost, refleksiju svjetla, antikorozivnost), tako da su za proizvodnju aluminijuma visoke čistoće potrebni dodatni postupci rafinacije. Glavni rafinacioni postupci koji se trenutno upotrebljavaju za dobijanje aluminijuma čistoće najmanje 99,9 % je elektrolitička rafinacija, odnosno troslojna elektrolitička rafinacija.

Najčešće korišćene oznake za čistoću su 4N (četiri-devetke) za 99,99 % Al - rafinal i 5N8 (četiri-devetke-osam) za 99,998 % ili aluminijum visoke čistoće.

Aluminijum ultra visoke čistoće ima čistoću 5N ili veću (6N) - SUPRAL® i kao takav se koristi u industriji poluprovodnika, kao stabilizator za superprovodnike i toplotne provodnike, u industriji mikroprocesora, memorijskih čipova, kao premaz za metalizaciju u Flat Panel zaslonima, Flat Panel displejima ili LCD proizvodnom procesu.

Za proizvodnju aluminijuma tako visoke čistoće u Japanu i drugim zemljama koriste se sljedeći postupci: kristalizacija (zonska rekristalizacija, postupak segregacije), destilacija aluminijuma u vakuumu, postupak rafinacije topljenjem u visokom vakuumu (eng. „*Ultra - High Vacuum Melting*“) i organski postupak elektrolitičke rafinacije, ili njihova kombinacija.

Princip elektrolitičke rafinacije je da nečisti metal bude anoda, a čisti metal katoda. Najčešći elektroliti za rafinaciju aluminijuma su rastopi soli – soli fluorida ili smjese fluorida ($\text{NaF} + \text{AlF}_3$) i hloridne soli ($\text{BaCl}_2 + \text{NaCl}$). Znači, elektrolit se mora sastojati iz soli aluminijuma i metala koji su elektronegativniji od aluminijuma (znači soli alkalnih i zemnoalkalnih metala: BaCl_2 , AlF_3 , NaF), da ne bi došlo do njihovog izdvajanja na katodi prije aluminijuma.

Pri prolazu struje kroz anodu, otopljeni aluminijum i nečistoće koje su manje plemenite od aluminijuma prelaze u elektrolit. Uz aluminijum se otapaju prisutni elektronegativniji metali (Mg, Ca), dok elektropozitivniji (Cu, Si, Fe) ostaju neotopljeni na anodi. Uz pravilno vođenje procesa na katodi će se izdvajati samo aluminijum.

Elektronegativniji metali od aluminijuma, kojih ima u elektrolitu (Mg, Ca), ne mogu se izdvojiti na katodi prije aluminijuma, jer se prvo izdvaja elektro pozitivniji aluminijum.

Elektropozitivniji metali od aluminijuma, koji bi se mogli izdvajati na katodi prije aluminija ne nalaze se u elektrolitu, jer se nisu otopili sa anode.

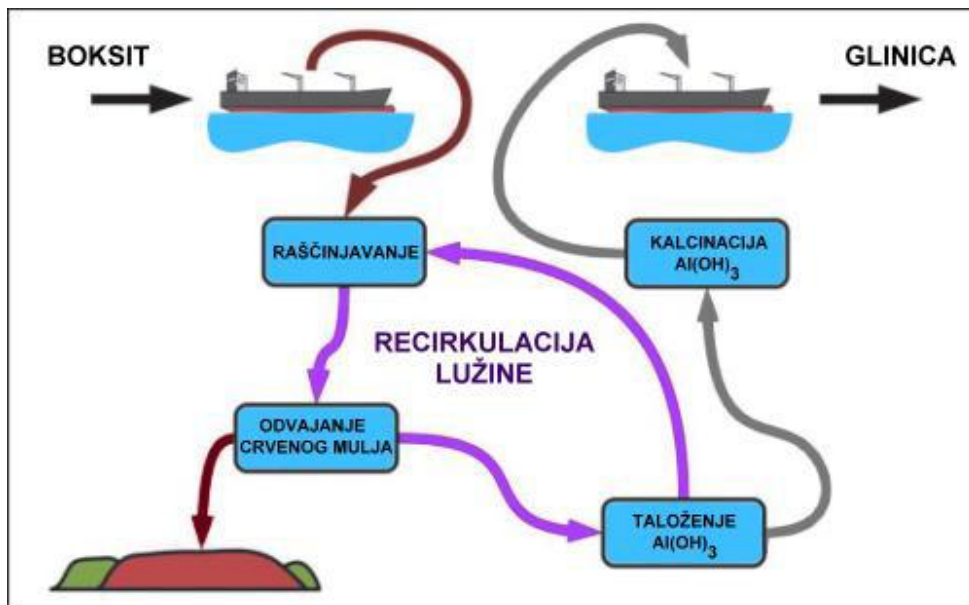
Elektrolitički postupak ima nekoliko verzija, a najčešća je troslojna elektrolitička rafinacija (eng. „*Three - Layer Electrolysis*“): Hoopesov proces, Pechiney proces.

7. TEHNOLOŠKE ŠEME I SPECIFIČNOSTI POJEDINIH PROCESA

7.1. Bajerov postupak za proizvodnju glinice

Hidrometalurški Bayerov postupak danas je osnovni i dominirajući postupak za proizvodnju glinice. Njegovom primjenom se proizvodi 90 % glinice u svijetu. Ovakva masovna zastupljenost Bayerovog postupka, prisutnog preko 100 godina u industrijskoj praksi, može se objasniti prije svega činjenicom da se u prirodi još uvijek nalaze velike količine kvalitetnih, niskosilicijumskih boksita.

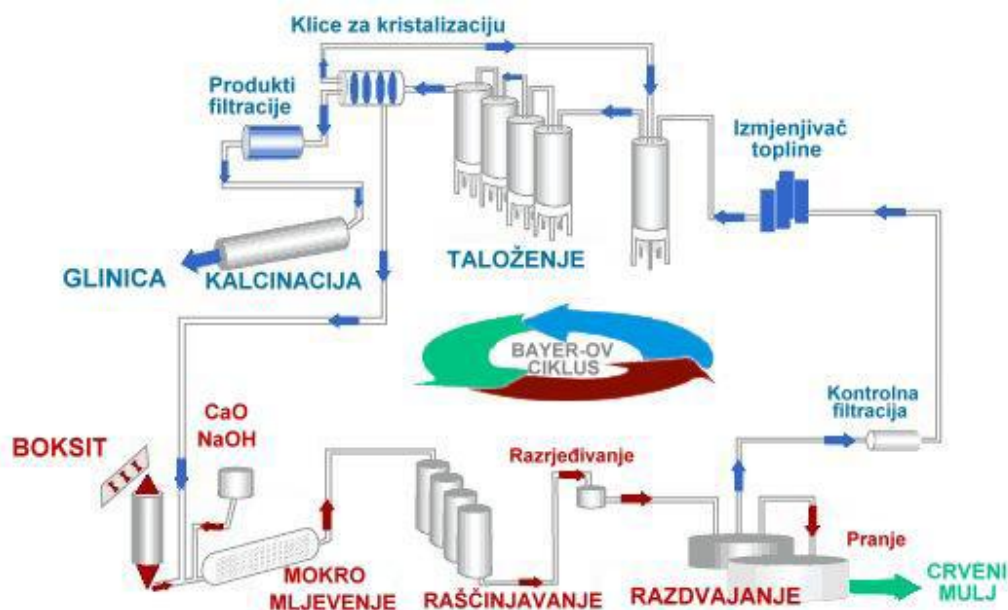
Pojednostavljena šema Bajerovog postupka prikazana je na slici 15.



Slika 15. Pojednostavljena šema Bajerovog postupka

Prosječni sastavi boksita koji se mogu uspješno prerađivati Bayerovim postupkom su: 46 - 65 % Al_2O_3 , < 5 % SiO_2 , 12 - 18 % Fe_2O_3 i 1 - 4 % TiO_2 .

Šematski prikaz Bayerovog postupka sa osnovnim tehnološkim fazama postupka prikazan je na slici 16.

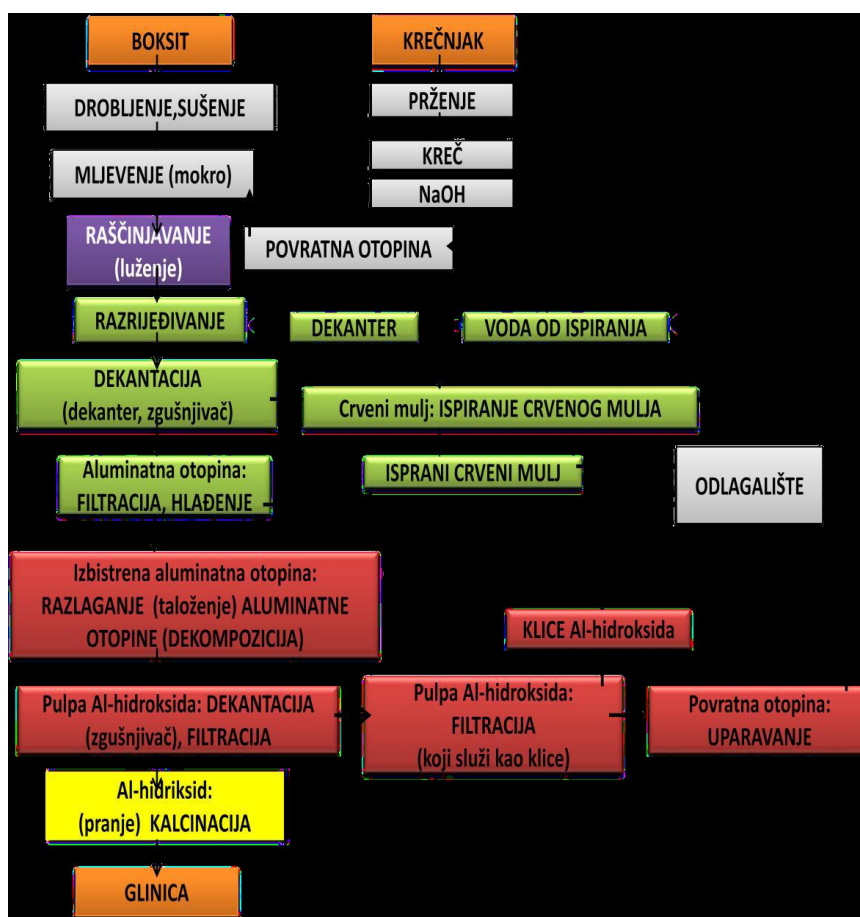


Slika 16. Šematski prikaz Bayerovog postupka sa osnovnim tehnološkim fazama postupka

Iz slike 16 uočavaju se osnovne tehnološke faze Bayerovog postupka:

1. proces pripreme boksita za raščinjavanje,
2. proces raščinjavanja ili luženja,
3. proces razblaživanja, odvajanja i ispiranja crvenog mulja,
4. proces taloženja Al(OH)_3 i
5. proces dehidracije i kalcinacije Al(OH)_3 i dobijanja glinice kao $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$.

Pored gore navedenih osnovnih tehnoloških faza Bayerov postupak se sastoji iz niza drugih procesa i operacija prikazanih na slici 17, na kojoj je prikazana razrađena principijelna šema sa procesima i operacijama prisutnim u industrijskoj praksi, sa naglaskom da se u pojedinim postrojenjima može razlikovati u nekim manje bitnim detaljima.



Slika 17. Šema Bayerovog postupka

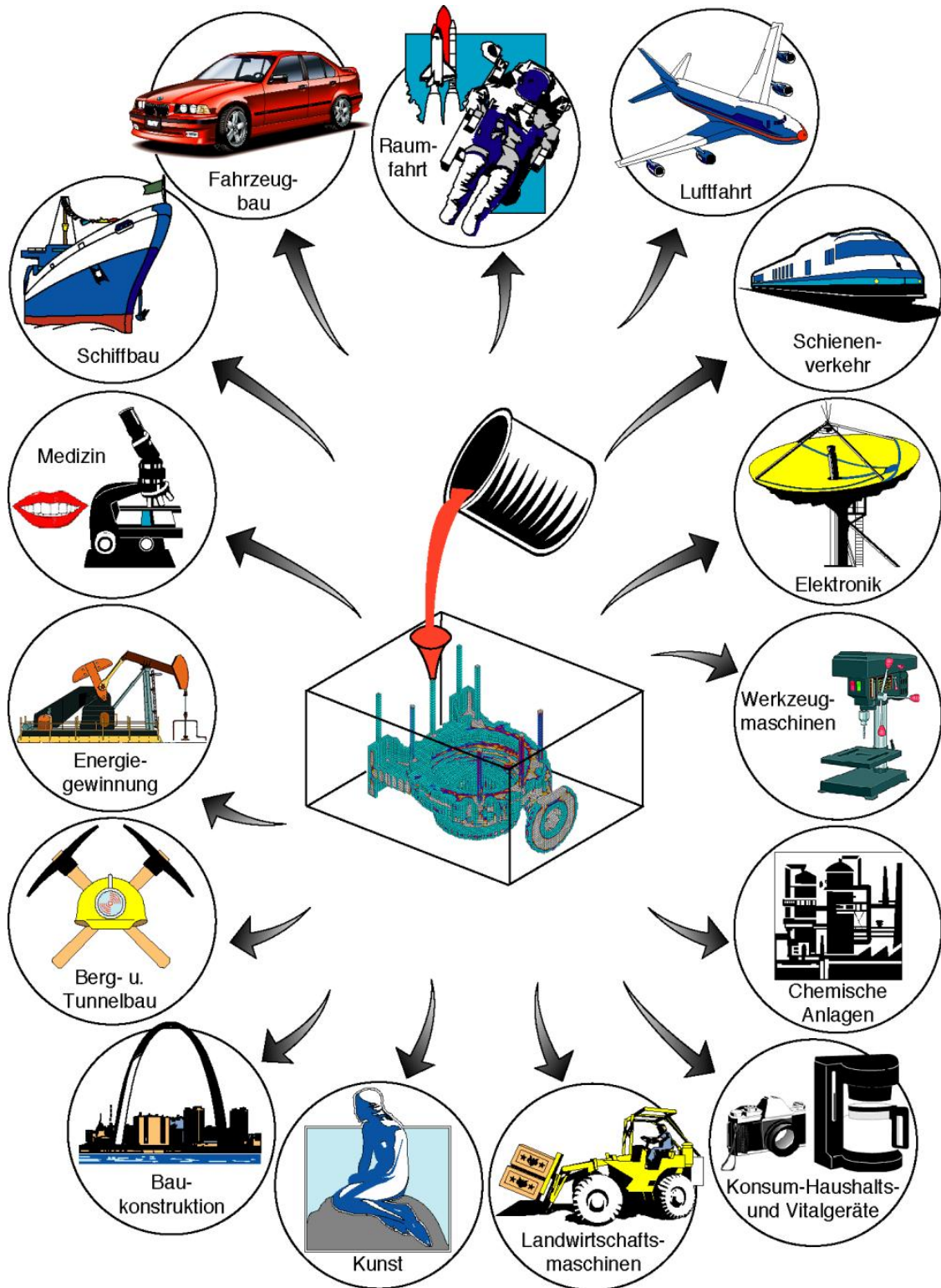
7.2. Karakteristike proizvodnje odlivaka od različitih vrsta metala

Livarstvo je jedan od najefikasnijih načina oblikovanja proizvoda. Laka mogućnost izrade replika čini ga izuzetno pogodnim za pojedinačnu i serijsku proizvodnju.

Tokom oblikovanja, kao i kasnije gotov proizvod naziva se *izradak*. Izradak u livarstvu ima i svoj poseban naziv i zove se *odlivak*.

Za razliku od obrade odvajanjem čestica ili deformacijom, za oblikovanje odlivka potrebna je **promjena agregatnog stanja metala**: odlivak se dobija očvršćavanjem i hlađenjem prethodno rastopljenog metala-rastopa.

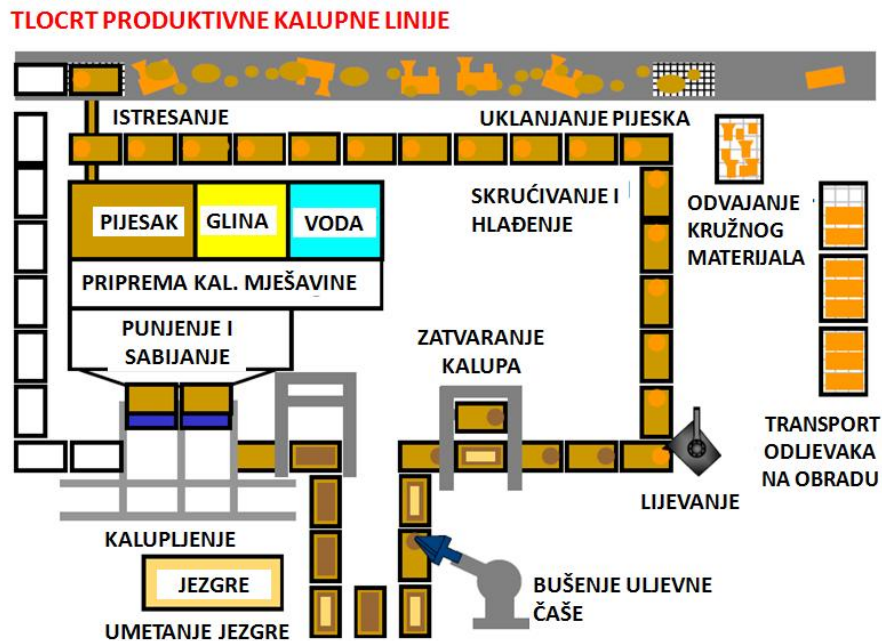
Očvršćavanje i hlađenje odlivka odvija se u *kalupu* odnosno preciznije u kalupnoj šupljini.



Slika 18. *Višestranu područje primjene livarskih proizvoda*

7.2.1. Tehnološka šema automatske linije za kalupovanje i proizvodnju odlivaka

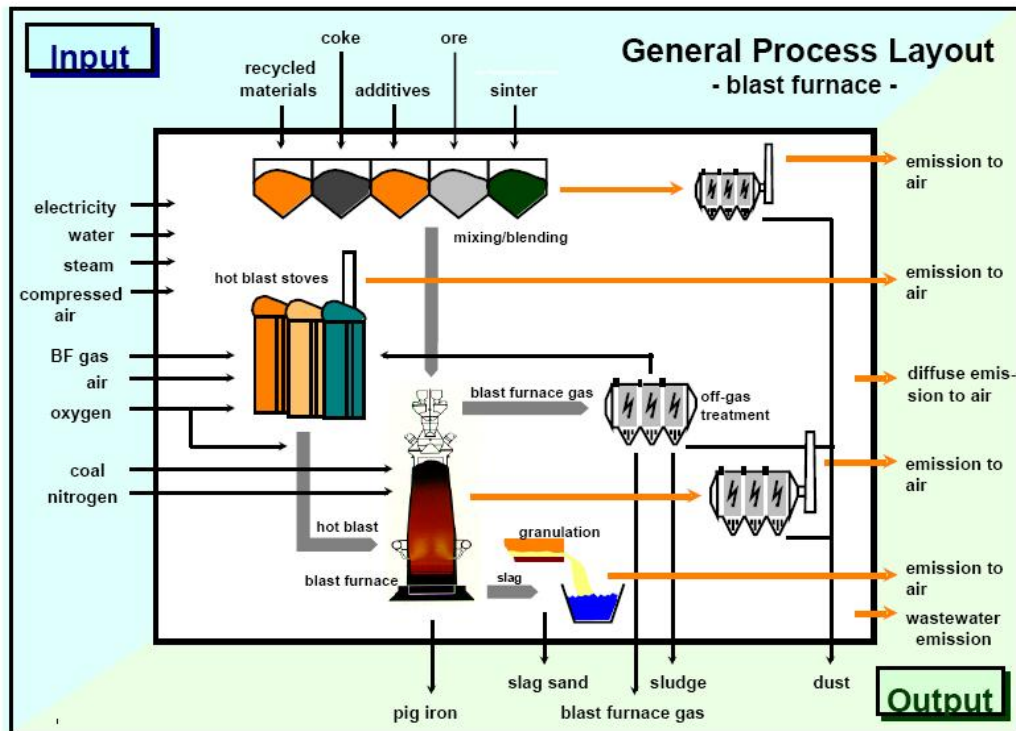
Na slici 19 prikazan je tlocrt automatske kalupne linije. Slika pokazuje kompletan proces pripreme kalupne šupljine (kalupovanje i postavljanje jezgara), ulivanje tečnog metala u kalupnu šupljinu, očvršćavanje tečnog metala u kalupu, istresanje i čišćenje odlivaka.



Slika 19. Automatska kalupna linija

7.3. Tehnološka šema proizvodnje sirovog gvožđa

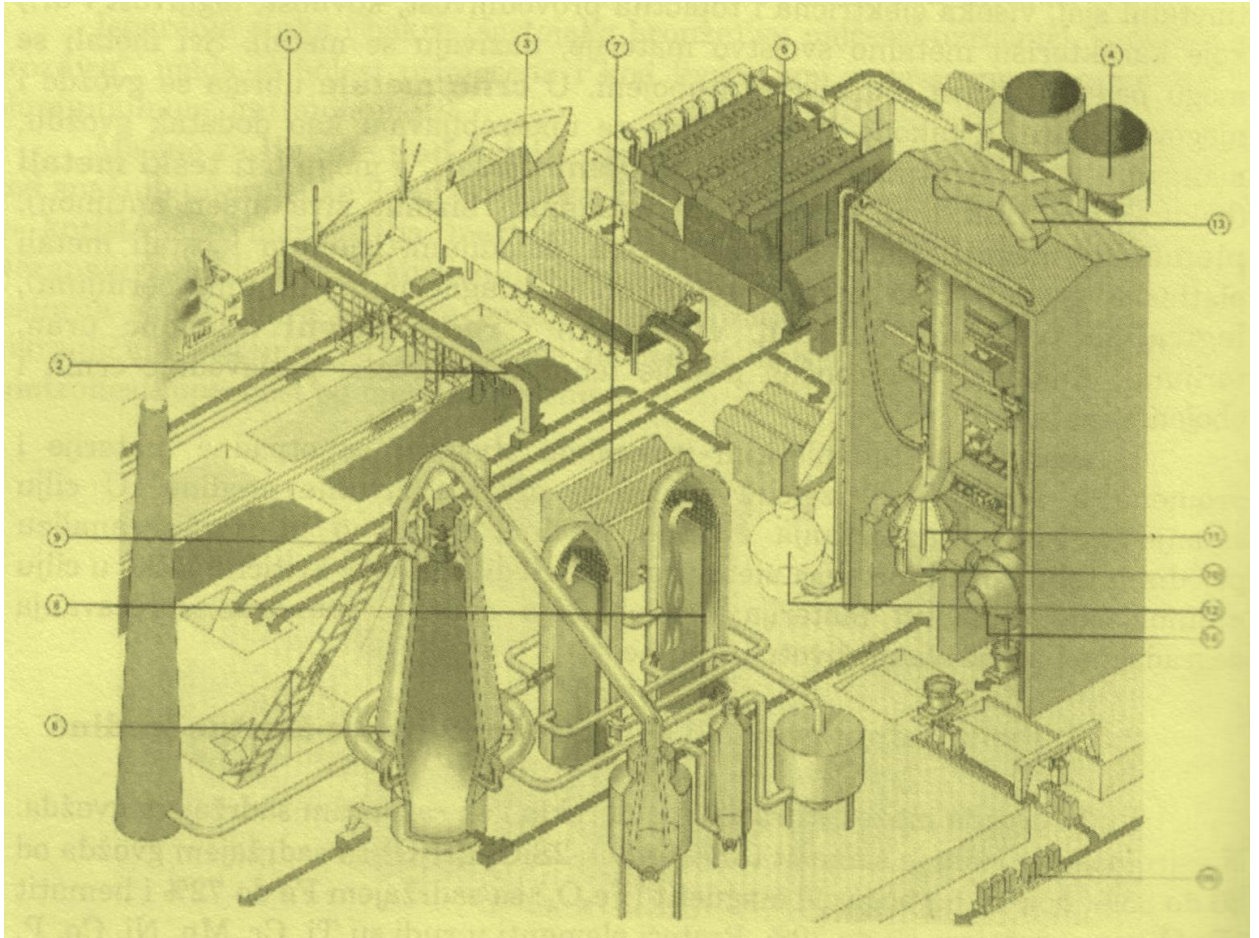
Prikaz dijela tehnološkog sistema proizvodnje sirovog gvožđa prikazan je na slici 20.



Slika 20. Šema proizvodnje sirovog gvožđa

7.4. Šema proizvodnje čelika

Na slici 21 prikazan je konvertorski proces proizvodnje čelika u željezari.



Slika 21. *Konvertorski proces proizvodnje čelika u željezari*

- 1 – Dopremanje gvozdene rude (na slici, brodom)
- 2 – Skladište rude
- 3 – Sinterovanje
- 4 – Skladište uglja za koksovanje
- 5 - Koksara
- 6 – Visoka peć
- 7 – Kompresorsko postrojenje za snabdijevanje visoke peći vazduhom
- 8 – Rekuperatori za predgrijavanje vazduha (kauperi)
- 9 – Gasovi koji se izvode na vrhu visoke peći, a koriste se u rekuperatoru za predgrijavanje vazduha
- 10 – Kiseonični konvertor
- 11 – Dovod kiseonika u konvertor
- 12 – Rezervoari za kiseonik
- 13 – Izlaz gasova iz kiseoničnog konvertora

D. Vuksanović: „Uvod u metalurgiju i materijale

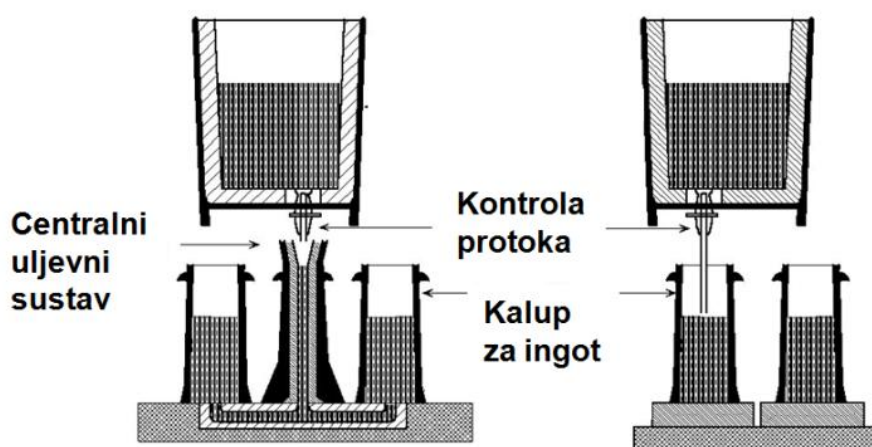
- 14 – Pražnjenje čelika iz kiseonočnog konvertora
- 15 – Ingoti izliveni od čelika i spremni za dalju preradu
- 16 – Šljaka iz viske peći
- 17 – Sirovo gvožđe iz visoke peći

8. LIVENJE U KALUPE I KONTINUIRANO LIVENJE. OČVRŠĆAVANJE METALA

Livenje je tehnologija oblikovanja predmeta kojom se rastopljeni metal oblikuje ulivanjem u kalup, u kojem očvršćavanjem poprima oblik i dimenzije kalupne šupljine. Livenje se koristi više od 5000 godina za proizvodnju odlivaka definisanog geometrijskog oblika i svojstava. U tom razdoblju tehnologija se kontinuirano razvijala, tako da se danas mogu proizvesti visoko zahtjevne metalne komponente komplikovane geometrije pomoću najmodernijih mehanizovanih i automatizovanih uređaja, (slika 22). Izrada dobrih odlivaka traži veliku vještinu, jer proces nastajanja odlivka nije vidljiv, odnosno metal popunjava zatvoreni kalup. Za razvoj livačkih postupaka, potrebna su znanja iz područja hemije, nauke o metalima, fizike, mineralogije, mašinstva, elektrotehnike i metalurgije.

8.1. Livenje ingota

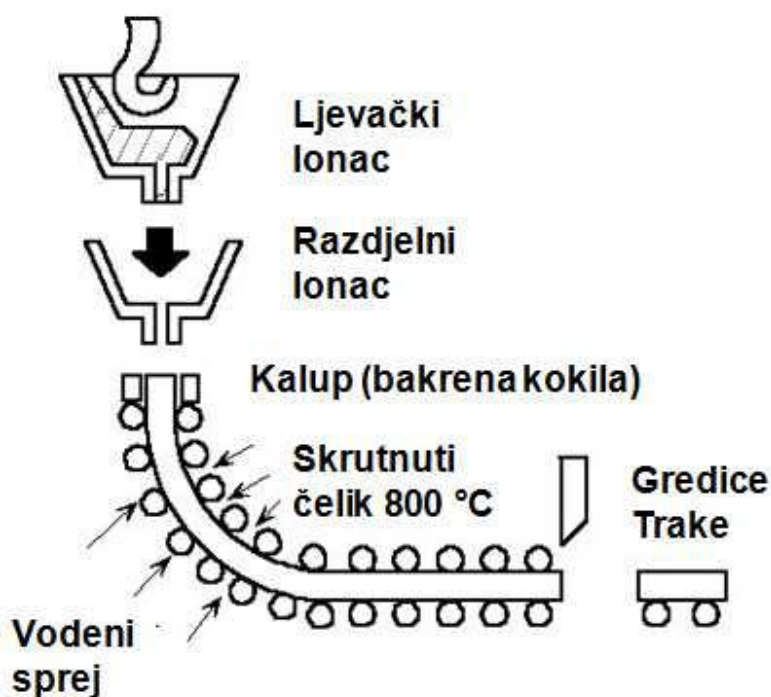
Livenje ingota je diskontinuirani proces. Stalni metalni kalupi (kokile) za ingote popunjavaju se tečnim metalom ulivanjem sa gornje strane ili kroz ulivni sistem (slika 22). Odvođenjem toplote rastop očvršćava i nastaju ingoti, koji predstavljaju poluproizvod namijenjen daljoj obradi proizvodnim postupcima glavnih grupa, npr. toplo rezanje, naknadno valjanje ili kovanje. Veličina ingota zavisi od kapaciteta primarnih valjaka za naknadno valjanje. Veličina ingota može iznositi 4 do 30 t i više ako su predviđeni za kovanje. Ingot ostaje u kalupu dok se ne završi proces očvršćavanja.



Slika 22. Livenje ingota

8.2. Kontinuirani liv

Dobijanje kontinuiranog liva je proces koji je razvijen zbog složene pripreme kokila za ingote, njihovih ograničenja u dimenzijama i visokog udjela materijala za kompenzaciju usahlina u hraniteljima. Rastopljeni metal uliva se u otvorenu bakrenu kokilu hladenu vodom (slika 23). Odvođenjem toplote rastop očvršćava od ivica prema sredini i pomjeranjem prema dolje nastaje beskonačna metalna gredica ili traka (slika 24). Za ubrzanje hlađenja koristi se sekundarno hlađenje vodenim mlazom. Gredice se režu na određenu mjeru i nakon toga ako je površina dobrog kvaliteta prolaze kroz peć i odlaze na vruće valjanje i tako nastaje potpuno kontinuirani proces proizvodnje proizvoda od čelika. Na ovaj način mogu se liti i legure aluminijuma i bakra. U zapadnom svijetu se na ovaj način proizvodi 80-90% čelika. Prednosti u odnosu na ingote su: smanjenje gubitaka metala na hranitelju, veća produktivnost, bolje prilagođavanje oblika za dalje oblikovanje (valjanje).



Slika 23. *Postupak dobijanja kontinuiranog liva*



a) trake



b) cijevi i profili

Slika 24. *Proizvodi dobijeni kontinuiranim livenjem*

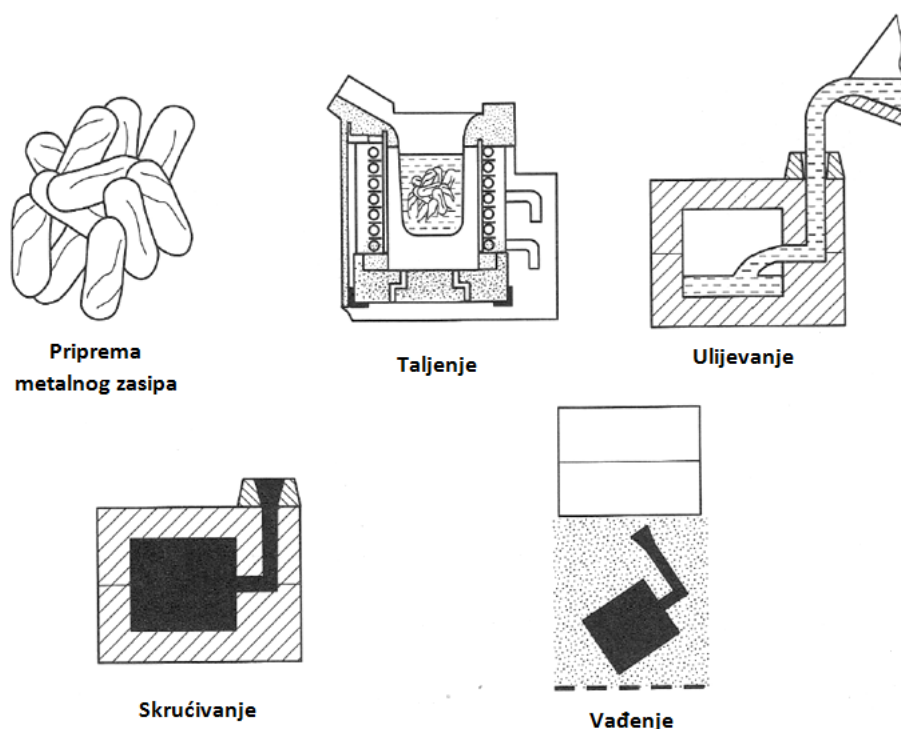
8.3. Postupci livenja i kalupovanja

Postupak livenja karakterišu sljedeći proizvodni koraci:

1. Priprema početnog bezobličnog materijala (od kojeg se kreće).
2. Postizanje stanja početnog materijala pogodnog za livenje.

3. Punjenje alata za livenje sa materijalom pogodnim za livenje.
4. Prelaz materijala u oblikovljivo stanje, u alatu za livenje.
5. Vađenje oblikovanog proizvoda iz alata za livenje.

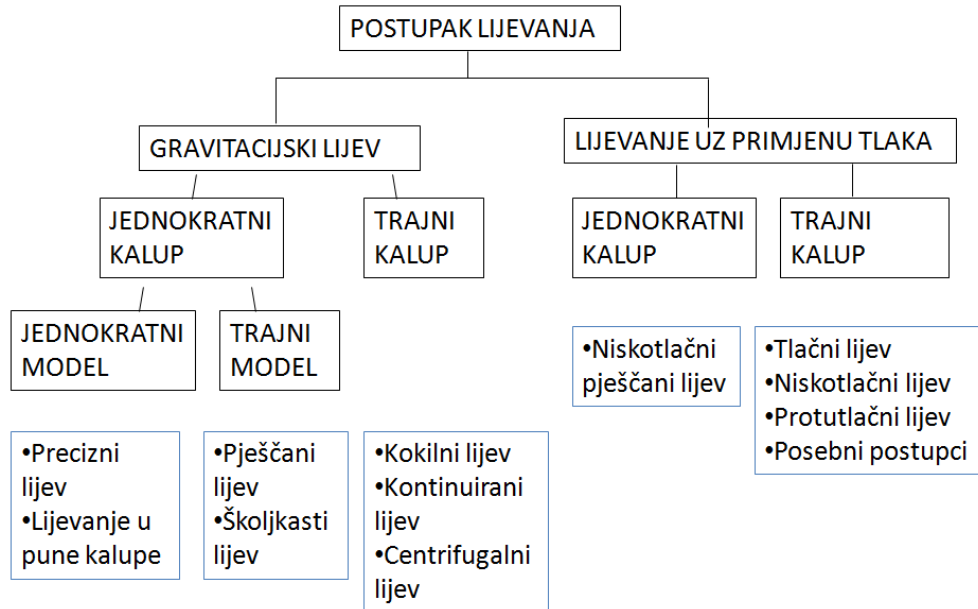
Navedeni proizvodni koraci u livenstvu prikazani su na slici 25.



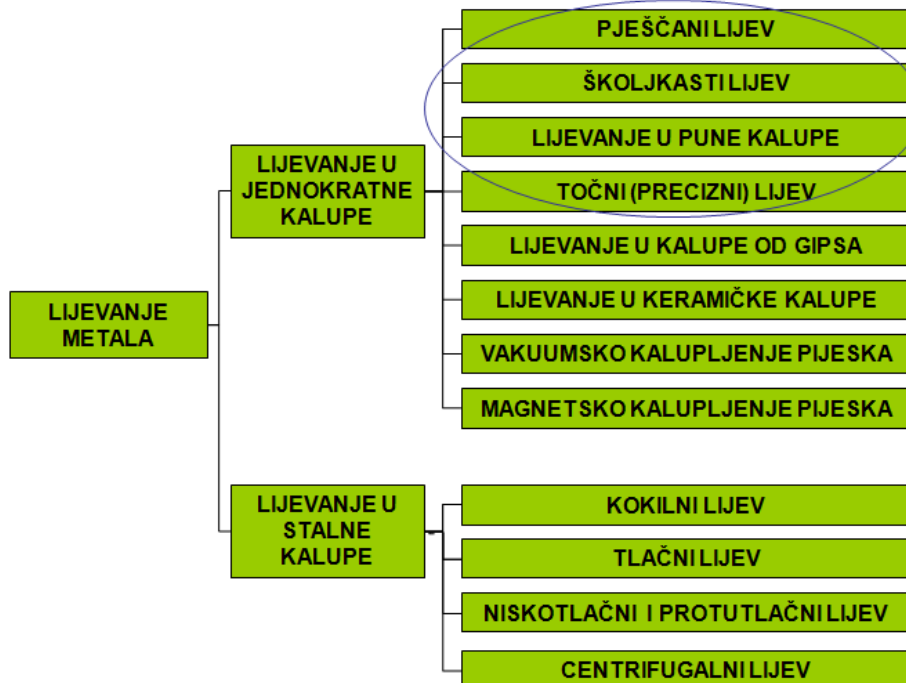
Slika 25. *Proizvodni koraci postupka livenja*

Prilikom proizvodnje odlivka dominirajuću ulogu može imati proces livenja, a može i izrada kalupa. U opštoj terminologiji, ako je primarna izrada kalupa govorimo o postupcima kalupovanja, a ako je primarna tehnologija livenja, o postupcima livenja. Postupci livenja (slika 26), dijele se prema ulivnoj sili, na gravitaciono livenje i livenje uz primjenu pritiska. Sljedeća podjela je obzirom na vrstu kalupa: livenje u kalupe za jednokratnu primjenu (izgubljeni kalupi) i livenje u kalupe za višekratnu primjenu (trajni ili stalni kalupi) (slika 27). Kalupi za jednokratnu primjenu mogu se izrađivati pomoću trajnih i jednokratnih modela. Kod gravitacionog livenja kalup se popunjava pod djelovanjem zemljine sile teže. Brzina strujanja rastopljenog metala zavisi od visine livenja i od izvedbe ulivnog sistema (način popunjavanja kalupne šupljine i broj skretanja rastopa). Pomoću izabranog presjeka ušća može se izračunati zapreminski protok, pa tako i vrijeme ulivanja odlivka definisanog oblika i zapremine. Kod livenja uz primjenu

pritiska, zavisno od pritiska, velike su brzine strujanja rastopljenog metala, pa je vrijeme popunjavanja kalupa vrlo kratko.



Slika 26. Podjela postupaka livenja prema ulivnoj sili, vrsti kalupa i modela



Slika 27. Podjela postupaka livenja prema vrsti kalupa

Kod lijevanja u jednokratne kalupe za izradu svakog pojedinog odlivka mora se svaki put izraditi novi kalup, tj. kalup je jednokratno upotrebljiv, dok se kod livenja u stalne kalupe pomoću jednog kalupa oblikuje veliki broj odlivaka. Izbor stalnog ili jednokratnog kalupa vrlo je složen, a zavisi od tehnoloških i ekonomskih kriterijuma, od kojih su najznačajniji vrsta legure koja se lije i veličina serije. Kalup mora biti izrađen od materijala temperaturno višestruko otpornijeg nego što je legura koja se lije. Zbog toga se odlivci legura više temperature topljenja liju u jednokratne kalupe.

Najviše se odlivaka lije u **jednokratne kalupe**. U jednokratnim kalupima mogu se liti odlivci svih oblika i dimenzija, mogu se liti svi metali, a primjereni su i za pojedinačnu i za serijsku i masovnu proizvodnju. Potrebno je naglasiti da se materijal od kojeg se izrađuje jednokratni kalup ne odbacuje odmah nakon livenja, nego se od istog tog materijala, uz određene tehnološke zahvate, ponovno izrađuje kalup. Približno 95% se može ponovno upotrebiti, što je vrlo ekonomično. Materijal za izradu jednokratnih kalupa naziva se kalupna mješavina, a sastoji se od osnovnog materijala pijeska sa prikladnim vezivima i dodacima. Budući da se kod korišćenja jednokratnih kalupa mora prije ulivanja za svaki odlivak izraditi novi kalup, zbog svoje brojnosti ti se kalupi izrađuju u livnici sa posebno za tu svrhu izvedenom opremom, na tzv. kalupnim linijama.

Stalni kalupi se izrađuju od izdržljivih metalnih materijala otpornih na toplotu, obično sivog liva i posebnog čelika koji su prošli specifičnu termičku obradu. Metalni kalupi nazivaju se kokile i koriste se prvenstveno za livenje neželjeznih materijala. Za njihovu izradu potrebni su skupe, specijalizovane mašine, pa je ta izrada vrlo skupa (više od 25.000 Eura, zavisno od složenosti odlivka). Šupljine u kokilama za budući odlivak izrađuju se mašinskom obradom CNC glodanjem, pomoću eroziomata ili livenjem i naknadnom mašinskom obradom.

Troškove izrade treba raspodijeliti na proizvedene odlivke i zato se ovi kalupi primjenjuju uglavnom u velikoserijskoj i masovnoj proizvodnji. Sloboda u konstruisanju odlivaka je ograničena, jer treba predvidjeti mogućnost vađenja odlivka iz kalupa. Ciklus izrade jednog odlivka je znatno kraći nego kod livenja u jednokratne kalupe, jer je veća brzina hlađenja odlivka, nego u pješčanom kalupu. Zbog bržeg hlađenja dobija se finija struktura (sitnije zrno) i bolja mehanička svojstva odlivka. Obzirom na njihovu veliku proizvodnost, postupci livenja sa stalnim kalupima pogodni su za mehanizaciju, automatizaciju i robotizaciju. Prednost trajnih kalupa je da se mogu ponovno koristiti od 1000 do 100.000 i više puta, zavisno od

legure koja se lije. Stalni kalupi često se sastoje od više segmenata i imaju metalna jezgra sa izvlakačima, kako bi se i složeniji odlivci mogli izvaditi iz kalupa.

8.3.1. Proizvodnja odlivaka u kalupima za jednokratnu upotrebu

8.3.1.1. Kalupni materijali, veziva, dodaci i premazi

Jednokratni kalupi i jezgra sastoje se od osnovnog materijala (vatrootporni mineral - pijesak), veziva i dodataka (slika 28). Sastav kalupne mješavine treba prilagoditi postupku kalupovanja (npr. fizičko, hemijsko vezivanje), metalu koji se lije (npr. temperatura ulivanja) i namjeni (npr. jezgra – veća propusnost za gasove od kalupa). Ako je potrebno, kalupi se dodatno mogu premazati posebnim premazima sa ciljem poboljšanja kvaliteta odlivka.



Slika 28. Sastav kalupne mješavine

Kalup i kalupni materijal imaju odlučujući utjecaj na kvalitet odlivka, npr. Tačnost dimenzija, kvalitet površine i mikrostrukturu koja definiše mehanička svojstva. Glavni zahtjevi koji se postavljaju na materijal za kalupovanje (kalupnu mješavinu) su:

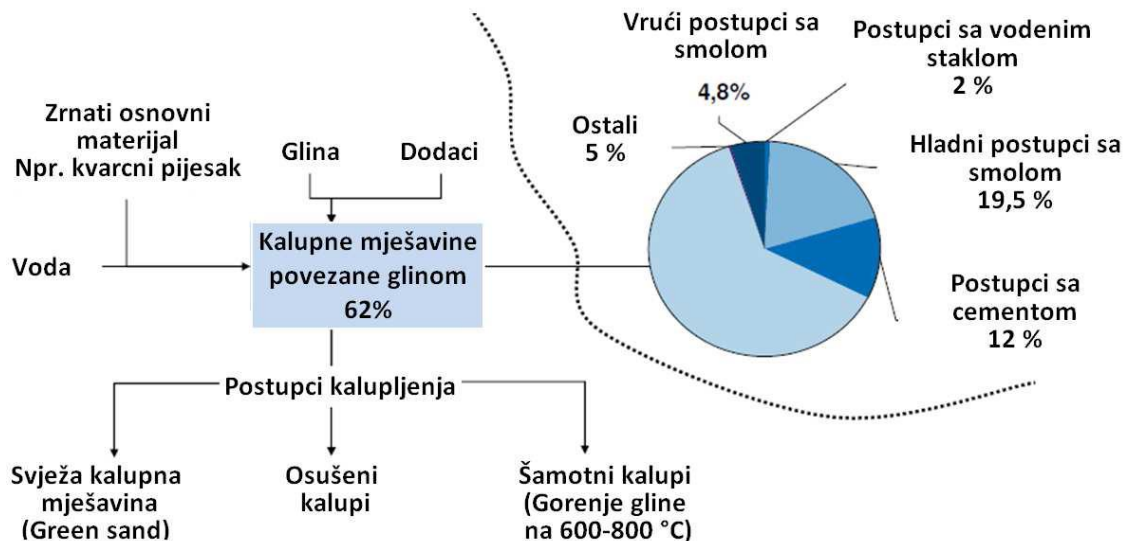
1. dobro oblikovanje
2. dovoljna čvrstoća (postojanost oblika i otpornost na eroziju nakon oblikovanja, kao i za vrijeme ulivanja i očvršćavanja)
3. visoka vatrootpornost
4. beznačajna nepoželjna reakcija sa rastopom
5. dovoljna propusnost za gasove (omogućavanje izlaza toplih gasova i vazduha iz jezgra i kalupa)

6. dobra razrušivost nakon livenja (kako bi se odlivak mogao skupljati bez pojave pukotina)
7. jednostavna mogućnost regeneracije-ponovnog korišćenja.

8.3.1.2. Postupci izrade jednokratnih kalupa

Za **izradu kalupa** koriste se: postupak sa sabijanjem kalupne mješavine (vezivo glina-voda), „hladni“ postupak smola-očvršćivač (No bake), postupak vodeno staklo-CO₂, postupak cement-pijesak, postupak zamrzavanja, vakuumsko kalupovanje, precizni liv, vrući postupak smola očvršćivač (školjkasti liv) i postupak livenja u pune kalupe. Postupci od drugog do petog ne razlikuju se bitno od prvog, obzirom na tehnološki tok. Razlika je samo u tome, što kvarcni pijesak nije povezan sa glinom i vodom i očvrstnut sabijanjem, već sa smolom i očvršćivačem, vodenim staklom i ugljen-dioksidom, cementom i vodom, kao i vodom i sredstvom za hlađenje, koji za očvršćavanje kalupne mješavine ne zahtjevaju sabijanje, već je dovoljno nasipanje uz pritiskanje oko modela i poravnavanje. Pod nazivom pješčani liv podrazumijevaju se prva tri postupka kalupovanja.

Pregled kalupnih mješavina za jednokratne kalupe prikazan je na slici 29.



Slika 29. Pregled kalupnih mješavina za jednokratne kalupe

Za **izradu jezgara** koriste se: no bake, cold box, hot box, warm box, shell (Croning) i postupak vodeno staklo-CO₂.

8.3.1.3. Načini kalupovanja

Izrada kalupa može biti ručna i mašinska.

Ručno kalupovanje

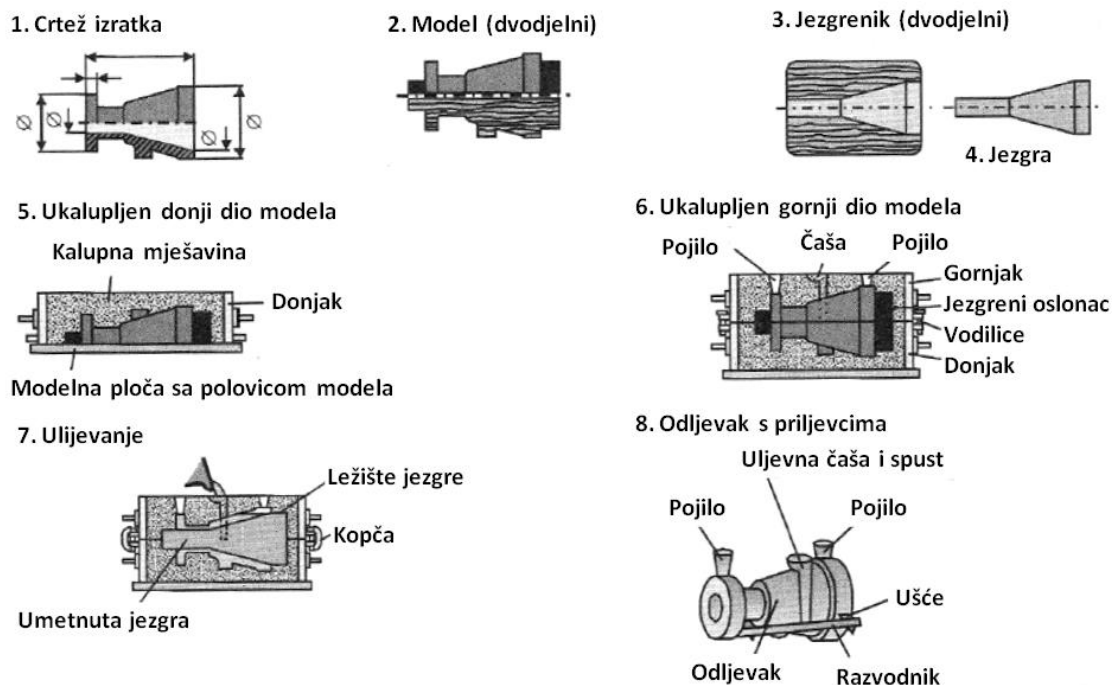
Sabijanje sipke kalupne mješavine, nasute preko modela u kalupnik je osnova za nastajanje i očvršćavanje kontura kalupne šupljine. Pri ovom fizičkom postupku, kao posljedica veće gustine pakovanja nastaju sile spajanja između zrna pijeska i glinenog veziva. Tako između zrna nastaju mostovi od gline, koji kalupu daju potrebnu čvrstoću. Kalupi očvršćavaju sabijanjem. Za ručnu izradu kalupa koriste se zatvoreni, a rijede otvoreni kalupi (slika 30).



Slika 30. *Obuka iz ručne izrade zatvorenih kalupa i vađenje odlivka proizvedenog u otvorenom kalupu*

Na slici 31 prikazan je tok postupka izrade odlivka koji počinje izradom nacрта. Najprije se izrađuju dvodjelni model i jezgrenik. Model služi za dobijanje šupljine u kalupu koja odgovara obliku odlivka, a jezgrenik se koristi za izradu jezgra. Jezgro se umeće u kalup i služi za dobijanje unutarnje šupljine u odlivku. Za fiksiranje jezgra u kalupu, model se mora proširiti za jezgreni oslonac. Pomoću jedne polovine modela prvo se sabija kalupna mješavina u donjem kalupniku. Nakon sabijanja donja polovina kalupa se okreće i na nju se pomoću vodilica stavlja gornji kalupnik. Nakon postavljanja druge polovine modela i komponenti ulivnog sistema (ulivna čaša, sprovodnik, razvodnik i ulivnik) izvodi se sabijanje kalupne mješavine

u gornjoj polovini kalupa. Kroz ulivni sistem rastopljeni metal teče u kalupnu šupljinu.



Slika 31. Tok postupka izrade odlivka ručnim kalupovanjem

Mašinsko kalupovanje

Kalupi sa svježom kalupnom mješavinom očvršćavaju sabijanjem mješavine na različitim mašinama. Razvojem modelne ploče (slika 32), postalo je moguće polovine kalupa izrađivati odvojeno. Pritom je na jednu modelnu ploču pričvršćena polovina modela koja oblikuje kalupnu šupljinu u donjoj polovini kalupa, a na drugu modelnu ploču polovina modela koja oblikuje kalupnu šupljinu u gornjoj polovini kalupa. Pored modela pričvršćen je i ulivni sistem sa čašom, sprovodnikom, razvodnikom i ulivnicima. Zbog raznolikosti serija odlivaka koje treba proizvesti, razvijene su segmentne modelne ploče sa izmjenljivim segmentima modela odlivaka ili ulivnog sistema.



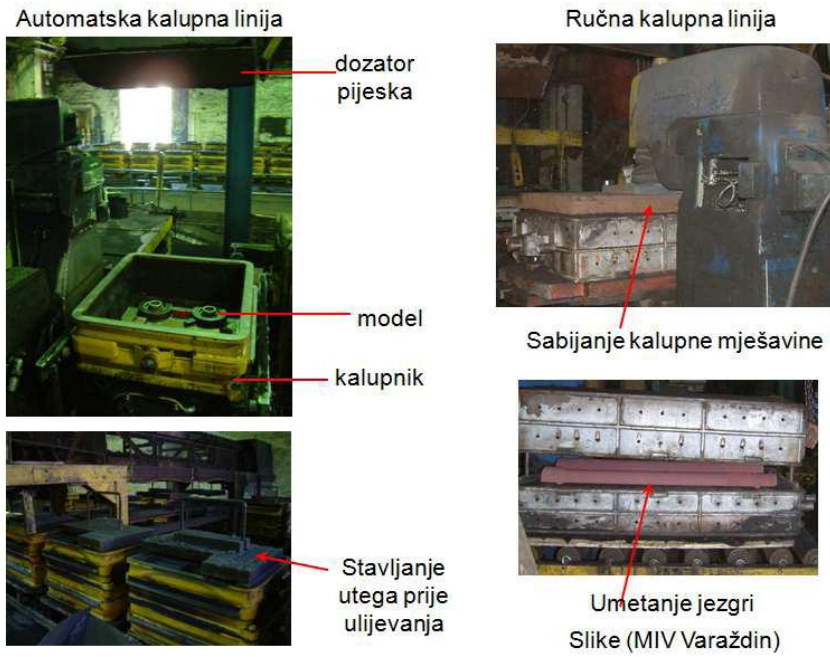
a)



b)

Slika 32. *Segmentna modelna ploča i jednodjelna ploča za gornju i donju polovinu kalupa. Crno su označeni jednodjelni oslonci na modelu*

Na slici 33 prikazano je mašinsko kalupovanje na ručnoj i automatskoj kalupnoj liniji, a djelovi automatske kalupne linije prikazani su na slici 34.



Slika 33. *Mašinsko kalupovanje na automatskoj i ručnoj kalupnoj liniji*



Slika 34. *Djelovi automatske kalupne linije*

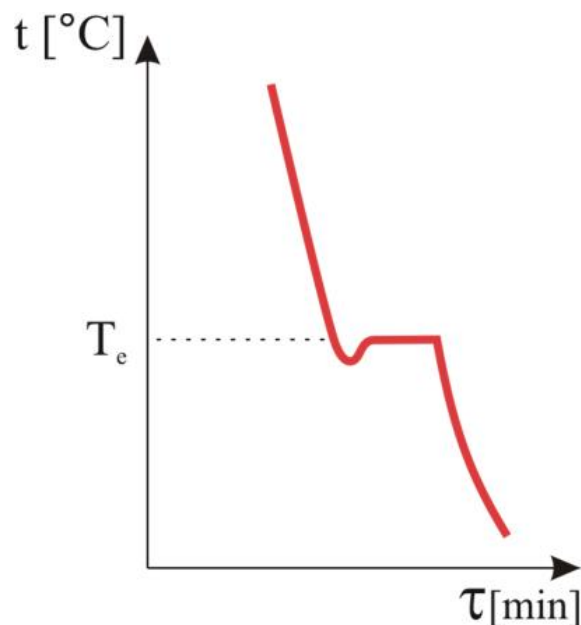
8.4. Očvršćavanje metala

8.4.1. Pojave pri očvršćavanju čistih metala

Zagrijavanjem metala raste temperatura, a ujedno se povećava i zapremina. Joni u kristalnim rešetkama nijesu u stanju mirovanja nego osciliraju oko svojih srednjih položaja frekvencijom oko 10 THz, sa amplitudama pomaka do 0,1 parametra rešetke. Porastom temperature povećava se energija titranja jona i kada se nadvladaju kohezivne sile dolazi do topljenja. U rastopu su atomi još više razmaknuti nego u čvrstom stanju i zapremina rastopa je nekoliko procenata veća od zapremine čvrstog stanja.

Ako rastopu i dalje dovodimo toplotu on će se pregrijavati i na nekoj temperaturi iz njega se izdvajaju atomi više energije koji stvaraju metalne pare. Nasuprot tome, ako se rastop hladi konstantnim oduzimanjem toplote (npr. hlađenje lonca na mirnom vazduhu) metalne pare se kondenzuju, temperatura rastopa pada i započinje očvršćavanje, najprije po ivicama lonca, a zatim i u sredini.

Neka se promjena temperature bilježi u dijagramu temperatura - vrijeme. Dobija se kriva hlađenja na kojoj se mogu proučavati neke pojave kod očvršćavanja (slika 35). Praćenjem pojava u rastopu i promjene temperature može se uočiti da se rastop dosta jednoliko hladi do početka očvršćavanja, zatim nastaje zastoj u padu temperature sve dok rastop potpuno ne očvrstne. Nakon toga temperatura opet dosta jednoliko pada.

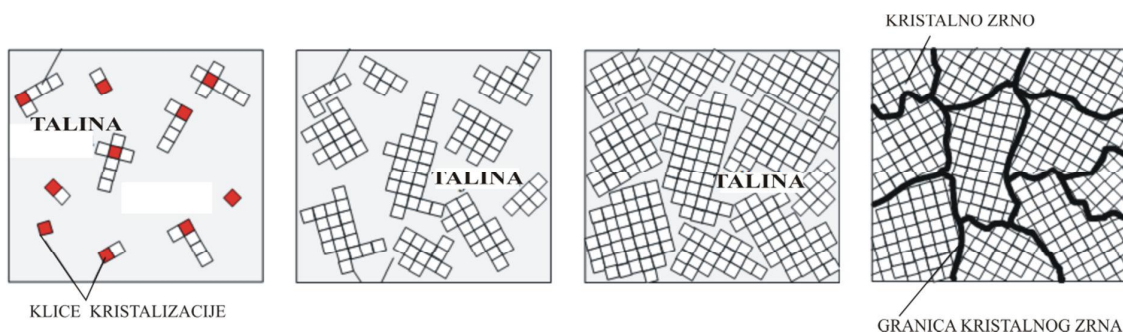


Slika 35. Kriva hlađenja

Zastoj na krivoj hlađenja nastaje zbog oslobađanja latentne toplote očvršćavanja, koja je svojstvena pojedinim elementima.

Znatan uticaj na formiranje strukture ima brzina hlađenja v_h , koja predstavlja odnos pada temperature i datog vremenskog intervala:

$$V_h = dT/dt \text{ [K/s]}$$



Slika 36. *Nastanak kristala iz rastopa*

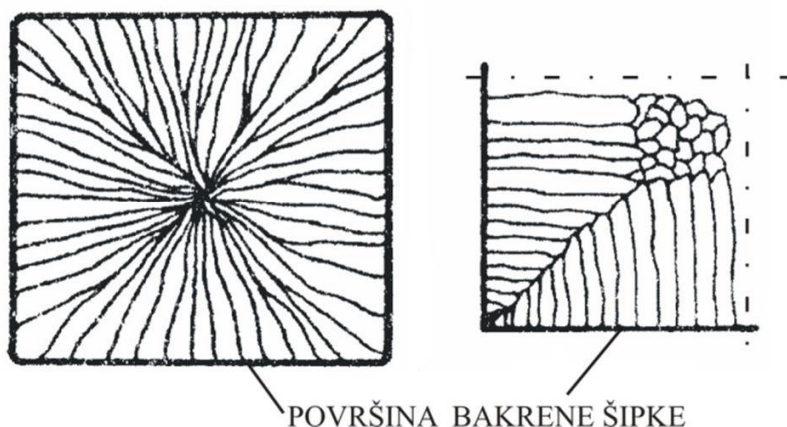
Snižanjem temperature do temperature očvršćavanja započinje kristalizacija. Kristaliti nastaju na mjestima finih nečistoća uz hladne zidove kalupa ili na mjestima slučajnog zgušnjavanja atoma koji se zatim vezuju u kristalnu rešetku. Amplitude oscilacija atoma se smanjuju, a višak energije se predaje okolini (latentna toplota očvršćavanja). Kristal raste u različitim smjerovima (slika 36), ali se obično zapaža pretežni smjer rasta suprotno od smjera odvođenja toplote. Kristal koji raste može se zbog cirkulacije rastopa lomiti na više dijelova oko kojih dalje napreduje kristalizacija. U međuprostoru između kristala nalazi se preostali rastop koji postupno očvršćava. Na kraju ostaje čvrsto stanje sa velikim brojem različito orjentisanih kristalnih zrna.

Oblik i veličina kristalnih zrna zavise od brzine očvršćavanja, ali i od broja mjesta na kojima je započinjalo očvršćavanje. Ova mjesta nazivaju se klice kristalizacije jer se najčešće radi o fino raspršenim nečistoćama visoke tačke topljenja.

Trajanje očvršćavanja zavisi od intenziteta odvođenja toplote i mijenja se u širokom rasponu od nekoliko desetaka minuta kod masivnih odlivaka, nekoliko sekundi kod zavarenih spojeva kao i mikrosekundi kod dobijanja amorfne metalne strukture. Što je hlađenje sporije i očvršćavanje duže to nastaju veća zrna. Važi i obrnuto. Ako je prilikom očvršćavanja brzina nastajanja novih klica velika dobija se sitnozrna struktura. Očvršćavanje započinje na više mjesta, pa ne mogu narasti velika zrna. Inače je brzina

nastajanja klica specifičnost pojedinog metala, ali se na to može djelovati dodavanjem vještačkih klica.

Na oblik i veličinu kristalnih zrna u očvrslom materijalu najlakše se može uticati usmjerenim hlađenjem. Na slici 37 prikazani su neki slučajevi strukture kao posljedice usmjerenog odvođenja toplote. Kod oštih ivica (koji se inače u livarstvu izbjegavaju) dobija se nepovoljan smjer kristala na ivici, koji se lako lome. Zaobljena ivica odlivka omogućava nastanak povoljnije orijentisanih zrna. Kod odlivka sa različitim debljinama mogu se u djelove kalupa, gdje je zapremina rastopa velika, dodati komadi za brže hlađenje, a na mjestima tanjih presjeka dodati izolacioni materijal za usporavanje hlađenja, čime se postiže približno jednaka veličina zrna u čitavom komadu. Kod hlađenja samo u jednom smjeru, kao u slučaju izoliranog cilindra sa hladnim dnom, dobijaju se aksijalno orijentirana kristalna zrna.



Slika 37. Bakarna šipka zaobljenih ivica i oštih ivica

8.4.2. Očvršćavanje legura

U praksi se znatno više od čistih metala koriste legure. Razlozi su višestruki: tehnički čisti metali teško se dobijaju u pročišćenom stanju, skupi su, premekani i niske čvrstoće, nepovoljnih hemijskih i fizičkih svojstava, često teško obradivi standardnim postupcima obrade. Tehnički čisti metali su obično oni koji imaju najviše 0,1% primjesa. Veće količine primjesa su ili nečistoće ili namjerno dodati legirajući elementi, i te metale nazivamo legure.

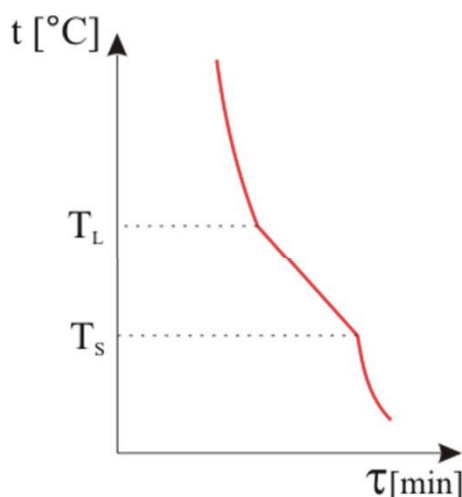
Do nastajanja legura dolazi miješanjem metala sa metalima, ali i s drugim elementima. Svaki pojedini element smjese naziva se komponenta legure. Broj komponenata koje se praktično koriste iznosi oko 80. Od ovih komponenata je u primjeni oko 3000 dvokomponentnih i 80000 trokomponentnih i višekomponentnih legura.

Pojave kod očvršćavanja legura su nešto složenije nego kod čistih metala i mogu se grubo svrstati u tri grupe:

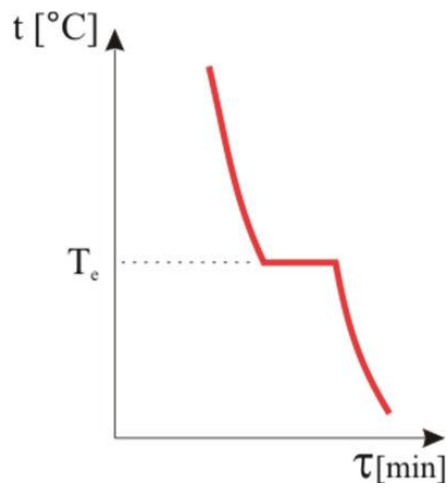
- Očvršćavanje legure sa komponentama potpune rastvorljivosti u rastopu i čvrstom stanju odvija se u temperaturnom intervalu, umjesto na jednoj temperaturi, kao kod čistog metala. Početak i završetak očvršćavanja je unutar intervala temperatura očvršćavanja komponenti (slika 38). Postojanje intervala očvršćavanja sa usporenim hlađenjem objašnjava se manjim oslobađanjem toplote pri očvršćavanju, jer samo dio atoma komponente više tačke topljenja može na odgovarajućoj temperaturi stvarati rešetku, a u nju se uvrštavaju atomi rastvorene komponente.

- Postoje legure kojima je rastvorljivost u rastopu potpuna, a u čvrstom stanju djelimična ili čak nikakva. Kod tačno određenih koncentracija komponenti moguće je stvaranje rešetki na nižoj temperaturi od temperature očvršćavanja obje komponente. Nastalo čvrsto stanje je eutektikum, a kriva hlađenja ima oblik isti kao za čisti metal, samo je temperatura očvršćavanja niža od temperature očvršćavanja komponenti (slika 39).

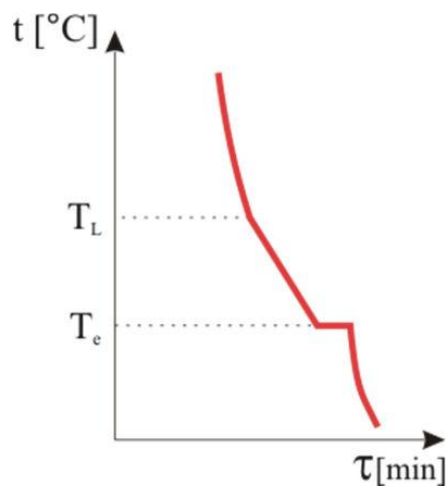
- Postoji mogućnost da legura ima koncentraciju blisku eutektičkoj, tako da očvršćavanjem najprije započinje jedna faza, a ostatak rastopa očvrstne kao eutektikum. Kriva hlađenja dobija oblik kao na slici 40.



Slika 38. Krive hlađenja legure sa potpunom rastvorljivošću u čvrstom stanju



Slika 39. *Kriva hlađenja legure sa eutektikumom*



Slika 40. *Kriva hlađenja legure sa eutektikumom*

9. TOPLA I HLADNA PLASTIČNA PRERADA (POSTUPCI, MEHANIZMI OJAČAVANJA, REKRISTALIZACIJA, FAZNE TRANSFORMACIJE, KVALITET POVRŠINE)

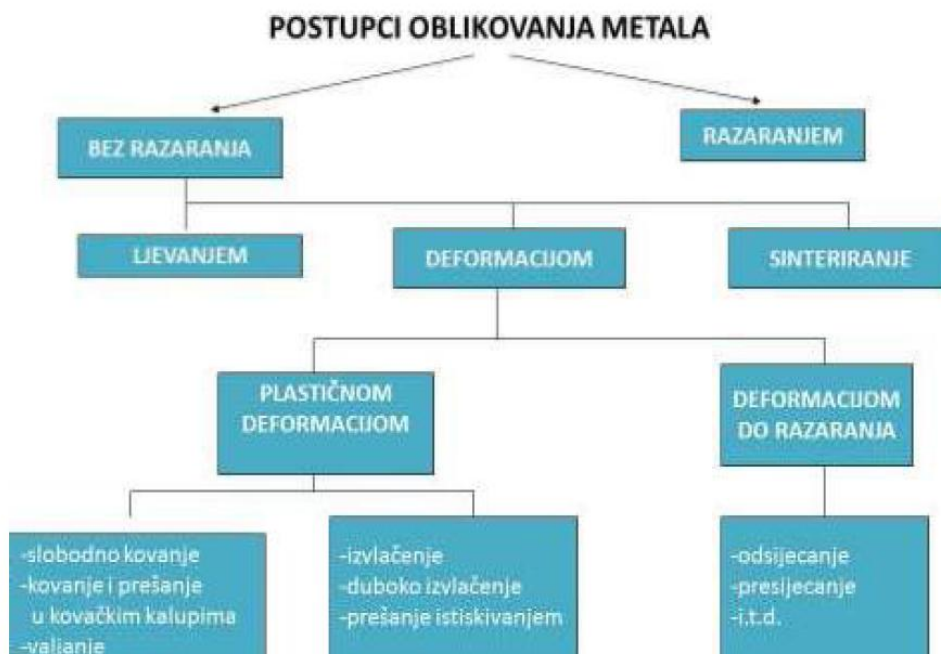
Čvrstoća metalnih materijala može se povećati na sledeći način: hladnom deformacijom, rafinacijom kristalnog zrna, legiranjem, taloženjem sekundarnih faza, armiranjem vlaknima ili disperznim česticama i td.

Oblikovanje metala deformacijom vrši se sa ciljem izmjene oblika i dimenzija proizvoda bez razaranja.

Metali i njihove legure mogu se oblikovati u poluproizvode ili gotove proizvode deformacijom bez razaranja i sa razaranjem.

9.1. Postupci oblikovanja deformacijom

Oblikovanje metala provodi se sa i bez razaranja. Postupcima sa razaranjem konačan oblik proizvoda dobija se odvajanjem čestica. Metali i njihove legure se oblikuju bez razaranja livenjem, deformacijom i sinterovanjem. Preko 85% proizvedenog čelika prerađuje se oblikovanjem deformacijom. Na slici 41 dat je pregled postupaka obrade metala deformacijom.



Slika 41. Postupci prerade metala i njihovih legura

Glavni industrijski postupci kojima se plastičnom deformacijom oblikuju metali i legure su:

- slobodno kovanje i utiskivanje
- kovanje i utiskivanje u kalupima
- utiskivanje istiskivanjem
- utiskivanje tečenjem
- valjanje
- izvlačenje u hladnom stanju
- savijanje limova i traka
- izvlačenje

Oblikovanje metala razaranjem vrši se metodama odsijecanja i presijecanja. U metalurškoj praksi kao samostalne tehnologije nemaju veliku primjenu (kao npr. valjanje), ali su sastavni dio navedenih tehnologija, npr. kod kovanja.

9.2. Deformaciono ojačavanje metala

Poznato je da se prilikom deformisanja metala u hladnom stanju povećava tvrdoća i čvrstoća, a smanjuje se plastičnost. Takođe, tokom hladne deformacije smanjuje se električna provodljivost, gustina i koroziona otpornost. Od svih promjena osobina, koje su rezultat deformacije, svakako da je najvažnije deformaciono ojačavanje, koje se ogleda u kontinuiranom povećanju otpora deformaciji sa rastom stepena deformacije.

Zahvaljujući deformacionom ojačavanju, čvrstoća metalnih materijala može se znatno povećati, naročito kod tankih limova i žice. Takođe, deformaciono ojačavanje ima veliki uticaj na procese prerade metala u plastičnom stanju. Potrebna energija i režim deformisanja pri oblikovanju metala u velikoj mjeri zavise od brzine deformacionog ojačavanja materijala koji se obrađuje. Prema tome, stepen ojačavanja deformacijom glavni je parametar od koga zavisi učestanost i broj međufaznih žarenja (ovo je uvijek skupa operacija) neophodnih da se metalu povрати sposobnost za oblikovanje deformacijom.

Ako se komad metala optereti mogu se primijetiti deformacije. Povećanjem sile raste i deformacija. Nakon neke postignute veličine sile, deformacija raste brže od porasta sile i konačno dolazi do loma ako naprezanje u metalu pređe vrijednost čvrstoće materijala R_m .

Neki materijali pokazuju sve ove faze ponašanja pod opterećenjem, dok neki pokazuju samo jednu od ovih faza. Prilikom rasterećenja metala može se zapaziti da se metal (eventualno) vraća u prvobitni oblik. Ukoliko je naprezanje bilo preveliko, nakon rasterećenja ostaje trajna deformacija.

Elastična deformacija nastaje ako se dimenzije nakon rasterećenja materijala vraćaju na prvobitne vrijednosti (prije djelovanja opterećenja). Ovu zakonitost je prvi obradio R. Huk u 17. vijeku i izrazio je formulom:

$$\sigma = E \cdot \varepsilon \text{ [N/mm}^2\text{] [MPa]}$$

gdje je:

σ = elastično naprezanje, [N/mm²]

E = modul elastičnosti, [N/mm²], nazvan Youngov modul (za rastezanje)

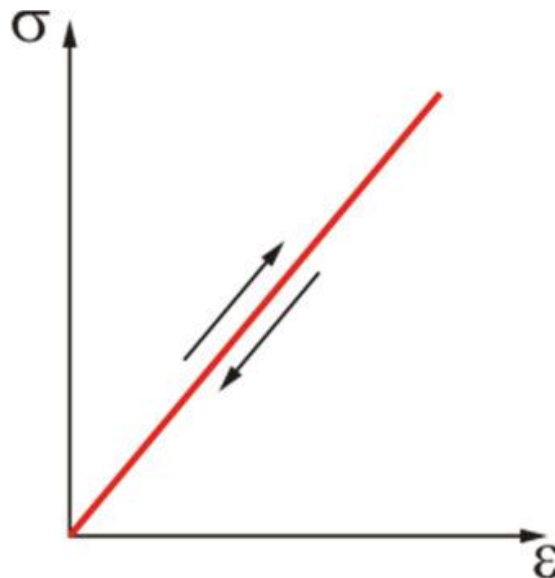
ε = deformacija [%].

Materijal opisan Hukovim zakonom je idealno elastični materijal (slika 42).

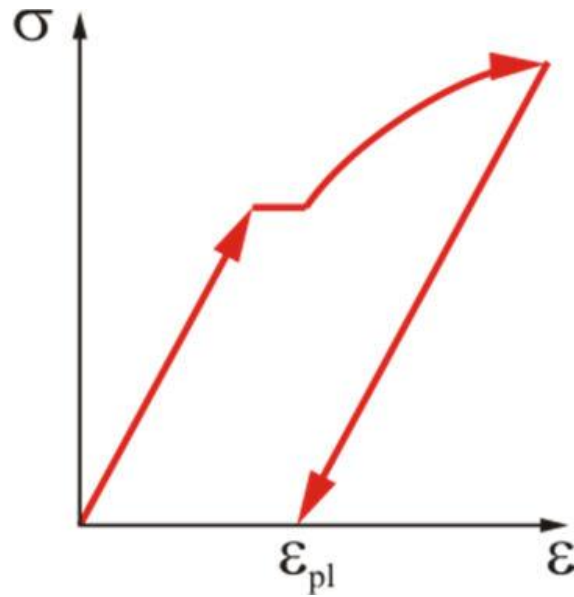
Ovakvo ponašanje pokazuju krti materijali (zakaljeni čelik, sivi liv).

Materijal koji bi nakon svakog opterećenja pokazivao trajnu deformaciju je idealno plastični materijal (slika 43). Ovakvo se ponašaju neki čisti metali i legure (bakar, aluminijum).

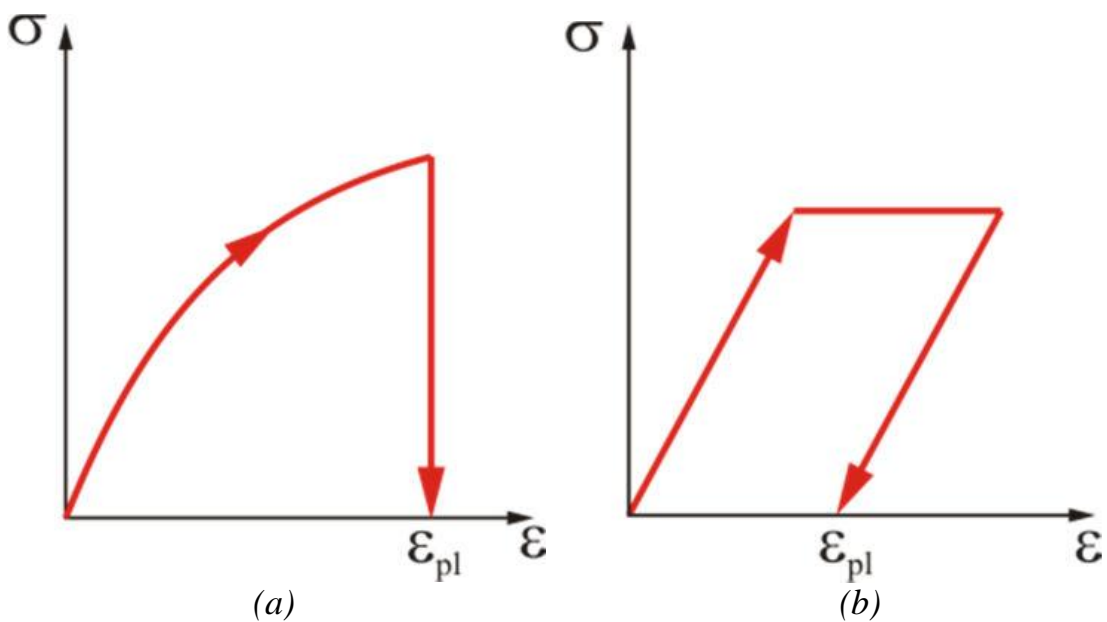
Većina materijala pokazuje najprije područje elastičnosti, a zatim plastičnosti pri višim napreznjima. Ovo su elastoplastični materijali, tipični predstavnik je ugljenični čelik (slika 44).



Slika 42. *Idealno elastični materijal*



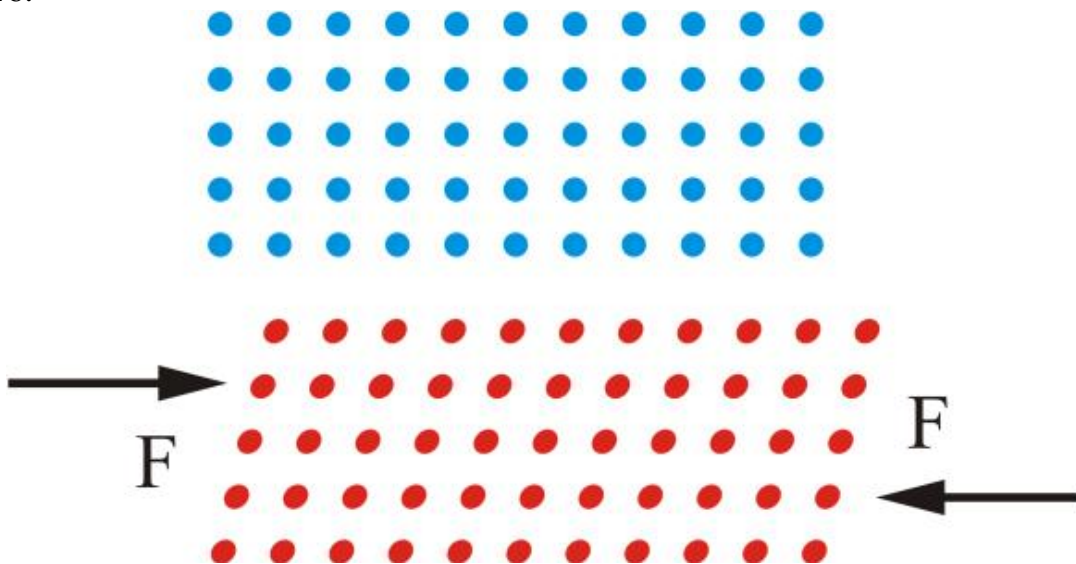
Slika 43. *Idealno plastični materijal*



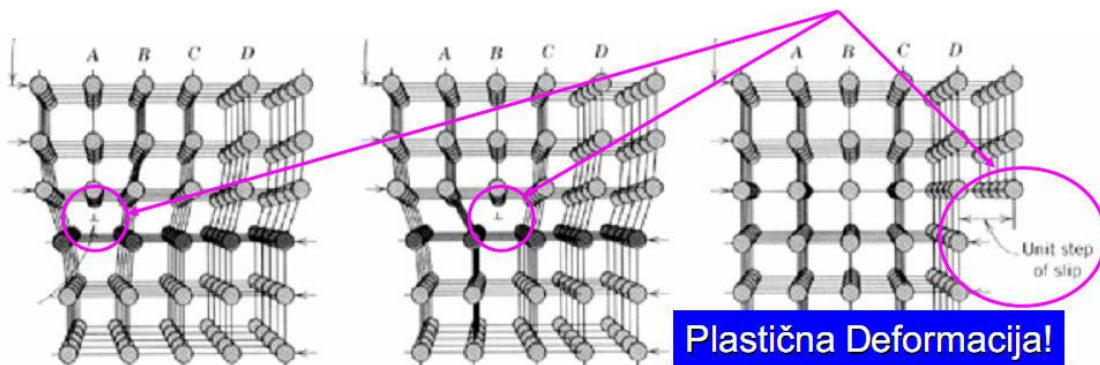
Slika 44. *Elasto-plastični materijal bez očvršćenja (a) sa očvršćenjem (b)*

Ove vidljive pojave kod deformacije metala moguće je objasniti uticajem nepravilnosti kristalne rešetke na ponašanje metala pod opterećenjem. Djelovanje sile na metal može se posmatrati na kristalnom bloku (slika 45). Privlačne sile između atoma možemo zamisliti kao elastične opruge koje drže atome na okupu. Neka na dvije suprotne ravni djeluje sila F . Pod djelovanjem sile pomjeraju se ravni što izaziva rastezanje opruga. Najveći

otpor prema rastezanju nastaje kada se atomi pomjere za polovinu međusobnog rastezanja, tada je rastegnutos opruge najveća. U ovom položaju postaje svejedno na koju će se stranu ostvariti veza, pa se red atoma sada pomjera za jedan korak, a veze se uspostavljaju sa novim atomima (ove „opruge“ su zamjena za sile kojima elektronski oblak drži jone na okupu). Na ovaj način deformacija se do polovine rastezanja odvija kao elastična, a nakon toga kao plastična. U deformisanju sudjeluju svi atomi, a potrebne sile bile bi vrlo velike za svladavanje veza svih atoma istovremeno. U stvarnim kristalima, obzirom na veliku gustinu dislokacija, deformisanje se odvija klizanjem dislokacije uzduž ravnine klizanja. Veza među atomima se na mjestu dislokacije lako prebacuje sa atoma na atom dok dislokacija ne izađe na suprotnu stranu bloka (slobodna površina ili granica zrna), kao na slici 46.

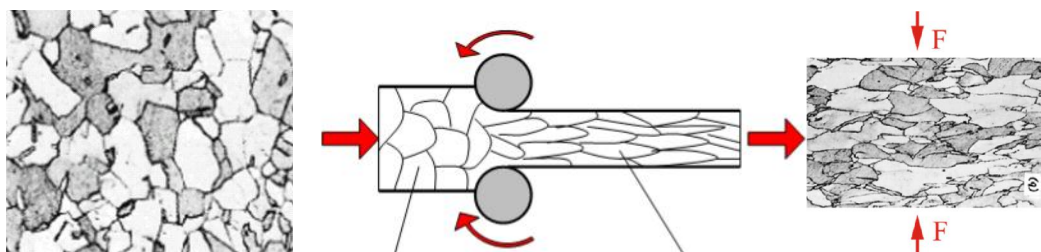


Slika 45. Deformacija idealnog kristala



Slika 46. Deformacija kristala sa dislokacijom

Vidljivo je da mobilnost dislokacija bitno utiče na mogućnost deformisanja tako da se mnogi tehnološki postupci očvršćavanja materijala svode na blokiranje dislokacija u metalu. Plastična deformacija vidljivo mijenja spoljašnji oblik metalnog predmeta, a mijenja se i oblik kristalnih zrna. Po pravilu zrna postaju usmjerena i usitnjena usljed plastične deformacije (slika 47). Postoji granična plastična deformacija nakon koje se zrno toliko usitni da dolazi do drobljenja ili loma metala.



Slika 47. *Promjena oblika zrna hladnom deformacijom*

Jedan primjer očvršćenja i loma zbog pretjerane plastične deformacije je previjanje žice. Većina metala izdrži jedva nešto više od deset previjanja do loma zbog velikih izmjeničnih plastičnih deformacija.

Deformisanje izobličuje kristalna zrna, umnožava dislokacije i stvara druge strukturne nepravilnosti. Osim toga, u metalu zaostaju elastično rastegnuta i pritisnuta područja. Suma naprezanja koju izazivaju ove elastične deformacije jednaka je nuli i prema spolja nema nikakvog djelovanja, pa se ova naprezanja zovu unutrašnja naprezanja. Ova unutrašnja naprezanja zbrajaju se sa spoljašnjim naprezanjima i mogu izazvati lokalnu plastičnu deformaciju.

9.3. Mehanizam deformacionog ojačavanja

Metali deformaciono ojačavaju složenim mehanizmom. Postojeće teorije deformacionog ojačavanja se uglavnom ograničavaju na analizu reakcija između pojedinih dislokacija. Dislokacije su uprošćeni modeli u odnosu na stvarno stanje, jer deformaciono ojačavanje ne zavisi toliko od pojedinačnih dislokacija, koliko od ponašanja grupa velikog broja dislokacija koje se formiraju prilikom plastične deformacije.

Sve teorije deformacionog ojačavanja polaze od pretpostavke da pri plastičnoj deformaciji, dislokacije međusobno reaguju i obrazuju nepokretne dislokacije, koje su prepreke za kretanje drugih dislokacija. Sa

napredovanjem deformacije proje prepreka se povećava, pa je potrebno primijeniti sve veći i veći napon da bi se deformacija nastavila.

Glavna pažnja teorije deformacionog ojačavanja je prvenstveno usmjerena ka objašnjenju krivih deformacije kristala. Pri tome se nastoji da se na osnovu eksperimentalnih podataka o brzini deformacionog ojačavanja, dislokacionoj substrukтури i linijama klizanja, definiše mehanizam povećanja čvrstoće za svaki stadijum posebno.

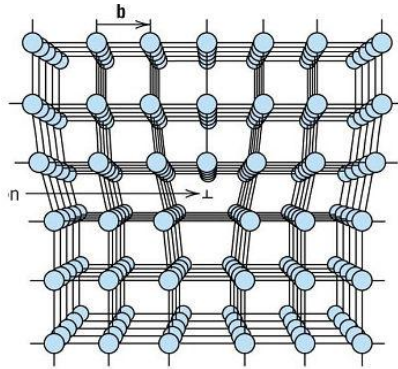
Deformacija polikristalnih metalnih tijela ima niz osobnosti u odnosu na deformaciju monokristala. Kristalna zrna su različito orjentisana, statistički ravnomjerno u svim pravcima. Zbog toga, pri ispitivanju zatezanjem, pojedinačna zrna se različito deformišu, jer na njih djeluju susjedna zrna i sprečavaju ih da slobodno mijenjaju oblik. Svako zrno se deformiše usaglašeno sa zrnima koja ga okružuju, tj. promjena oblika bilo kojeg zrna mora biti u skladu sa promjenom oblika susjednih zrna. Zapravo, ako bi različito orjentisana zrna mijenjala svoj oblik nezavisno jedno od drugog, došlo bi do obrazovanja šupljina između njih i do narušavanja kompaktnosti materijala.

Atomi legirajućeg elementa rastvoreni u osnovnom metalu izazivaju promjenu mehaničkih osobina kao i niz specifičnih pojava pri deformaciji čvrstih rastvora. Tako na primjer, granica tečenja čvrstog rastvora je uvijek veća nego osnovnog metala. Rastvoreni atomi takođe utiču na brzinu deformacionog ojačavanja, a mogu da uzrokuju izraženu granicu tečenja, trake tečenja i druge efekte. Sve ove pojave su rezultat reakcija između rastvorenih atoma i dislokacija.

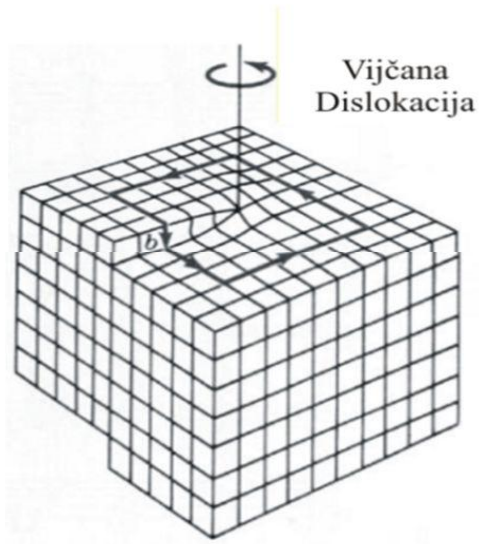
Dislokacije (linearne nepravilnosti) su područja u kojima u nizu nedostaju atomi. Naziv dolazi od latinskog *dislocare* (premjestiti). Dužina dislokacija iznosi do nekoliko stotina parametara rešetke, a može biti u pravcu (ugaona) ili se spiralno penjati (vijčana). Uticaj dislokacija je izuzetno veliki na mehanička svojstva materijala, naročito na plastičnu deformaciju.

Dislokacije nastaju prilikom očvršćavanja kada se susretnu kristalne ravni od kojih je sa jedne strane jedna manje, kako je pokazano na slici 48 (a).

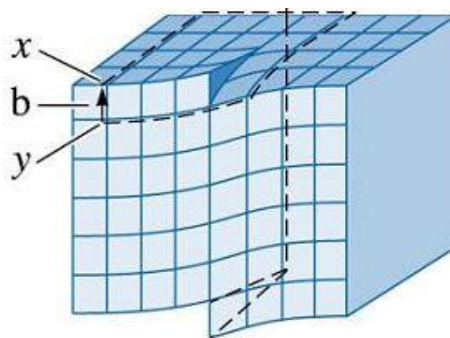
Vijčana dislokacija nastaje spiralnim rastom kristala – slika 48 (b i c). Od teorijskog modela dislokacija kojim je objašnjen nesrazmjer između teorijske i stvarne čvrstoće metala, do eksperimentalnog utvrđivanja postojanja dislokacija pomoću elektronskog mikroskopa, izveden je ogroman istraživački rad o svojstvima i ponašanju dislokacija.



a)



b)



c)

Slika 48. *Nastanak ugaone i zavojne dislokacije*

9.4. Oporavljanje i Rekristalizacija

Pokretačka sila za oporavljanje je energija koja je akumulirana u deformisanom metalu. Pri zagrijavanju se ova energija postepeno oslobađa u vidu toplote. Ovo jasno pokazuju rezultati mjerenja razlike snage ΔP pri elektrokontaktom zagrijavanju ekvivalentnih uzoraka od deformisanog i nedeformisanog metala. Naime, za zagrijavanje deformisanog metala potrebna je manja snaga zbog oslobađanja akumulirane energije. Akumulirana energija se oslobađa u širem temperaturnom intervalu i kroz više stadijuma. Najveći dio akumulirane energije se oslobađa pri rekristalizaciji.

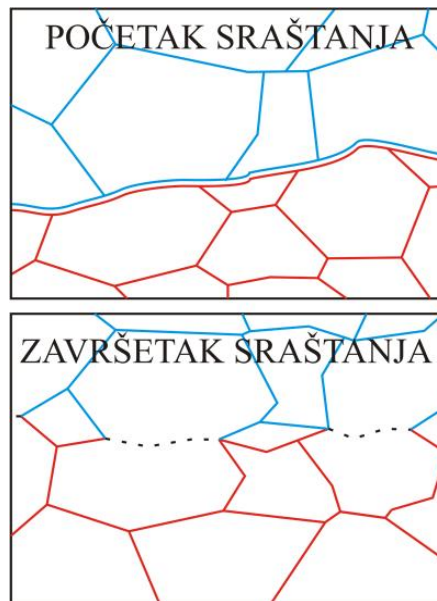
Rekristalizacija se dešava stvaranjem klica i rastom novih nedeformisanih zrna na račun deformisane strukture. Rekristalizacija traje sve dok se deformisana struktura potpuno ne zamijeni novom nedeformisanom strukturom. Suštinska razlika između oporavljanja i rekristalizacije je u tome što se u procesu oporavljanja mijenja raspored dislokacija, a ne i njihova gustina, dok se u procesu rekristalizacije gustina dislokacija veoma smanjuje i uklanjaju granice subzrna. Ova razlika se ispoljava i u karakteru promjena mehaničkih osobina, jer se granica tečenja i čvrstoća naglo smanjuju, a povećava se plastičnost.

Pokretačka sila za rekristalizaciju je energija koja je akumulirana u metalu za vrijeme deformisanja, a koja se nije oslobodila u procesu oporavljanja. Mada oporavljanje obično prethodi rekristalizaciji, veći dio energije, koja se akumulirala u metalu za vrijeme deformacije, oslobađa se za vrijeme rekristalizacije.

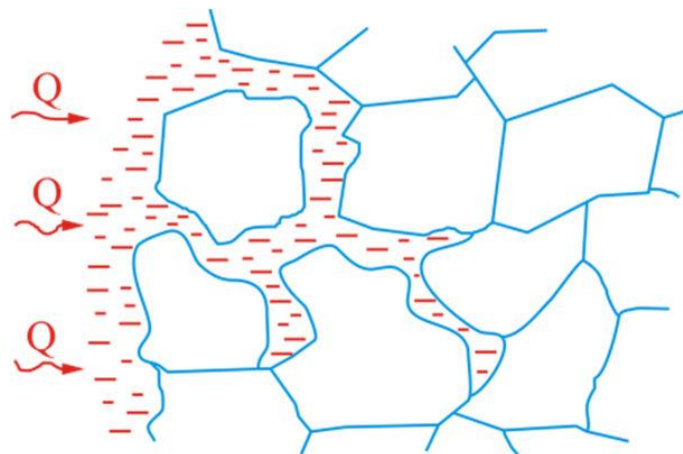
Za većinu metala temperatura rekristalizacije je T_r oko $0,5 T_t$ (T_t = temperatura topljenja u stepenima Kelvina). Zrna izdužena plastičnom deformacijom imaju veću površinu od zrna poliedarskog oblika, a time i veću površinsku energiju. Povišena temperatura omogućava mobilnost granica, pa se izdužena zrna razdvajaju na više manjih kuglastih zrna, od kojih svako ima manju površinsku energiju. Ovako se rekristalizacijom dobija materijal izotropnijih svojstava od anizotropnog deformisanog materijala.

Zagrijavanjem na temperaturu veću od T_r dolazi do postepene koagulacije manjih zrna u velika zrna, pri čemu se apsorbuju granice zrna, a atomi primjesa difunduju prema novonastalim granicama. Gustina dislokacija pada, ali broj vakancija raste. Kod jako visokih temperatura zrna mogu toliko narasti da plastičnost metala jako padne.

Ukrupnjenje zrna je posebno izraženo kod čistih metala, dok kod legura nije moguće pretjerano smanjiti broj zrna zbog toga što atomi primjesa migriraju prema granicama zrna i blokiraju koagulaciju. Na visokim temperaturama, uz dovoljan pritisak ravni, dolazi do srastanja čistih metalnih površina. Zrna sa suprotnih ravni u dodiru će srasti i apsorbovati zajedničke granice (slika 49). Zagrijavanjem metala blizu temperature topljenja T_t moguće je topljenje po granicama između zrna, gdje je inače metal niže temperature topljenja (očvršćava posljednji). U nekim slučajevima ovo međugranično topljenje izaziva pukotine između zrna (slika 50).



Slika 49. *Srastanje materijala*



Slika 50. *Topljenje između zrna*

9.5. Fazne transformacije

Kod konstantnog pritiska, za različite temperature i hemijski sastav, u spoju dva elementa takođe dobijamo različite kristalne strukture-faze i tzv. ravnotežni fazni dijagrami daju nam uvid u vrstu faza. Promjenom temperature prelazimo iz područja ravnotežnog stanja jedne faze u područje druge faze pri čemu dolazi do određenog preuređenja atoma (fazna transformacija). Međutim fazni dijagrami ne daju odgovor na pitanje kako dolazi do transformacije faza (kinetika fazne transformacije) ako se temperatura i pritisak mijenjaju. Za razliku od ravnotežnih faza, gdje su tačkasti defekti, dislokacije, greške u slijedu mrežnih ravni i međufazne granice praktično nebitni za opisivanje ravnotežnih faza, kod faznih transformacija imaju itekako važnu ulogu. Svaka fazna transformacija zahtijeva preuređenje atomske strukture, dakle pomjeranje atoma, što nam ukazuje na osnovnu definiciju fazne transformacije.

Međutim treba odmah napomenuti da svako pomjeranje ili pregrupisanje atoma ne mora biti fazna transformacija. Većina transformacija se događa preko polimorfni promjena, gdje bez promjene koncentracije dolazi do promjene kristalne strukture, ili preko procesa taloženja (precipitacije), gdje su na višoj temperaturi rastopljeni atomi nekog elementa u jednofaznom čvrstom rasvoru, a na nižim temperaturama postaju prezasićeni te se izlučuju u obliku precipitata u dvofazni sistem, tako da se u osnovnoj matrici mijenja koncentracija rastopljenih atoma. Pojava nove faze događa se preko važnog procesa koji nazivamo nukleacija i rast ("nucleation and growth").

Međutim, postoje određene promjene mikrostrukture, kao na primjer rekristalizacija deformisanog metala i odgovarajući rast kristalnih zrna što nije fazna transformacija. Rekristalizacija se od fazne transformacije razlikuje po tome što atomi zauzimaju nove položaje uslijed uticaja energije deformacije ("strain energy"), površinske energije ili spoljašnjeg naprezanja, a ne usljed toga što je slobodna energija nove konfiguracije bitno niža od početne. U principu riječ fazna transformacija odnosi se na prilično preuređenje strukture. Te reakcije se odlikuju po tzv. pogonskoj sili ("driving force") koja se definiše kao razlika početnih i konačnih slobodnih energija (Gibbsove slobodne energije). Zašto je bitno što više znati o faznim transformacijama? Praktično svi materijali koji se upotrebljavaju u praksi su na neki način prošli termičke postupke (da bi se dobila željena svojstva) u kojima se mijenjala mikrostruktura i faze. Tako se na primjer legure aluminijuma ne bi mogle upotrebljavati u praksi bez poznavanja procesa

"taloženja iz čvrstog rastvora", ali se pri tome ne dozvoljava da se postigne ravnotežno stanje, već se proces zaustavlja u nekom momentu, kada se pojavljuju određeni metastabilni talozi (precipitati), na primjer Guinier-Prestonove zone.

Brojne transformacije se nazivaju heterogene, jer se u nekom prelaznom stanju materijal može podijeliti u vrlo mala područja od kojih su neka transformisana, a neka nijesu. Transformacija počinje na tačno određenim mjestima početne netransformisane faze i proces se zove nukleacija ("nucleation"). Pokazuje se da je bilo koji sistem stabilan obzirom na vrlo male fluktuacije. Kažemo da postoji energijska prepreka za transformaciju. Transformacija ustvari kreće kada se stvori dovoljno velika zapremina nove faze, iako još uvijek mala, nazvana kritična veličina jezgra ("critical nucleus size"). Apsolutni iznos razlike slobodnih energija početne i nove faze, mora biti veći od iznosa energije potrebne da se stvori fazna granica između početne i nove faze. Naime početna vrlo mala jezgra imaju veliku površinu u upoređenju sa zapreminom uslijed čega posjeduju višu slobodnu energiju nego netransformisana faza. To je ustvari osnova tzv. procesa transformacije nazvanog nukleacija i rast. Bitno je da se faznom transformacijom slobodna entalpija (energija) sistema smanji ($\Delta G < 0$).

U principu transformacija između faza različitih struktura nemoguća je bez procesa nukleacije. S druge strane, ako ne postoji energetska barijera, transformacija može započeti simultano u svim djelovima početne faze i proces se zove homogena transformacija. Fazne granice praktično ne postoje, ustvari moglo bi se reći da su granice difuzne, a ne oštre, i homogene transformacije se pojavljuju u principu u tzv. red-nered transformacijama. U početku istraživanja faznih transformacija, heterogene transformacije su se dosta strogo dijelile u dvije velike grupe, u difuzijske ("nucleation and growth") i nedifuzijske ili martenzitne transformacije. Bitan značaj martenzitnih transformacija je da ne postoji aktivacijska energija; no pokazalo se tokom godina da je to prejednostavna podjela i da neke termički aktivirane transformacije pokazuju tipična martenzitna svojstva. Pokušalo se uvoditi za takve slučajeve posebna imena kao para-, kvazi-, i pseudo-martenziti, ali to nije bilo opšte prihvaćeno.

9.6. Kvalitet površine

Kvalitet površine u funkciji stepena (kvaliteta) obrade metala u mašinstvu vrlo često se vezuje isključivo za hrapavost. Posle završne obrade,

primjenom struganja, glodanja ili brušenja, ostvaruje se obično visok sjaj obrađenog predmeta, ali to nije bio predmet nekih daljih analiza. Za ogromnu većinu postupaka obrade u "klasičnom mašinstvu" visok sjaj jednostavno nije predmet interesovanja. Pojavom mogućnosti obrade metala laserskim snopom (bilo za sječenje, bušenje, površinsko legiranje, varenje ili slično) nastali su neki novi problemi i rešenja, do tada nepoznati u klasičnom mašinstvu.

Tehnologija obrade površina poslednjih decenija je zabilježila, slobodno se može reći, ogroman rast. Osnovna svrha obrade površine je u promjeni (poboljšanju) osobina osnovnog materijala. Bazični pravci u kojima se kreće tehnologija obrade površine su:

- smanjenje koeficijenta trenja (zaštita od habanja)
- smanjenje uticaja korozije
- promjena električnih&magnetnih osobina
- promjena optičkih osobina.

Svaka od navedenih oblasti, u suštini, je vrlo široka i zahteva specijalistički prilaz. Istovremeno, sve navedene oblasti imaju izuzetan komercijalni značaj, usled značajnog poboljšanja kvaliteta gotovog proizvoda, mogućnosti masovne proizvodnje, često niže cijene i td. Za ostvarivanje postavljenih ciljeva na raspolaganju stoje brojne tehnike i tehnologije. Najstarije poznate metode obrade površine su: elektrohemijske metode (galvanske metode), zatim metode tzv. hemijsko-termičke obrade (cementacija, nitriranje, boriranje i td.), metode obrade u plazmi i laserske metode. Laserske metode, još uvijek, su dominantne u sječenju i varenju metala. Obzirom da je laserski snop u suštini svjetlosni snop, onda za njega važe mnogi optički zakoni. Od posebne važnosti je refleksija laserskog snopa, jer kao što može da se očekuje, prevelika refleksija emitovanog laserskog snopa mnogo umanjuje upotrebljivost cijele laserske tehnologije. Jedan takav primjer je i lasersko varenje sjajnih predmeta nakita od plemenitih metala. Nakit, najčešće, treba da ima visok sjaj. Zahtjevi za konačnim izgledom i mogućnosti obrade takve površine, očigledno, su u suprotnosti. Refleksija i apsorpcija materijala su kompleksne osobine sa više aspekata, koje zavise od prirode elektromagnetnog talasa, kakav je u suštini laserski snop, ali zavise i od prirode "pogođenog" materijala. Njihovo izučavanje, po prirodi tematike, dobrim dijelom pripada fizičarima i inženjerima-tehnolozima. Ova pitanja su aktuelna i sa teorijske i sa praktične strane, dakle sa aspekta npr. mjerenja, potom obrade i na kraju primjene. Sve

to se srijeće kod metala, ali i dielektrika i poluprovodnika, što samo potvrđuje značaj svih tih istraživanja. Težina, misli se na komplikovanost mjerenja u ovim oblastima, premošćuje se vezama iz literature iz područja mehaničkih, električnih, magnetnih i drugih mjerenja.

Zahtjevi za novim materijalima kao i novim djelovima specifične konstrukcije i strožijim zahtjevima u pogledu tačnosti obrade i kvaliteta obrađene površine, doveli su do toga da se neke industrijske grane, npr. avionska, automobilska, industrija turbine i dr. ne mogu ni zamisliti bez primjene ovog postupka obrade. Elektrohemijska obrada se zasniva na elektrohemijskoj reakciji između metala obradka i jona koji nastaje u elektrolitu pod dejstvom električne struje. U skladu sa Faradejevim zakonom, masa metala koji se rastvara pri ovoj elektrohemijskoj reakciji je proporcionalna jačini struje koja protiče između elektroda (obradka i alata) i vremena njenog proticanja.

10. VIŠI STEPENI PRERADE METALA (PREVLAKE, TEKSTURE, MAGNETNE I ELEKTRIČNE OSOBINE, KOROZIONO PONAŠANJE I SL.)

10.1. Prevlake

Svojstva površinskih slojeva konstrukcionih metala često određuju njihovu vrijednost, jer ona presudno utiču na trajnost u eksploataciji, a time i ekonomičnost primjene. Zato se posvećuje sve veća pažnja inženjerstvu površina i tehnologijama površina. U industrijskim razvijenim zemljama se u posljednje vrijeme tehnologije površina označavaju kao ključne tehnologije, jer o njihovoj primjeni uveliko zavisi kvalitet proizvoda. Razvoj tehnologija inženjerstva površina je vrlo intenzivan i povezan sa razvojem tehnike na mnogim temeljnim područjima nauke i tehnologije. Na temeljnim fizičkim i hemijskim zakonitostima procesa izvršena je klasifikacija postupaka obrade površina. Temeljna je podjela na postupke prevlačenja i na postupke modificiranja. Kod postupaka prevlačenja površinski sloj se stvara na polaznoj površini, dok kod postupaka modificiranja površinski sloj nastaje od polazne površine prema unutrašnjosti metala. Zajedničko za oba procesa je priprema metalne površine koja treba biti kvalitetno provedena da bi postupak obrade bio uspješan. U ovom poglavlju obradiće se postupci prevlačenja.

Priprema površine metala

Preduslov za kvalitetno prevlačenje metalnog predmeta je dobra priprema njegove površine. Prije svake zaštite potrebno je sa površine ukloniti nečistoće kao produkte korozije, masnoće i dr. Nečistoće se uklanjaju postupcima čiji karakter i redosljed zavise od stupena onečišćenja, vrste prevlake, i željenom izgledu površina. Postupci pripreme površine prije zaštitnog prevlačenja:

- mehanički
- hemijski
- elektrohemijski
- odmašćivanje

Mehanička obrada

Mehaničkom obradom se skidaju produkti korozije i ona sadrže sljedeće postupke:

- brušenje (grubo i fino) koje se provodi čvrstim ili elastičnim kolutima sa abrazivom ili neprekidnom trakom sa abrazivom
- poliranje, tj. uklanjanje neravnina zaostalih nakon brušenja izvodi se pastom ili prahom za poliranje
- obrada u bubnjevima se provodi za sitne predmete (neosjetljive na udar) uz rotiranje sa abrazivom (kvarcni pijesak, a u novije vrijeme se koriste rotirajuće četke)
- četkanjem, tj. skidanje produkata korozije sa površine metala četkama od metalne žice (čelik) ili perlona. Pri mašinskoj obradi se koriste rotirajuće četke
- pjeskarenjem se uklanjaju produkti korozije, kao i stare metalne ili nemetalne prevlake, i to u struji kvarcnog pijeska ili, u novije vrijeme, u struji korunda sa komprimiranim vazduhom. Upotrebom korunda uklonjen je nedostatak pjeskarenja kvarcnim pijeskom u smislu stvaranja za zdravlje opasne silikatne prašine koja izaziva tešku bolest disajnih organa, silikozu. Površina metala nakon pjeskarenja je jednoliko hrapava i dobra je podloga za nanošenje premaza
- sačmarenje, postupak sličan pjeskarenju, izvodi se mlazom čelične sačme pomoću specijalnih mlaznica.

Hemijska obrada

Hemijska obrada u rastvorima kiselina ili baza (dekapiranje) služi za uklanjanje produkata korozije i neorganskih nečistoća sa površine metala. Razlikuje se kiselinsko dekapiranje (najčešće u rastvorima sumporne ili hlorovodične kiseline za željezo i čelik, kao i u rastvoru azotne kiseline za bakar) i bazno dekapiranje (u rastvoru natrijumovog hidroksida). Zahtjevi koji se postavljaju za sredstva za hemijsku obradu su brzo rastvaranje produkata korozije, niska cijena, neotrovnost, mogućnost regeneracije, neisparljivost i što manje rastvaranje metala. Otapanje metala se sprečava dodatkom inhibitora korozije.

Elektrohemijska obrada

Elektrohemijska obrada uključuje elektrohemijsko nagrizanje i elektrohemijsko poliranje. Elektrohemijsko nagrizanje je uklanjanje oksida i

drugih produkata korozije sa površine metala, uronjenog u elektrolit, jednosmjernom strujom. Može biti anodno (metal je spojen kao anoda) ili katodno (metal je spojen kao katoda i nalazi se u rastvoru kiseline). Na metalu se pri katodnom nagrivanju razvija vodonik koji mehanički odstranjuje okside sa površine metala. Kod katodnog nagrivanja nema opasnosti od rastvaranja metala, ali postoji opasnost od vodonikove krtosti koja se može spriječiti kombinacijom anodnog i katodnog nagrivanja. Elektrohemijsko poliranje je postupak pri kojem, za razliku od mehaničkog poliranja, ne dolazi do promjene metalne strukture zbog toplote oslobođene trenjem. Metalni dijelovi koje treba elektropolirati spojeni se kao anode u elektrolitu određenog sastava i koncentracije. Najčešće se upotrebljava smjesa H_3PO_4 i $HClO_4$ uz dodatak H_2SO_4 . Za katode upotrebljavaju se grafit ili olovo.

Odmašćivanje

Odmašćivanje je potpuno uklanjanje masnih materija sa površine metala i neophodno je kod pripreme površine za nanošenje prevlaka kako bi prevlaka dobro prijanjala na metalnu površinu. Postupci odmašćivanja su:

- pomoću baznih rastvora (5-10% NaOH, KOH, Na_2CO_3); provodi se u uređajima za odmašćivanje prskanjem vrućim baznim rastvorom kao i upotrebom industrijskih deterdženata. Al, Zn i njihove legure ne smiju se odmašćivati u bazama, jer se rastvaraju. To važi i za nemetalne materijale.
- pomoću organskih rastvarača, izvodi se prskanjem rastvarača po predmetu, uranjanjem ili izlaganjem pari rastvarača. Zapaljivi rastvarači su derivati nafte, benzin, petrolej, a nezapaljivi trihloretin i tetrahlorugljenik (ali su toksični).
- elektrohemijsko odmašćivanje, može biti katodno (izvodi se u kadi sa baznim rastvorom elektrolita u kojoj su predmetni, koje treba odmastiti, spojeni na katode), anodno (kiseonik koji se tim postupkom izdvaja na anodi, slabije od vodonika odvaja masnoću sa površine, pa se rjeđe upotrebljavaju).
- odmašćivanje ultrazvukom, završni postupak nakon grubog odmašćivanja. Izvor ultrazvuka je visokofrekventni generator koji daje visoku frekvenciju za pogon titrajućeg tijela. Ova metoda se najčešće koristi za odmašćivanje sitnih predmeta. Postupak je skup, ali djelotvoran.

Metalne prevlake

Metalne prevlake nanose se na površinu drugog metala ne samo zbog zaštite metala od korozije već i u svrhu promjene nekih fizičko-mehaničkih svojstava kao tvrdoće, otpornosti, električne provodljivosti, dekorativnosti i dr. Kao zaštitne prevlake metali imaju prednosti i nedostatke. Prednosti su omogućavanje visoke toplotne i električne provodljivosti, spajanje metala lemljenjem kao i postojanost u smislu oštećenja. Nedostatak je teško nadomještanje u slučaju oštećenja. Prema zaštitnim svojstvima metalne prevlake mogu se podijeliti na katodne i anodne. Katodne prevlake imaju pozitivniji elektrodni potencijal od elektrodnog potencijala metala koji se zaštićuje. Primjer su prevlake zlata, srebra, nikla, hroma, olova i kalaja na ugljениčnom i niskolegiranom čeliku. Katodne prevlake zaštićuju metal mehanički, odvajajući ga od agresivne sredine. Dobre su samo ukoliko su potpuno kompaktne. Anodne prevlake imaju negativniji elektrodni potencijal od elektrodnog potencijala metala koji se zaštićuje. Primjer su prevlake cinka i kadmijuma na ugljениčnom čeliku. Anodne prevlake zaštićuju osnovni metal od korozije ne samo mehanički već i elektrohemijski. Mehanizam zaštite je jednak mehanizmu katodne zaštite anodnim protektorima. Korozija osnovnog metala prestaje pri uspostavljanju potencijala koji je negativniji od ravnotežnog potencijala osnovnog metala. Primjer su prevlake cinka na čeliku gdje se u porama ne rastvara metal podloge nego anodna prevlaka.

10.2. Teksture

Polikristalni metali se sastoje od velikog broja kristalnih zrna, koja su obično nasumice orjentisana, statistički ravnomjerno u svim pravcima u prostoru. Rešetka svakog zrna je drugačije orjentisana u odnosu na rešetku susjednih zrna. Međutim, pri plastičnoj deformaciji rešetka kristalnih zrna rotira i teži da se postavi u određeni položaj prema pravcu dejstva sile. Na taj način nastaje jednoliko usmjerena kristalna struktura koja se naziva *tekstura deformacije*. Pri žarenju deformisanog metala, za vrijeme rekristalizacije, ponovo se obrazuje usmjerena orjentacija strukture koja se naziva *tekstura rekristalizacije* ili *tekstura žarenja*. Takođe, pri kristalizaciji ingota i drugih krupnih odlivaka, kristalna zrna u zoni stubastih kristala često su jednako orjentisana, tako da je u svim zrnima određeni kristalni pravac paralelan pravcu odvođenja toplote. Takva jednolika usmjerenost kristala naziva se *tekstura livenja*.

Jednostavan način opisivanja teksture je pomoću *idealnih orijentacija*. Pri tome se definiše kristalni pravac koji je paralelan određenom uslovnom pravcu u uzorku, na primjer, osi žice. Kod limova se definiše kristalna ravan paralelna ravni valjanja i kristalni pravac u toj ravni, koji je paralelan ravni valjanja.

Opisivanje teksture idealnim orijentacijama predstavlja samo jednu grubu aproksimaciju, jer se orijentacije uvijek manje ili više rasipaju oko idealne orijentacije. Takođe, pored orijentacije koja je dominantna, često su prisutne i druge orijentacije različitog intenziteta. Zbog toga se za prikazivanje ukupne usmjerenosti kristalne strukture u polikristalnom uzorku koriste *polarne slike*, koje se zasnivaju na stereografskoj projekciji. Stereografska projekcija služi za prikazivanje svih ravni kristala i ona se dobija kada se polovi i krugovi sferne projekcije projektuju na horizontalnu ravan, koja prolazi kroz centar sfere. Polarna slika prikazuje raspored orijentacija određene kristalne ravni u svim zrnima u odnosu na uslovne pravce uzorka. Uslovni pravac kod žice je osa žice, a kod lima su to pravac valjanja (PV), poprečni pravac (PP) i normala na pravac valjanja (PN). Ravan projekcije za teksturu žice je paralelna poprečnom presjeku žice, a za teksturu lima, paralelna ravni valjanja u kojoj leži pravac valjanja PV i poprečni pravac PP.

10.3. Magnetne i električne osobine

10.3.1. Magnetne osobine

Unošenjem uzorka nekog materijala u magnetsko polje, on ili prima (propušta) magnetski fluks slabije ili jače nego vakuum. U slučaju da uzorak materijala prima magnetski fluks slabije nego vakuum, materijal je dijamagnetik, a ako prima magnetski fluks jače nego vakuum, onda je materijal paramagnetik. Dijamagnetike magnetsko polje odbija, a paramagnetike privlači. Uzorak dijamagnetika oblika šipke teži da se postavi upravno na pravac magnetskog polja, a uzorak paramagnetika paralelno polju. Dijamagnetski i paramagnetski materijali ispoljavaju magnetske efekte samo u prisustvu spoljašnjeg magnetskog polja. Međutim, postoje materijali koji ispoljavaju magnetske osobine i kada ne postoji spoljašnje magnetsko polje, kao što su na primjer željezo, kobalt i nikal, a koji se nazivaju feromagnetici. Takođe, postoje još dvije vrste materijala koji su po prirodi srodni feromagnetima, a koji se nazivaju ferimagnetici i antiferomagnetici. Na slici 51 prikazana je molarna susceptibilnost elemenata.

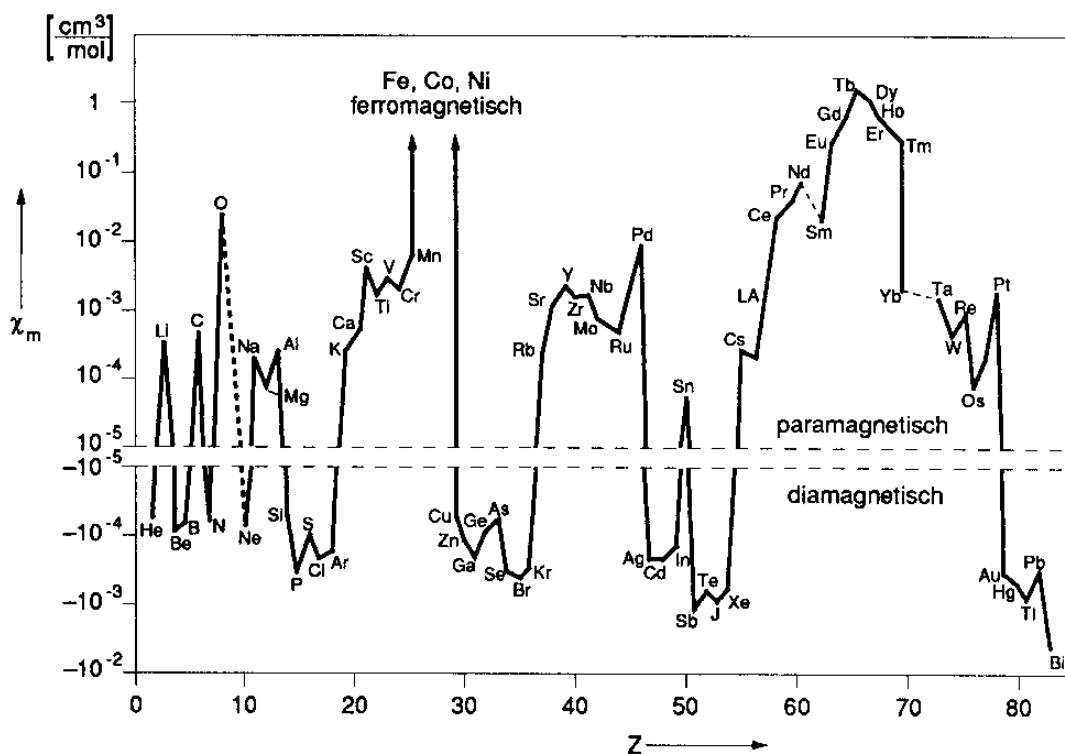


Bild 7.1.9-1: Molare Suszeptibilität der Elemente (nach [15])

Slika 51. Molarna susceptibilnost elemenata

Dijamagnetizam

Dijamagnetici su materijali čiji atomi ili molekuli nemaju sopstveni magnetski moment. Kada se unesu u magnetsko polje u njima se indukuje magnetsko polje, koje je suprotno spoljašnjem magnetskom polju. Efekat je sličan onom koji se javlja kada se provodnik, u kome postoji struja, unese promjenljivo magnetsko polje. U provodniku se indukuje struja, koja se, prema Lenzovom pravilu, suprotstavlja već postojećoj struji u kolu.

Dijamagnetizam je univerzalna osobina supstancije. Indukovani magnetski momenti se javljaju u svim supstancijama kada se one unesu u magnetsko polje. To znači da dijamagnetski efekat postoji i kod paramagnetika i feromagnetika, ali se ne ispoljava zato što su drugi magnetski efekti jači. Dakle, samo kod materijala u kojima su magnetski momenti atoma i molekula kompenzovani i jednaki nuli, dijamagnetski efekat dolazi do izražaja i manifestuje se u negativnoj susceptibilnosti.

Tipični dijamagnetici su inertni gasovi čiji atomi imaju popunjene elektronske ljuske, pa je njihov rezultantni magnetski momenat jednak nuli. Dijamagnetici su ne samo atomi i molekuli, nego i njihovi agregati-kristali. Nekoliko metala u čvrstom stanju su dijamagnetici, kao što su: Cu, Si, Pb, Au, Hg-kristalna, Zn, Ag, Cd, In, Sb i Bi.

Paramagnetizam

Atomi i molekuli paramagnetskih materijala posjeduju stalne magnetske momente, čije su ose, zbog termičkog kretanja, orjentisane nasumice statistički jednako u svim pravcima. Kada se takav materijal unese u magnetsko polje dolazi do jednakog usmjeravanja elementarnih magnetskih momenata u pravcu polja. Za razliku od dijamagnetika, susceptibilnost paramagnetskih materijala zavisi od temperature.

Paramagnetizam atoma nastaje kao rezultat interakcije između spoljašnjeg magnetskog polja i magnetskih momenata elektrona-orbitnih i spinskih momenata. Da li će atom imati rezultantni magnetski moment veći od nule ili ne, zavisi od njegove elektronske strukture. Atomi sa popunjenim ljuskama nemaju rezultantski magnetski moment i oni su dijamagnetici. Međutim, atomi sa djelimično popunjenim ljuskama, spoljnim ili unutrašnjim, imaju nesimetričan raspored elektrona i rezultantski magnetski moment veći od nule. Oni su paramagnetici.

Feromagnetizam

U odnosu na dijamagnetike i paramagnetike, feromagnetici imaju jake magnetske osobine, što se manifestuje u vrlo visokoj magnetskoj susceptibilnosti. Kod nekih feromagnetika je susceptibilnost čak veća i do sto hiljada puta nego kod paramagnetika. Osim toga, feromagnetski materijali imaju niz karakterističnih osobina po kojima se razlikuju od drugih materijala. Ovdje u prvom redu dolazi remanentni magnetizam, tj. ispoljavanje makroskopskih magnetskih efekata i u odsustvu spoljašnjeg magnetskog polja, zatim nelinearnost i višeznačnost karakteristika magnetisanja (histerezis), gubitak feromagnetskih osobina iznad određene temperature i druge.

10.3.2. Električne osobine metala

Elektronska teorija metala omogućava da se objasni razlika između provodnika i izolatora, poluprovodljivost, električna otpornost i niz drugih osobina metala.

Provodnici i izolatori

Provodnici. Metali su elektronski provodnici, tj. provodnici prve vrste, jer provode električnu struju kretanjem elektrona. Da bi čvrsto tijelo bilo provodnik treba da postoji mogućnost ubrzavanja elektrona u električnom polju, tj. da elektroni mogu prelaziti u viša energetska stanja, koja su nezaposjednuta. U kristalu se elektroni kreću unutar energetskih zona, koje su međusobno odvojene intervalima energije u kojima nije dozvoljeno ni jedno energetska stanje. Kada je broj elektrona takav da je valentna zona djelimično popunjena, kristal je provodnik.

Izolatori. Kada čvrsto tijelo sadrži upravo toliko valentnih elektrona da se popuni prva Brillouinova zona, a energetski procjep ΔE između prve i druge zone je dovoljno veliki, tijelo je izolator. Elektroni ne mogu da se ubrzavaju u prvoj zoni, jer su sva stanja zaposjednuta, a za prelazak elektrona iz najviših stanja prve zone u najniža stanja druge zone potrebna je relativno velika energija. Može se reći da je tijelo izolator ako je za prelaz elektrona iz prve u drugu zonu potrebna znatno veća energija od veličine kT na bilo kojoj temperaturi do tačke topljenja, gdje je k -Boltzmanova konstanta, a T -temperatura.

Uopšte, ukoliko valentni elektroni popunjavaju valentnu zonu u cjelosti i ako je ona odvojena energetskim procjepom od više zone, koja je prazna, tijelo je izolator. Sva dostupna energetska stanja su popunjena i elektroni ne mogu da ubrzavaju i da se mijenja njihova srednja brzina, pa nema ni električne struje.

10.4. Koroziorno ponašanje

Korozija metala i legura predstavlja proces samoproizvoljnog rastvaranja usled dejstva sredine u kojoj se nalaze. Korozija predstavlja proces djelovanja rastvora, rastopa, gasova ili atmosfere na površinu metala i legura.

Razaranje materijala (metala i legura) nastaje pri hemijskom ili elektrohemijskom djelovanju spoljašnje sredine. Osnovna karakteristika korozije je da proces počinje na površini odakle se širi ka dubini materijala (brže ili sporije), pri čemu dolazi do promjene hemijskog sastava materijala i njegovih karakteristika. U procesu korozije metal se potpuno ili nepotpuno rastvara ili se na njegovoj površini formira sloj od produkata korozije. U nekim slučajevima legure se usled djelovanja spoljašnje sredine razlažu na svoje komponente ili se mijenjaju fizičko-mehaničke osobine metala i legura.

Usljed korozije metali se transformišu u jedinjenja u kojima se najčešće nalaze u prirodi. Prema tome, korozija metala je suprotan proces od postupka dobijanja metala i predstavlja prirodnu pojavu povratka metala u početno ravnotežno stanje, pri čemu sistem snižava slobodnu energiju.

Prema mjestu nastanka korozija može biti:

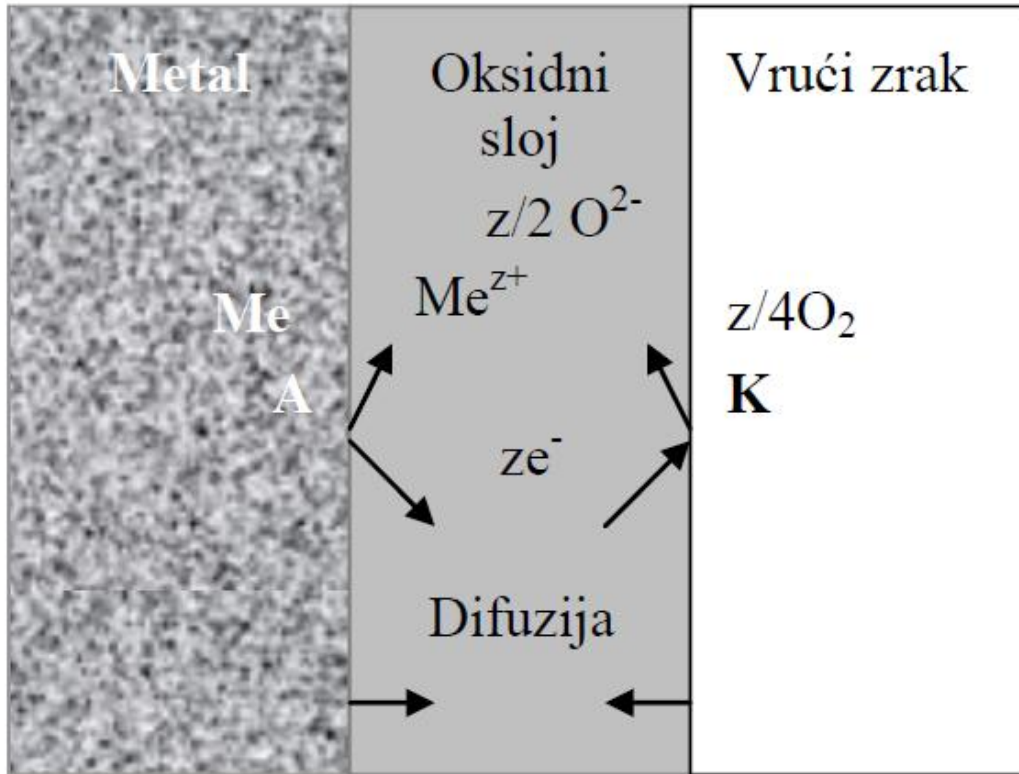
- atmosferska korozija (proces u vlažnom vazduhu, na kiši i insolaciji, aerosolima i hemijskim zagađivačima vazduha),
- korozija u tečnostima (razaranje materijala u direktnoj reakciji sa okolnom sredinom: vodom, rastvorima kiselina, baza ili soli),
- korozija u tlu koja djeluje na metale ukopane u zemlju kao što su cjevovodi, cistijerne, noseći stubovi i sl.

Hemijska korozija

Metali i legure prilikom različitih postupaka prerade i obrade, odnosno tokom eksploatacije pri visokim temperaturama reaguju sa vazduhom ili sa drugim gasovima koji sadrže kiseonik ili njegove spojeve. U takvim uslovima na njihovoj površini obično dolazi do nastajanja termičkih oksida. Različite boje na površini odraz su različitih debljina i sastava oksidnog filma.

Sredine u kojima se odvija hemijska korozija dijele se prema aktivnosti kiseonika na oksidirajuće i reducirajuće. Oksidirajuća atmosfera je sredina koja sadrži molekularni kiseonik (O_2), kao što je vazduh ili atmosfera koja ima slobodnog kiseonika. Aktivnost kiseonika je u tom slučaju vrlo visoka i kontroliše se koncentracijom molekularnog kiseonika. U reducirajućoj atmosferi aktivnost kiseonika je vrlo mala i kontrolisana je odnosom CO/CO_2 i H_2/H_2O . Reducirajuća atmosfera može prouzrokovati neke vrste korozije, kao što su sulfidizacija, naugličavanje, korozija kroz naslage

pepeo/so itd. Termički oksidni sloj koji nastaje na površini metala rezultat je reakcija na međupovršini oksid/gas i metal/oksid. Na slici 52 prikazana je hemijska korozija odnosno oksidacija metala na toplom vazduhu.



Slika 52. Oksidacija metala u toplom vazduhu; z -valencija metala

Oksidacija metala u vazduhu i drugim gasovima može se objasniti redoks procesom koji se sastoji od dvije parcijalne reakcije i to od oksidacije metala i redukcije kiseonika:

A: $\text{Me} \rightarrow \text{Me}^{z+} + z\text{e}^{-}$ (reakcija na međupovršini metal/oksidni sloj) - *oksidacija*

K: $\frac{z}{4} \text{O}_2 + z\text{e}^{-} \rightarrow \frac{z}{2} \text{O}^{2-}$ (reakcija na međupovršini oksidni sloj/topli vazduh) - *redukcija*

Oksidni sloj je istovremeno elektronski i jonski provodnik.

Elektrohemijska korozija

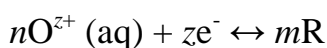
Elektrohemijska korozija metala je hemijski redukciono-oksidacioni proces ili kraće redoks proces u sistemu metal/elektrolit. Oksidacija je reakcija kojom neka materija ili grupa materija (reducenta) oslobađa elektrone, pri

čemu nastaje druga materija ili grupa materija. Redukcija je reakcija kojom neka materija ili grupa materija (oksidanata) veže elektrone, pri čemu nastaje druga materija ili grupa materija.

Najveći broj korozionih procesa spada u elektrohemijsku koroziju. U cilju jednostavnog tumačenja korozionih procesa značajan je rad belgijskog naučnika M. Pourbea koji je izradio elektrohemijske ravnotežne dijagrame vodenih rastvora, u kojima su zavisno od pH vrijednosti prikazane hemijske, elektrohemijske ravnoteže odnosno prikazani su ravnotežni potencijali u zavisnosti od pH.

Pourbeovi dijagrami ili potencijal-pH dijagrami su grafički prikazi ravnotežnih (reverzibilnih, redoks) potencijala, iskazanih u odnosu na standardnu vodonikovu elektrodu (SVE), u zavisnosti od pH, pri zadatim koncentracijama i određenoj temperaturi. Ravnotežni potencijali redoks reakcija u zavisnosti od pH izračunavaju se preko Nernstove jednačine:

Za opštu reakciju nekog redoks sistema



Nernstova jednačina zavisnost elektrodnog potencijala redoks sistema od aktivnosti oksidnog i redukcionog oblika u rastvoru je:

$$E_{O/R} = E^{\circ} - \frac{RT}{zF} \ln \frac{a_O^n}{a_R^m}$$

Gdje je:

$E_{O/R}$ = elektrodni potencijal redoks sistema

E° = standardni elektrodni potencijal redoks sistema

R = univerzalna gasna konstanta

T = termodinamička temperatura

F = Faradayeva konstanta

z = broj elektrona koji se izmjenjuju u redoks reakciji

a_O = aktivitet oksidiranog oblika

a_R = aktivitet reduciranog oblika

n = stehiometrijski koeficijent oksidnog oblika

m = stehiometrijski koeficijent redukcionog oblika

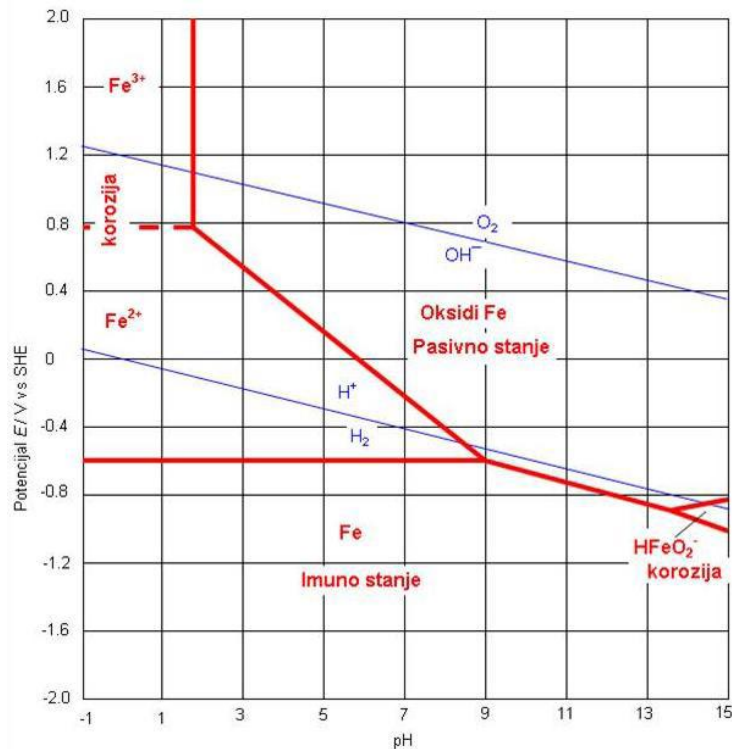
Standardni redoks potencijal neke reakcije E , može se izračunati iz promjene standardne slobodne entalpije ΔG , prema jednačini:

$$\Delta G = -zFE$$

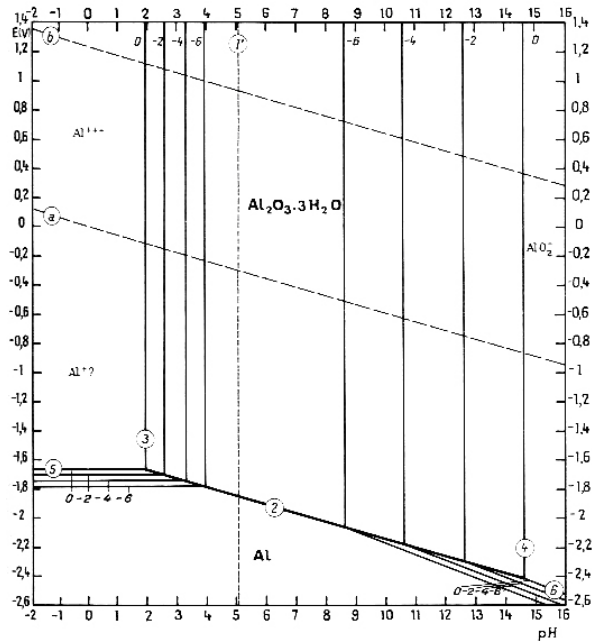
koja važi uopšteno, a ne samo za standardno stanje.

Zavisnost redoks potencijala od pH kod reakcija u kojima ne učestvuje vodonikov jon na Pourbeovim dijagramima predstavljena je vodoravnim linijama, a kod reakcija u kojima učestvuje vodonikov jon, odgovarajuće linije su nagnute pod uglom koji zavisi od broja elektrona izmijenjenih u reakciji. Reakcije u kojima ne dolazi do promjene oksidacionog stanja učesnika, na Pourbeovim dijagramima predstavljene su vertikalnim linijama.

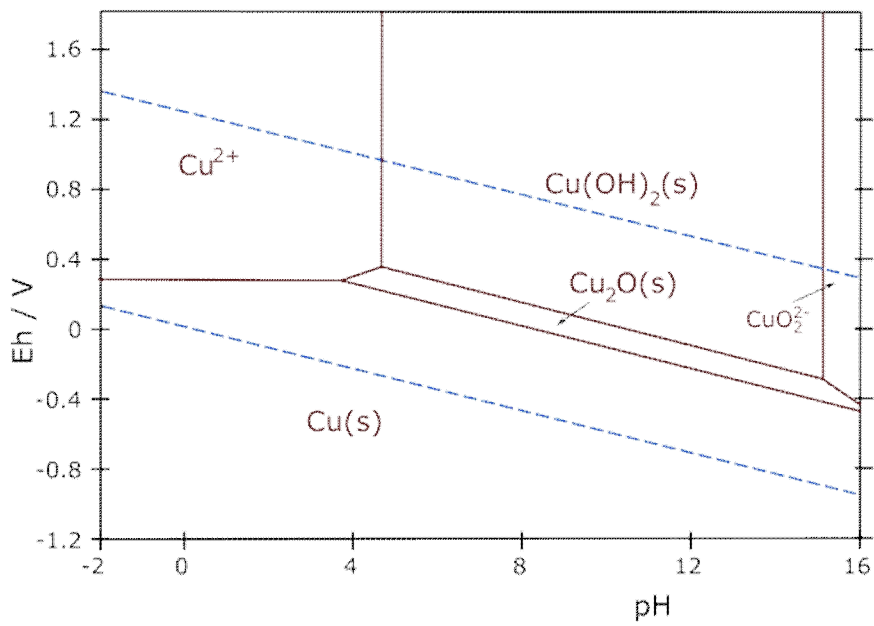
Ravnotežni dijagrami potencijal – pH obuhvataju područja imunosti, pasivnosti i korozije. Metal u području imunosti ne može korodirati, u području pasivnosti može se pasivirati, a u području korozije mora korodirati. Brzina i tok korozije ne mogu se predvidjeti na bazi ovih dijagrama. E, pH dijagram za željezo prikazan je na slici 53, a za Al, Cu i Cr na slikama 54-56.



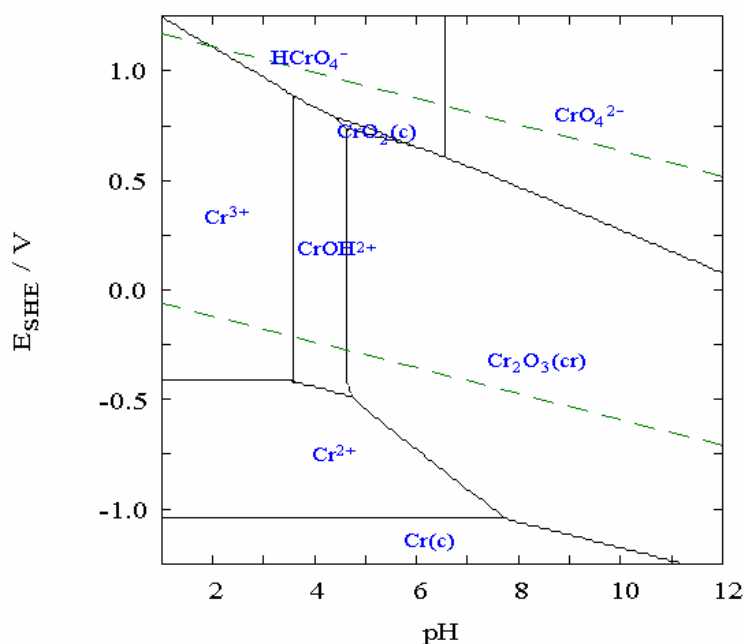
Slika 53. Pourbeov dijagram za željezo



Slika 54. Pourbeov dijagram za aluminijum



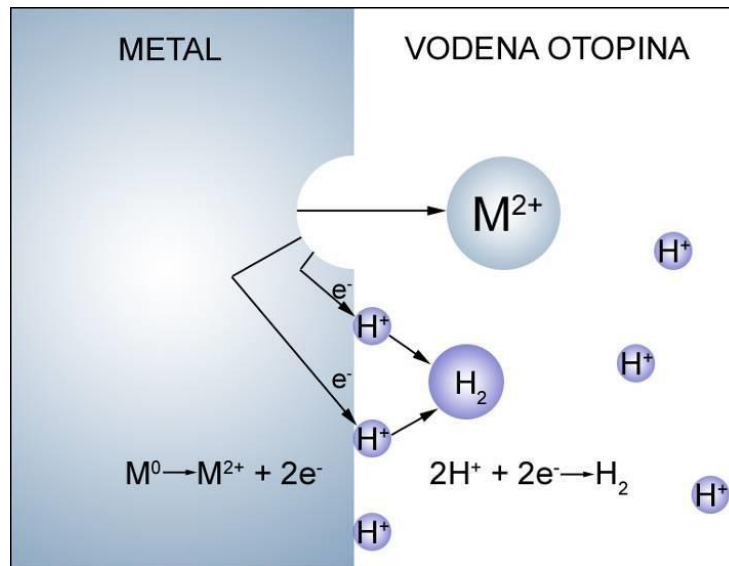
Slika 55. Pourbeov dijagram za bakar



Slika 56. *Purbeov dijagram za hrom*

10.4.1. Elementi korozije

U praksi su redovno pojedini djelovi metalne površine u elektrolitu zbog neravnomjernosti unutrašnjih ili spoljašnjih korozionih faktora, elektrohemijski toliko različiti da su neki od njih pogodniji za odvijanje jonizacije metala (oksidacije), a drugi za odvijanje redukcije. Zbog toga se obično procesi jonizacije metala i redukcije, više - manje potpuno, lokalno razdvajaju na metalnoj površini. Za djelove metalne površine na kojima se metal jonizira važi tada ravnotežni potencijal te jonizacije. Taj je potencijal niži od ravnotežnog potencijala redukcije, što važi za dijelove metalne površine na kojima se odvija redukcija. Metal se, dakle, jonizira na anodnim djelovima površine, a redukcija teče na katodnim djelovima (slika 57). Proces korozije analogan je, prema tome, procesu u galvanskom elementu koji je kratko spojen.



ANODNI PROCES:

JONIZACIJA METALA (RASTVARANJE) I STVARANJE
ELEKTRONA $M \rightarrow M^{2+} + 2e^-$

KATODNI PROCES:

PRIMANJE ELEKTRONA:

a)- VODONIKOVA REDUKCIJA: $2e^- + 2H^+ \rightarrow 2H \rightarrow H_2$
ili

b)- KISEONIKOVA REDUKCIJA : $O_2 + 2H_2O + 4e^- \rightarrow 4OH^-$

**KATODNI + ANODNI PROCES = PROCES KOROZIJE (REDOKS
PROCES)**

Slika 57. Šematski prikaz elektrohemijske korozije

Neravnomjernost korozionih faktora na metalnoj površini može biti različita, pa postoje mnogi tipovi elemenata korozije. Anode tih elemenata locirane su tamo gdje se metal lakše jonizira i gdje se teže odvija redukcija. Suprotno važi za katode elemenata korozije. U daljem tekstu opisani su najvažniji tipovi elemenata korozije.

Ako su u elektrolitu u kontaktu dva metala sa nejednakim ravnotežnim potencijalima jonizacije, nastaje element korozije u kojem je neplemenitiji metal anoda. To se dešava pri kontaktu dva elementa od različitih metala, odnosno uz poru, procijep ili oštećenje električni provodljive prevlake na metalu.

I različiti provodljivi uključci u metalu mogu djelovati kao katode ili anode elemenata korozije. Interkristalnu koroziju u elektrolitima često uzrokuju izlučevine neke faze duž granica zrna.

Defekti rešetke kao što su distorzija, dislokacije, praznine i greške slaganja posebno su učestale na granicama zrna i blokova, kao i na poliranim ravnima koje čak mogu biti amorfne. Djelovi površine sa većim udjelom defekata rešetke anodični su ili katodični u odnosu na djelove sa središnjom rešetkom. Anodičnost ili katodičnost materijala na granicama zrna može biti u vezi sa interkristalnom korozijom.

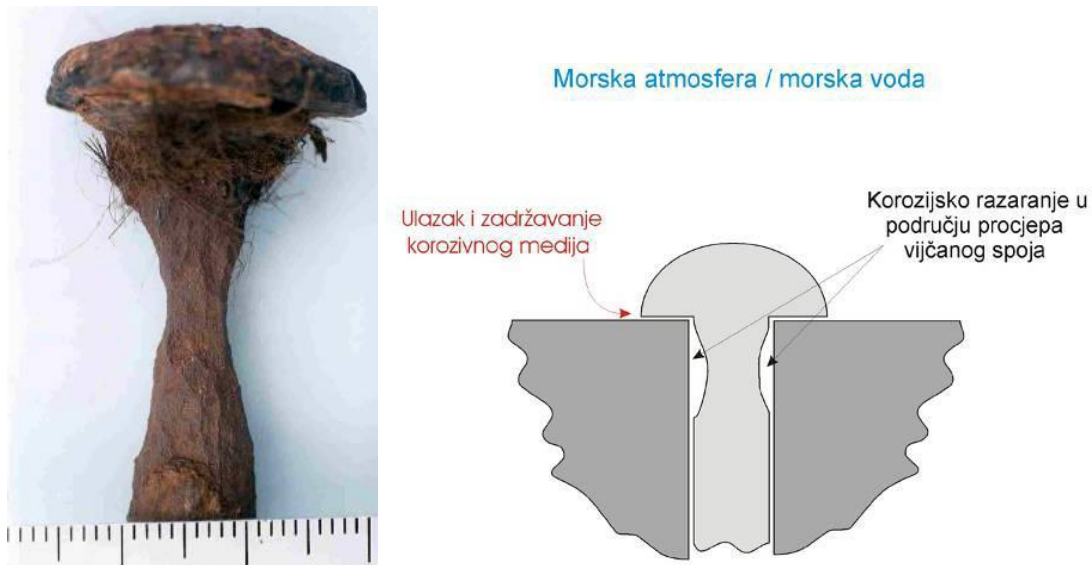
Neravnomjerne mehaničke napetosti u metalu uzrokuju takođe nastajanje korozijskih elemenata u elektrolitima. Djelovi površine na mjestima sa većim vučnim naponima postaju anode, pa nastaje naponska korozija. Naponi mogu biti zaostali kao posljedica obrade metala deformacijom, nakon termičke obrade ili zavarivanja, odnosno nametnuti, koji su pobuđeni opterećenjem metala spoljašnjim silama (mehanička naprezanja). Sklonost jonizacionom procesu zavisi i od kvaliteta metalne površine. Hrapavije površine redovno su sklonije jonizaciji od glačih, pa i zbog toga mogu u elektrolitu nastati elementi korozije, pri čemu su glače površine katode.

Pojavu elemenata korozije često uzrokuje neravnomjernost sastava i koncentracije elektrolita koji je u kontaktu sa metalnom površinom. Takve neravnomjernosti pojavljuju se često u industriji pri miješanju i razrjeđivanju elektrolita, kao i pri otapanju soli. Prisutnost ili povišena koncentracija (zapravo aktivitet) nekih materija u elektrolitu može olakšavati ili otežavati anodni proces (jonizaciju metala) ili katodni proces (redukciju depolarizaciju). Uz neravnomjeren sastav ili koncentraciju elektrolita obzirom na te materije postaće neka područja metalne površine anodna, a druga katodna, tj. formiraće se elementi korozije.

Pri korozionim procesima uz kiseonikovu redukciju kiseonik otopljen u elektrolitu troši se na katodama elemenata korozije. Uz to se kiseonik može trošiti i u drugim procesima (npr. prilikom oksidacije dvovalentnog željeza u trovalentno ili sulfita u sulfat, prilikom truljenja organskih materija itd.). U elektrolitu uz katode kiseonik se nadoknađuje difuzijom iz mase elektrolita, a u toj masi apsorpcijom iz vazduha. Posljedica toga jeste neravnomjerna pristupačnost kiseonika u elektrolitu uz pojedine djelove metalne površine. Uz manje pristupačna mjesta uspostavlja se, naravno, niža koncentracija kiseonika, što otežava kiseonikovu redukciju. Stoga se uspostavlja nova raspodjela anoda i katoda. Anode se smještaju na mjestima manje pristupačnosti (i koncentracije) kiseonika, a katode na mjestima veće

pristupačnosti. Tako nastali elementi korozije nazivaju se **elementima diferencijalne aeracije**.

Korozija u procijepu takođe nastaje često zbog elemenata diferencijalne aeracije, jer je otežan pristup kiseonika u procijep, pa metalna ravan u njoj djeluje kao anoda. Zbog toga često intenzivno korodiraju narezi vijaka i matica (slika 58).



Slika 58. Koroziona oštećenja čeličnog vijka za učvršćivanje brodskog motora (lijevo) i šema mehanizma oštećenja u području procjepa vijčanog spoja (desno)

10.4.2. Pojavni oblici korozije

Korozija metala rezultat je hemijskih (ili elektrohemijskih) reakcija materijala sa drugim metalom ili okolinom, a rezultira razaranjem materijala uzrokujući velike štete.

Metali se u prirodi nalaze u hemijskim spojevima (mineralima), a energija potrebna za njihovu ekstrakciju jednaka je količini energije koja se oslobađa hemijskim reakcijama korozije. Dakle, korozioni procesi vraćaju materijal u njihovo osnovno, energetski stabilnije stanje iz kojeg su i proizašli. Zato većina konstrukcionih materijala „rado” korodira.

Korozione pojave se na mašinskim, ali i svim drugim konstrukcijama (brodskim, avionskim, građevinskim i sl.) kao i na različitim postrojenjima nerijetko se javljaju i u kombinaciji sa drugim oblicima smanjivanja

upotrebne vrijednosti. Javljaju se u kombinaciji istovremenog djelovanja i mehaničkih, bioloških kao i električnih faktora.

Prema geometriji, tj. prema obliku razaranja materijala korozija može biti **opšta, lokalna, selektivna i interkristalna**, a nerijetko se korozione pojave, uzimajući u obzir i međusobne interakcije sa drugim najčešćim štetnim uticajima klasifikuju u sljedećih **osam osnovnih pojava oblika**:

- opšta korozija
- galvanska korozija
- korozija u procjepu
- rupičasta (pitting) korozija
- interkristalna korozija
- selektivna korozija
- eroziona korozija
- naponska korozija

11. CIKLUS RECIKLAŽE, OTPADI I MEĐUPRODUKTI, ODRŽIVE TEHNOLOGIJE

Prilikom izvođenja procesa dobijanja različitih metala i materijala, u određenom stepenu dolazi do pojave određenih količina otpadnih materijala, koji se u daljem postupku mogu koristiti kao sekundarne sirovine za novi ciklus procesa proizvodnje.

Tako na primjer, prilikom livenja metala u metalne ili pješčane klaupe, kao i kod drugih postupaka livenja (centrifugalno livenje, livenje pod pritiskom i sl.) stvara se određena količina metala (ulivni sistemi i hranitelji) koji se nakon livenja odstranjuju sa odlivka. Ovi materijali se ponovo vraćaju u proces livenja.

Takođe, dobijeni metalni proizvodi koji nakon određenog vijeka trajanja gube svoju upotrebnu funkciju, postaju otpad, koji se u daljem postupku može pripremom koristiti kao sekundarna sirovina za ponovnu upotrebu. Zbog ovoga je veoma vazno da se u procesu proizvodnje koriste reciklažne sirovine.

Recikliranjem se: Smanjuje količina otpada za odlaganje, štede prirodni resursi, (600 miliona tona sekundarnih sirovina se proda u svijetu godišnje), štedi se i energija, (74% Čelik, 95% Al, 85% Cu, 65% Pb, 64% papir, 80% plastika), zapošljava veliki broj ljudi, (1,5 mil. ljudi u više od 50 zemalja), smanjuje zagađenje i povećava profit.

Korišćenje sekundarnih sirovina u procesu proizvodnje metala ima niz prednosti i to:

- Prikupljanje sekundarnih sirovina lakši i brži postupak u odnosu na eksploataciju ruda
- Oprema za preradu sekundarnih sirovina i do 5 puta je jeftinija u odnosu na postupke ekstrakcije iz ruda
- Ušteda energije pri preradi (za aluminijum i do 10 puta)
- Smanjena je količina čvrstog otpada
- Smanjena je eksploatacija resursa (ograničene rezerve).

Značaj korišćenja sekundarnih sirovina metala ogleda se u ekonomskim efektima kroz očuvanje primarnih resursa, povećanju proizvodnje roba proizvedenih potpuno ili pretežno učešćem sekundarnih sirovina, u

povećanju uposlenosti kapaciteta koji prerađuju sekundarne sirovine, uštede u energiji i sprečavanju zagađenja životne sredine.

Usled dugogodišnje eksploatacije, rezerve ruda metala se smanjuju. Istovremeno, usled smanjenja sadržaja metala u njima, dobijanje metala i koncentrata iz ruda postaje sve skuplje.

Intenzivan industrijski razvoj poslednjih decenija dovodi do stalnog rasta metalnog fonda što za posledicu ima konstantan rast količina nastalih sekundarnih sirovina obojenih metala. To je lako razumljivo ako imamo u vidu činjenicu da proizvodnja obojenih metala kontinuirano raste i da se u periodu 1990-2015. god. povećala oko 2 puta. Istovremeno se povećavala i proizvodnja obojenih metala iz sekundarnih sirovina, koja je za navedeni dvadesetpetogodišnji period takođe porasla prosječno 2 puta, za neke metale čak i preko 3 puta. Udio obojenih metala proizvedenih iz sekundarnih sirovina u ukupnoj proizvodnji obojenih metala u svijetu iznosi oko 25%, dok se u visoko razvijenim zemljama kreće oko 35-40%.

Važnost korišćenja sekundarnih resursa, pored zaštite resursa i životne sredine, je u tome što su mali troškovi prerade i relativno mala investiciona ulaganja. Tako su troškovi proizvodnje pojedinih metala iz sekundarnih sirovina i do 10 puta niži od proizvodnje istih iz ruda, prvenstveno zbog manje potrošnje goriva i električne energije.

Potrošnja energije pri dobijanju metala iz sekundarnih sirovina se kreće od 13 GJ/t za aluminijum, magnezijum i olovo, do 19GJ/t za bakar i cink. Ušteda u potrošnji energije je utoliko veća što je veća potrebna energija za dobijanje jedne tone metala iz rude. Količinom energije potrebnom za dobijanje jedne tone aluminijuma iz primarnih sirovina može se proizvesti do 23 tone aluminijuma iz sekundarnih sirovina. Slično, energijom potrebnom za proizvodnju jedne tone primarnog bakra moguće je dobiti do 4,5 tona iz sekundarnog bakra.

Sekundarne sirovine obojenih i rijetkih metala se, prema načinu i mjestu nastajanja, mogu podijeliti u tri osnovne grupe:

- Sekundarne sirovine koje se u ekstraktivnoj metalurgiji javljaju kao sporedni produkti, najčešće pri preradi polimetaličnih ruda i koncentrata. Obzirom na njihov sastav, mogu imati veliku komercijalnu vrijednost.
- Sekundarne sirovine koje nastaju u prerađivačkoj metalurgiji i drugim granama industrije (mašinskoj, elektro, elektronskoj, hemijskoj, vojnoj i dr.)

- Sekundarne sirovine nastale dotrajalošću mašina, aparata, uređaja, odnosno njihovih djelova (automobili, aparati za domaćinstvo, građevinske konstrukcije, vazduhoplovi, amortizovane mašine, uređaji i oprema iz industrije i dr).

Sekundarne sirovine iz prve grupe se najčešće ne recikliraju i kao takve završavaju na deponijama kao bazvrijedni otpadni materijali. Rijetko, neke od njih predstavljaju sirovine u drugim granama metalurgije. Odbačene na deponije, ove sirovine po količini i sastavu predstavljaju najveće zagađivače životne sredine. Iz tog razloga je njihova valorizacija veliki izazov, pogotovu ako sa zna činjenica da često imaju visok sadržaj obojenih, plemenitih i rijetkih metala.

Sekundarne sirovine obojenih metala iz druge i treće grupe se najvećim dijelom recikliraju. Način njihove prerade zavisi od stepena zaprljanosti: neke se veoma jednostavno recikliraju pretapanjem u metalurškim agregatima (npr. otpadak i škart u livnicama i valjaonicama), dok druge (najčešće amortizacioni otpadak) moraju proći komplikovane operacije pripreme prije metalurške prerade.

U industriji čelika troše se velike količine mineralnih sirovina i goriva gdje nastaju velike količine nus-proizvoda. Prerada i zbrinjavanje nus- proizvoda mogu uticati na zagađenje okoline, na održivi razvoj i cijenu gotovog proizvoda. Uticaj industrije čelika na okolinu najefikasnije bi se riješio uvođenjem novih tehnologija. Međutim nove tehnologije su vrlo skupe. Zato je velika prednost čistije proizvodnje, jer se primjenjuje na postojećim tehnologijama. Primjenom relativno jednostavnih organizacionih i tehničkih mjera na postojeća (stara) industrijska postrojenja povećava se djelotvornost proizvodnje i kroz to se ostvaruju pozitivni ekonomski učinci na okolinu. Čistijom proizvodnjom se smanjuje količina otpada, troškovi za njegovu obradu, a poboljšava iskorišćenje sirovina i efikasnost proizvodnje, to znači da se za istu količinu proizvoda upotrijebi manje sirovina i goriva, što je glavni razlog čistije proizvodnje. U suštini, čistija proizvodnja se može predstaviti kao:

- reduciranje količine proizvedenog otpada, ili izbjegavanje njegove proizvodnje,
- efikasnija upotreba energije i resursa,
- proizvodnja okolišno prihvatljivih proizvoda i pružanja usluga,
- postizanje manje količine proizvedenog otpada, nižih cijena i većeg profita.

Čistija proizvodnja je sveobuhvatna preventivna strategija koja se podjednako primjenjuje na proizvodni proces, sam proizvod i uslužne djelatnosti, sa ciljem povećanja efikasnosti proizvodnje i smanjenja rizika za okolinu i zdravlje čovjeka. U procesu proizvodnje, čistija proizvodnja znači efikasnije korišćenje sirovina, vode i energije i sprječavanje nastajanja otpada. U cilju sprječavanja zagađenja okoline u procesu proizvodnje i prerade čelika potrebno je raditi na optimizaciji procesa u cijelom tehnološkom lancu (od proizvodnje do finalne potrošnje), intenzivirati recikliranje. Recikliranjem i korišćenjem nus-proizvoda koji nastaju u procesu proizvodnje i prerade čelika smanjuje se:

- potrošnja mineralnih sirovina i goriva za potrebe proizvodnje čelika,
- količina odlaganja čvrstog otpada,
- količina energetske gasova koji nastaju u pojedinim tehnološkim procesima,
- smanjenje zagađenja okoline,
- cijena proizvodnje čelika.

Otpadni produkti se mogu reciklirati na dva načina:

- a) tzv. «closed-loop» recikliranje – to je zapravo produženi proces proizvodnje, odnosno povrat otpada na početak procesa koji se postiže tehnikama separacije (odvajanja) poput destilacije, filtracije i sl.
- b) tzv. «straight-recycling» u kojem se otpad jednostavno koristi negdje drugdje ili na početku nekog novog proizvodnog procesa.

Vrste sekundarnih sirovina aluminijuma i legura aluminijuma

Uporedo sa razvojem proizvodnje primarnog Al rasla je i njegova prerada u najrazličitije polufabrikate. Dva osnovna pravca prerade primarnog Al su livenje i plastična prerada i u tim procesima nastaju znatne količine sekundarnih sirovina aluminijuma. Aluminijumski otpadak dolazi iz dva izvora:

- novi ili procesni otpadak koji nastaje u proizvodnji (strugotine, odresci od limova i sl.), tzv. industrijski otpadak
- stari otpaci - otpadni materijali, odbačeni predmeti, kuhinjski aparati i posuđe i slično, tzv. amortizacioni otpadak.

Industrijski otpaci nastaju u fazama mehaničke obrade aluminijumskih proizvoda kao viškovi materijala koji nijesu ušli u sastav finalnog proizvoda. To su: limovi nastali pri operacijama sječenja, probijanja, dubokog izvlačenja, strugotina nastala pri operacijama struganja, rezanja, glodanja i sličnih procesa obrade skidanjem materijala, a javljaju se i kao neispravni –

škart produkti, posebno folija, tuba i drugi proizvodi. Poznatog su hemijskog sastava, čisti su i iz njih se dobija sekundaran aluminijum visokog kvaliteta uz minimalne troškove prerade. Sličnog kvaliteta su i otpaci iz građevinarstva, saobraćaja i zanatstva nastali kao ostaci od sječenja i oblikovanja aluminijumskih proizvoda – limovi, šipke, profili i cijevi. Otpaci iz livnica se razlikuju od gore navedenih industrijskih otpadaka, mada se i oni svrstavaju u ovu grupu. U toku procesa prerade metala u tečnom stanju i u toku dalje obrade odlivaka nastaje sljedeći povratni materijal:

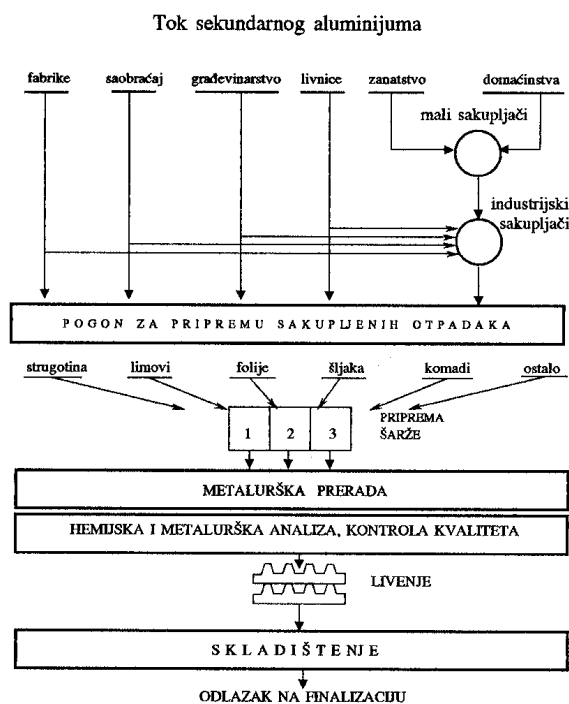
- ulivni sistem i nalevci koji otpadaju prilikom čišćenja odlivaka,
- loši proizvodi – odlivci čiji su nedostaci otkriveni u procesu proizvodnje,
- strugotine nastale kod sječenja i mehaničke obrade odlivaka i
- troske koje nastaju pri topljenju metala i njihovih legura.

Obim nastajanja industrijskih otpadaka zavisi od obima prerade aluminijumskih sirovina ili poluproizvoda i primijenjenih tehnologija. Njihov kvalitet zavisi od pridržavanja mjera pravilnog sortiranja i skladištenja otpada na mjestu nastajanja. Neophodno je obezbijediti razvrstavanje po klasama, kako bi se sačuvala čistoća i jednorodnost tih otpadaka. Kategoriju otpadaka iz potrošnje čine oštećeni, amortizovani i rashodovani proizvodi kojima je istekao vijek korišćenja. U sebi mogu sadržati jednorodni aluminijum ili pak mogu sadržati pored ostalog znatne količine materijala na bazi aluminijuma. Pri proračunu obima ove vrste materijala mora se imati u vidu veličina metalnog fonda, tj. količina aluminijumskih proizvoda koji se nalazi u opticaju i vijek trajanja tih proizvoda. Na ovoj vrsti otpadaka često su prisutne znatne količine nečistoća i drugih materijala (boje, nanijeti ili povezani drugi materijali kao što su papir, tkanine i plastika), a prisutni su i višekomponentni otpaci, tj. sklopovi raznih materijala – aluminijum sa drugim metalima i nemetalima. To sve utiče da se smanji kvalitet i vrijednost ove vrste otpadaka, tako da je neophodna adekvatna priprema. Po mjestu i učestalosti nastanka postoji razlika kod ovih vrsta otpadaka. Industrijski otpaci nastaju samo u proizvodnim pogonima, tj. na manjem broju lokacija i to kontinualno u obimu koji zavisi od obima proizvodnje. Izvori amortizacionih otpadaka imaju veliku prostornu i vremensku disperziju i javljaju se u neredovnim količinama i vremenskim razmacima.

Izuzetno značajna oblast i uslov za uspješni povratak u reprodukcioni ciklus ove vrste materijala ima klasifikacija i standardizacija otpadaka. Činjenica je da u raznim zemljama postoje različite klasifikacije i standardi za otpatke

aluminijuma. Neophodnost klasifikacije proizvodnog i amortizacionog otpada obojenih metala nameću različiti načini prerade sekundarnih sirovina. Standardizacija otpatka obuhvata: stanje, kvalitet, oblik i način isporuke i čitav niz drugih elemenata koji su bitni za formiranje cijene i dalji tretman aluminijumskog otpatka. Postoji standard koji definiše način klasifikovanja otpadka aluminijuma u tri kategorije otpadaka: otpaci nelegiranog aluminijuma i aluminijuma za gnječenje, otpaci legura za livenje i gnječenje i otpaci aluminijumskih užadi, strugotina i ostataka, a u okviru svake kategorije postoji podjela na klase i sorte.

Na slici 59 prikazan je tok sekundarnog aluminijuma. Da bi do izražaja došle sve, već naprijed navedene prednosti dobijanja legura aluminijuma iz aluminijumskog otpatka, u poređenju sa procesom dobijanja metala iz prirodnih nalazišta, neophodno je izvršiti što precizniju selekciju po vrstama materijala i grupama sličnog hemijskog sastava i izvršiti odgovarajuću pripremu otpadaka.



Slika 59. Tok sekundarnog aluminijuma

12. ENERGIJA I RESURSI ZA PROIZVODNJU METALA

Za proizvodnju metala, bilo da se dobijaju iz ruda ili iz sekundarnih sirovina, potrebno je obezbijediti značajne količine energije. Energija koja je potrebna za proizvodnju metala može biti iz više izvora, kao što je električna energija, tečna i gasovita goriva, kao i čvrsta goriva.

Kao što je u jednom od prethodnih poglavlja navedeno, za proizvodnju grožđa iz rude kod rada visoke peći koristi se koks, kao energetska gorivo. Takođe, prilikom proizvodnje čelika, po različitim postupcima koji su navedeni koristi se uglavnom električna energija, dok se prilikom proizvodnje aluminijuma i njegovih legura koriste tečna ili gasovita goriva, kao i električna energija. Isto tako, za proizvodnju bakra i drugih metala i legura koriste se tečna i gasovita goriva, kao i električna energija.

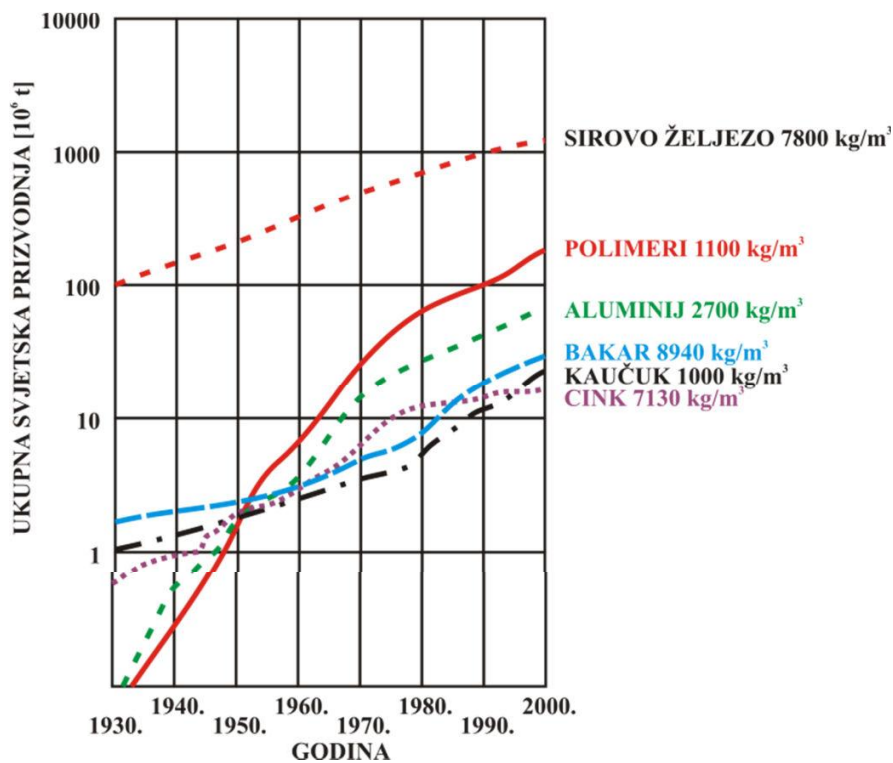
Količina potrošnje energije za proizvodnju 1 tone metala zavisi od vrste metala koji se proizvodi, proizvodnog tehnološkog procesa, kao i vrste energenta koji se koristi u procesu proizvodnje. Ovo znači da je potrošnja energije zavisna od vrste materijala, odnosno sirovine. Kao što je u prethodnom poglavlju navedeno, ukoliko se za proizvodnju različitih vrsta metala i njihovih legura koriste sekundarne sirovine, tada je utrošak energije potrebne za njihovu proizvodnju značajno manji, što direktno utiče na kvalitet životne sredine, a i na cijenu koštanja gotovog proizvoda.

Prema tome, da bi došli do gotovog metalnog proizvoda, ukoliko se isti dobija od rude, potrebno je obezbijediti značajno veću količinu energije. Svakako da dobijanjem pojedinih metala iz ruda ne samo da se troši veća količina energije, nego se i smanjuje njihova zastupljenost u prirodi, zbog čega je korišćenje sekundarnih materijala u procesu njihove proizvodnje prioritet.

Prethodna poglavlja su detaljno opisala procese proizvodnje pojedinih vrsta metala i legura, na osnovu kojih se može vidjeti da se njihovim dobijanjem iz sekundarnih materijala značajno smanjuje tok procesa proizvodnje, što pozitivno utiče ne samo na cijenu koštanja proizvedenog metala ili legure, već i na smanjenje negativnog uticaja na kvalitet životne sredine.

13. MATERIJALI NA BAZI POLIMERA

Polimerni materijali kao organske materije koristili su se u konstrukcijama još u praistoriji i prije metala. U današnje vrijeme, polimeri se opet sve više koriste kao konstrukcioni materijali. Riječ polimer u osnovi je sastavljena od grčkih riječi: *Poli* (mnogo) + *meros*(dio) = polimer → *†*od mnogo dijelova[†]. Polimeri obuhvaćaju vrlo široku grupu materijala kao što su plastike, gume i ljepila. Sastoje se od puno malih molekula vezanih u dugačke lance (makromolekule). U jednoj fazi prerade polimeri su plastični i mogu se oblikovati, a po završetku prerade su čvrsti. Od polimera se izrađuju konstrukcioni djelovi, automobilske gume, ljepila, igračke, ambalaža. Kod kompozitnih materijala koriste se kao vlakna i kao matrični materijali. Na slici 60 prikazana je ukupna svjetska proizvodnja materijala do 2000. godine.

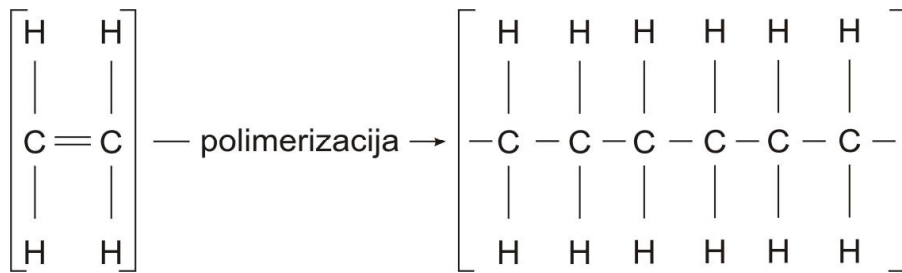


Slika 60. Ukupna svjetska proizvodnja materijala

13.1. Građa polimera

Proizvodnja organskih sintetičkih polimera razvija se početkom XX. vijeka, kada je od reakcije acetilena i vodonika dobijen molekul etilena C_2H_4 .

Procesom polimerizacije hemijskom reakcijom otvore se dvostruke veze između atoma C čime se dobija makromolekul polietilena (PE), prema slici 61. Osim polietilena koji uključuje samo atome C i H, mogu se ostvariti i druge sinteze, npr. sa atomima Cl, F, S, N čime se može ostvariti veći broj polimera različitih svojstava. Tako monomer vinil hlorida ostvaruje polimer polivinilhlorid (PVC) prema slici 62.

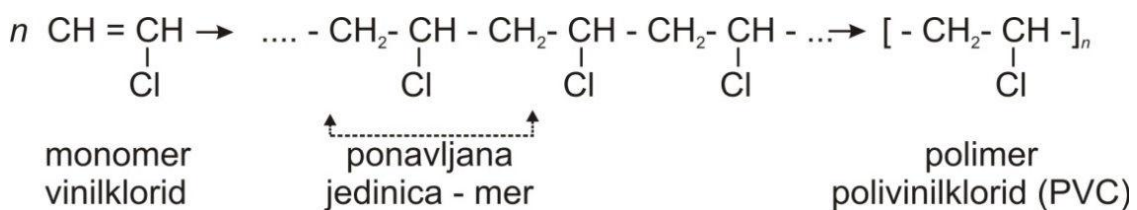


a)

Slika 61. a) Molekul etilena

b)

b) Strukturna formula polietilena (PE)

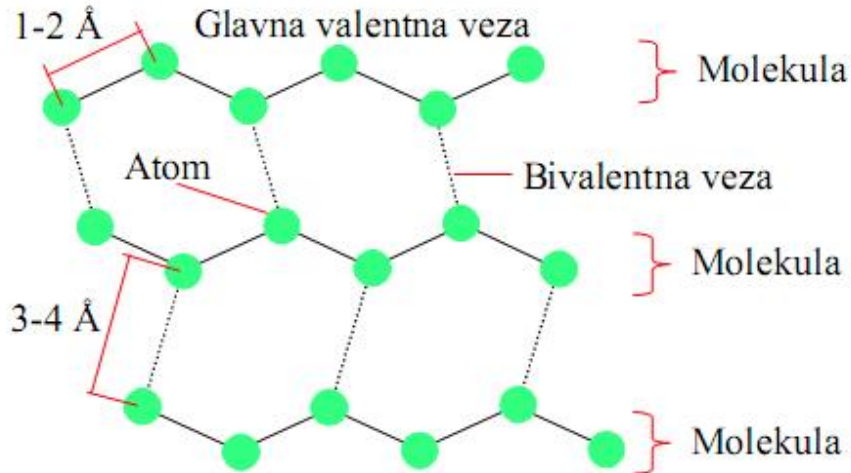


Slika 62. a) Molekul vinilhlorida **b)** Strukturna formula polivinilhlorida (PVC) *n* = broj istovrsnih molekula ili makromolekula

Dakle, polimerni molekuli se sintetizuju od odgovarajućih monomera u procesu koji se naziva polimerizacija: monomeri (jednostavniji niskomolekulni spojevi, najčešće nezasićeni) se vezuju u polimerni molekul kao složeniju strukturu. Veličina *n* = stepen polimerizacije predstavlja broj mera u polimernom molekulu.

Stepen polimerizacije *n* ima veliki uticaj na svojstva nastalih polimera: što je *n* veći upotrebna svojstva polimera su bolja. Razne vrste monomera vidimo na slici 63.

(sekundarne) veze postupno oslabe, a primarne kovalentne veze još ostanu čvrste.

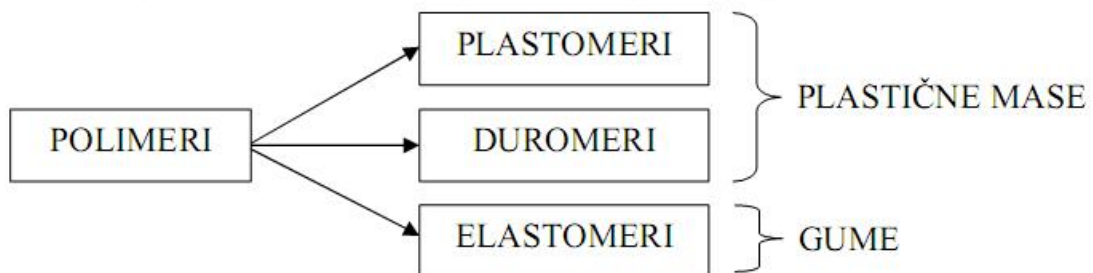


Slika 65. Kovalentne i Van der Waals-ove veze

13.3. Vrste polimera

Zavisno od prirode veze među makromolekularnim lancima (sekundarne veze) i njihovoj učestalosti mogu se dobiti tri osnovne grupe polimera, prema slici 66.

Ako među susjednim lancima polimera nema jakih poprečnih kovalentnih veza, onda se poprečne veze ostvare samo slabim dipolnim Van der Waalsovima silama.



Slika 66. Osnovna podjela polimera

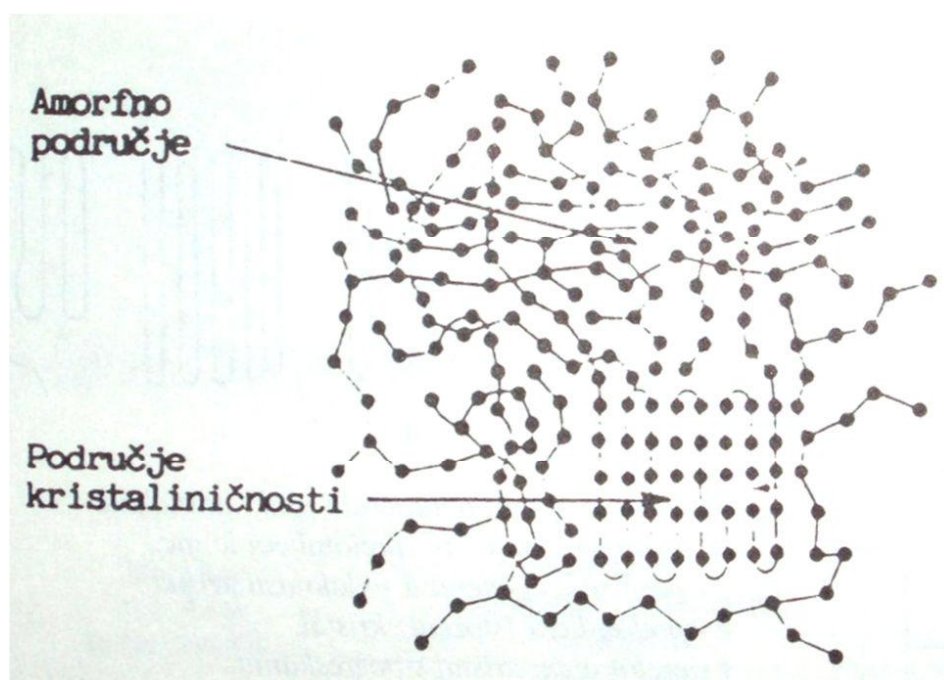
Kopolimeri su polimeri koji u svojim lancima sadrže više vrsta monomera.

13.3.1. Termoplasti (Plastomeri)

Sekundarne veze između vrlo dugih lanaca ili dijelova lanaca su slabe Van der Waals-ove veze → TERMOPLASTI (plastomeri) (slika 67). Struktura im je amorfna ili djelimično kristalna (slika 68). Kristali/oblik se može u polimerima ostvariti uticajem na sintezu ili deformacijom za vrijeme prerade. U takvom polimeru imamo dvije faze: kristalnu i amorfnu. Količina kristalne faze može se kontrolisati procesom hlađenja i može se postići maksimalno 95% zapremine kod polietilena (PE), a vrlo malo kod amorfnihi polimera. Na ovaj se način mogu podesiti tražena svojstva.



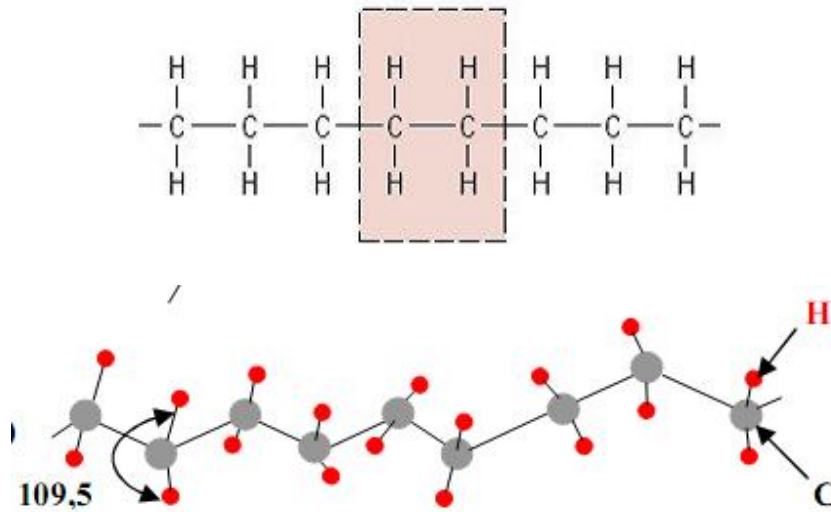
Slika 67. *Struktura termoplasta*



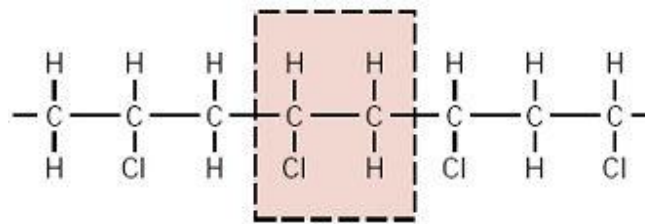
Slika 68. *Amorfno i kristalično područje u polimeru*

Vrlo čvrste primarne veze unutar svakog molekularnog lanca su kovalentne. Sekundarne veze između lanaca i dijelova lanaca koji se preklapaju ostvarene su slabim Van der Waalsovima. Spominjana svojstva zavise od stepena kristaliničnosti → povećava se tvrdoća i gustina, a opadaju rastezljivost i otpornost na toplotu (tzv. gumaste karakteristike). U ovu

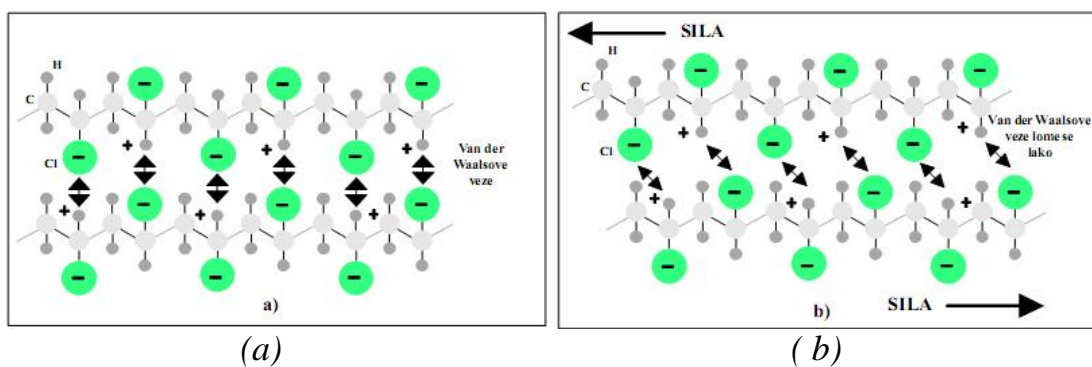
grupu spadaju: PE = polietilen i PVC = polivinilhlorid, koji su djelimično kristalični.



Slika 69. Polietilen PE



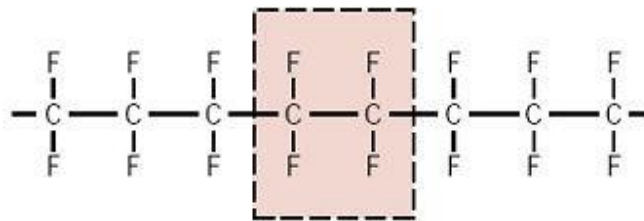
Slika 70. Polivinilhlorid (PVC)



Slika 71. Kod PVC atomi hlora imaju negativan, a vodonikovi pozitivan naboj. Lanci su međusobno povezani slabim Van der Waalsovima (a) koje se lako kidaju pod djelovanjem sile (b)

PTFE = politetrafluoretilen, fabrički nazvan TEFLON je polimer koji je dobijen tako da je fluor (F) zamijenio vodonik (H) u polietilenu (PE). Potpuno je kristaličan i ne može se lako termoplastički prerađivati. Temperatura topljenja mu je približno 327 °C, a termičko razlaganje na cca 400 °C. Optimalna temperatura za oblikovanje je 350 – 380 °C.

Bržim hlađenjem može se ostvariti i djelimično kristalično stanje, tj. manji modul elastičnosti i veća rastezljivost u odnosu na potpuno kristalično stanje. Najznačajnije svojstvo ovog materijala je njegova vrlo dobra temperaturna postojanost (izdržljivost) na bazi čvršće veze u molekulu (veliki F atomi su jače polarizovani nego H atomi u polietilenu). Stoga se može upotrebljavati na relativno višim temperaturama. Zbog vrlo niskog koeficijenta trenja upotrebljava se za oblaganje kliznih ležaja.

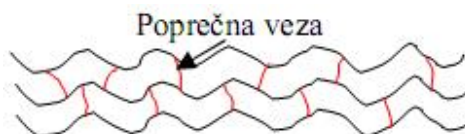


Slika 72. *Politetrafluoretilen PTFE – Teflon*

ARAMID = rastvoreni aromatski amid (organski spoj nastao zamjenom H atoma u amonijaku NH₃ ugljikovodonikovim radikalima). Proizvodi se rastvaranjem u sumpornoj kiselini pod fabričkim nazivom KEVLAR. To je polimer izrazito visoke čvrstoće i modula elastičnosti I najprije se koristi u obliku niti za očvršćavanje kompozita. Naročita mu je prednost otpornost na udarce i sposobnost apsorbovanja energije. Stoga se upotrebljava za izradu zaštitne opreme od udarca, od metka kao i za izradu dinamički napregnutih proizvoda (npr. karoserije specijalnih automobila). Ponašanje aramidnog vlakna u matrici kod kompozitnih materijala analogno je čeličnom užetu. Temperatura raspadanja iznosi 420 °C, vlakna su otporna na plamen (sama od sebe se ugase) i mnogim kemikalijama. Cijena mu je visoka.

13.3.2. Duroplasti (duromeri, termostabili)

Umreženi polimeri imaju prostorne veze među makromolekulima ostvarene kovalentnim vezama u sve tri dimenzije, koje su uopšteno ostvarene na velikom broju mjesta. To daje materijalu opet izrazito veću tvrdoću, čvrstoću, krtost i veću dimenzionalnu stabilnost → DUROPLASTI (termostabili) (slika 73).



Slika 73. *Poprečne veze kod duroplasta*

Dugi se molekularni lanci kod duroplasta još više međusobno povezuju, tj. umrežavaju jakim kovalentnim vezama i jonskim vezama → nastaje džinovski molekul. Za vrijeme polimerizacije umrežavanje se završava i oblik se više ne može mijenjati (osim odvajanjem čestica). Stoga se oblikuju livenjem u neumreženom stanju, a proces polimerizacije odvija se u prvoj fazi proizvodnje oblikovanjem dugih lančanih makromolekula koje se završno krstasto povezuju u konačno oblikovanom proizvodu pomoću toplote i pritiska (livenje pod pritiskom).

Osim za livenje predmeta, mogu se koristiti i kao matrica u kompozitima ojačanim sa staklenim ili tekstilnim vlaknima. U ovu skupinu spadaju:

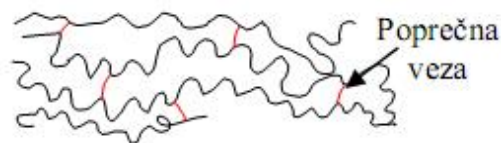
Alkidi sa dobrim elektro-izolacionim svojstvima.

Epoksidi isporučeni kao smola otvrdnjavaju adicijskom reakcijom na sobnoj ili povišenoj temperaturi zavisno o aditivima i njihovoj količini. Zbog malog stezanja pri otvrdnjavanju dobro prijanjaju uz metal i silikatno staklo. Uz neorganska punila (npr. kaolin, kvarcno brašno, grafit) epoksidnom smolom može se dobiti kompozit većeg modula elastičnosti u odnosu na čistu smolu. Uz dobra mehanička svojstva (i na povišenoj temperaturi) otporni su na hemikalije, a dobra su im i elektro-izolaciona svojstva. Dimenzionalno su stabilni.

Poliesteri, poliamidi i silikoni imaju slična mehanička, fizička i elektro-izolaciona svojstva kao i predhodni. Poliesteri se naročito puno koriste kao matrica kompozita pojačanih nitima (npr. staklena vuna + poliesterska smola = stakloplastika za proizvodnju plastičnih brodova, autodjelova i sl.). Poliamidi imaju niski koeficijent trenja μ i veliku otpornost na trenje. Silikoni se lako elastično deformišu. Neki polimeri iz grupe duroplasta se mogu i plastično deformisati, ali pri znatno višoj temperaturi i pritiscima nego što je to uobičajeno kod termoplasta.

13.3.3. Elastomeri (gume)

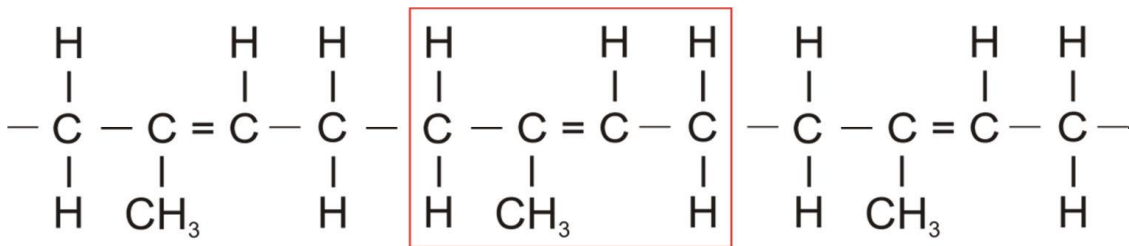
Poprečno povezani polimeri imaju susjedne lance povezane kovalentnim vezama prema slici 74. Ako je ova veza ostvarena na manjem broju mjesta, radi se o materijalima izrazitih elastičnih karakteristika → ELASTOMERI (gume). Brojnije poprečne veze znatno povećavaju tvrdoću, čvrstoću, krtost i dimenzionalnu stabilnost.



Slika 74. *Poprečne veze kod elastomera*

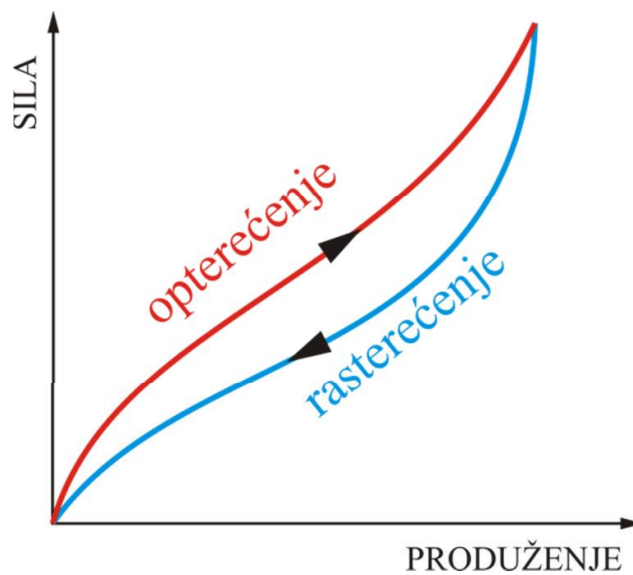
Struktura im je vrlo slična strukturi duroplasta: umreženost je kod elastomera manja, ali su molekularni lanci jako nesređeni (sklupčani). Za kidanje ovih labavih molekularnih struktura potrebne su manje sile, pa je omogućeno i ispravljanje, tj. sređivanje molekula. Međutim, pri rasterećenju ponovo se uspostavlja početno nesređeno stanje. Ovo gumasto-elastično ponašanje pri niskom modulu elastičnosti kod elastomera se zbiva u daleko širem temperaturnom intervalu nego kod drugih mještačkih materijala. U gumarskoj industriji proces vulkanizacije (koji je dobio ime po rimskom bogu vatre Vulkanu) predstavlja hemijsko umrežavanje polimera, tj. stvaranje poprečnih veza između molekularnih lanaca i to pomoću sumpora na mjestu gdje su prethodno bile duple veze. Proces vulkanizacije se odvija pod pritiskom na temperaturi od 150 °C, tako da se gumeni proizvodi istovremeno oblikuju u pogodnim kalupima (npr. proizvodnja automobilskih guma). Za vrijeme vulkanizacije sumpor reaguje sa lancima molekula i na pojedinim mjestima ih spaja sa poprečnim vezama ili sumpornim mostovima. Kod tvrde gume (npr. ebonit) sve duple veze postanu zasićene, dok je meka guma slabije vulkanizirana, tj. ostvarila je tu vezu preko sumpora na svakih nekoliko hiljada mera.

Neumreženi elastomer naziva se sirovi kaučuk ili lateks. To je zapravo sok tropskog drveta kaučukovca. Struktura važnog sastojka prirodnog kaučuka prikazana je na slici 75.



Slika 75. Molekularna struktura prirodne gume (kaučuka)

U tehnologiji gumarstva za proizvodnju crnih guma kao punilo upotrebljava se rđa, a za bijele gume SiO radi pojačavanja gume, a dodaju se prije vulkaniziranja. Svojstva malog modula elastičnosti i velike sposobnosti prigušivanja vibracija omogućuju široku primjenu gume. Sposobnost prigušenja vibracija proizlazi iz histereze što se dobiva prilagođavanjem opterećenja i rasterećenja gume, prema slici 76.



Slika 76. Tipična kriva promjene produženja i skraćanja u zavisnosti od sile za gumu

Histereza pokazuje sposobnost gume da rasipa energiju, što se pretvara u toplotu. Za automobilske gume koristi se guma kao matrica kompozita sa pridodanim metalnim i tekstilnim nitima.

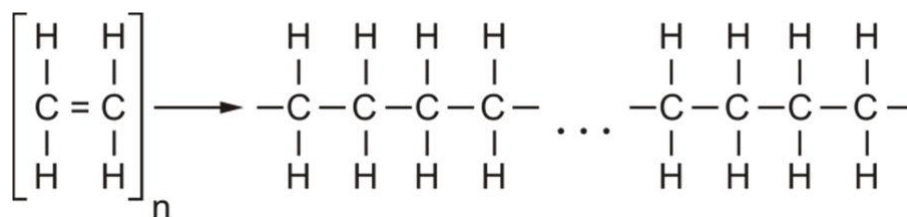
13.4. Postupci izrade proizvoda od polimera

Osnovica proizvodnje polimernih materijala je u sintezi makromolekula koja se provodi sljedećim postupcima:

- poliadicija,
- polikondenzacija,
- kopolimerizacija.

Poliadicija

Adicijska polimerizacija je hemijski proces spajanja velikog broja istovrsnih nezasićenih molekula (monomera) kovalentnim vezama u velike makromolekule uz djelovanje toplote, pritiska i katalizatora. Polimerizacija počinje nastajanjem kovalentnih veza među monomerima stvarajući dugačke lance. Ovom reakcijom ne nastaju sekundarni produkti reakcije. Ako se reakcija prekine ne može se nastaviti. Ovim postupkom se proizvodi npr. polietilen.



Slika 77. Polimerizacija polietilena

Poliadicija uopšteno: $nA \rightarrow A - A - A - A - \dots - A - A$.

Polikondenzacija

Polikondenzacija je postupak spajanja najmanje dva različita molekula (monomera) u polimerni lanac uz dodatno nastajanje sekundarnih jednostavnih spojeva (voda, alkohol i sl.). Reakcija je spora i odvija se postepeno. Može se prekidati i nastavljati. Ovim postupkom se izrađuju termoplasti, na primjer poliamid i duroplasti, na primjer aminoplasti i fenolplasti.

Polikondenzacija uopšteno: $nA + nB \rightarrow A - B - A - B - A \dots - B + H_2O$.

Kopolimerizacija

To je hemijski proces adicijske polimerizacije, u kojem se veliki broj dvije ili više vrsta molekula (monomera) povezuje u polimer bez stvaranja novih materijala. Nema nastajanja sekundarnih spojeva. Ova se reakcija može

odvijati samo kod monomera koji sadrže nezasićene veze, kao što su to na primjer dvostruke veze. Polimerni molekuli imaju isti sastav kao mali molekuli (monomeri). S tom razlikom da se značajno povećava dužina lanca i masa molekula. Primjer je poliadicija poliuretana.

Kopolimerizacija uopšteno: $nA + nB \rightarrow A - B - A - B - A \dots - B$.

Proizvodni postupci za plastomere su:

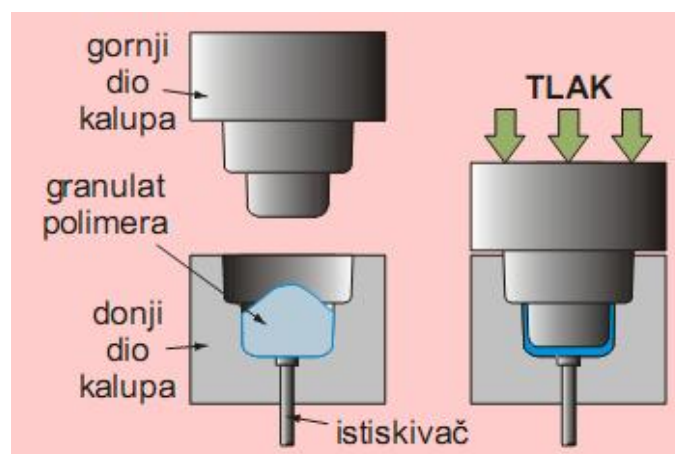
- injekciono utiskivanje
- duvanje
- rotaciono livenje
- toplo oblikovanje
- ekstrudiranje.

Proizvodni postupci za duromere su:

- injekciono utiskivanje
- utiskivanje
- rotaciono livenje.

Postupak proizvodnje utiskivanjem

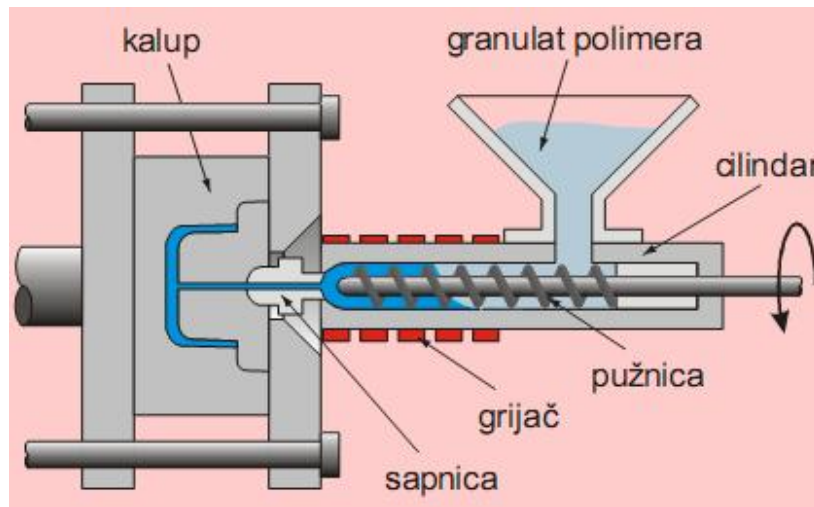
Na slici 78 prikazan je postupak proizvodnje utiskivanjem koji se većinom koristi kod duroplasta. Određena količina granulata polimera ubacuje se u zagrijani donji dio kalupa. Nakon toga, gornji dio kalupa djeluje određenim pritiskom na granulatu do ispunjavanja šupljine kalupa polimerom. Po završenom procesu istiskivač izbacuje gotov proizvod iz kalupa.



Slika 78. Utiskivanje

Postupak proizvodnje injekcionim utiskivanjem

Postupak proizvodnje injekcionim utiskivanjem prikazan je na slici 79. Postupak se koristi za proizvodnju duromera i plastomera. Granulat se nasipa u lijevak, odakle se uvodi u cilindar i pužnicom potiskuje u dio cilindra sa grijačima gdje se granulat topi. Nakon toga, pužnica injektira rastopljeni polimer u hladni kalup gdje polimer očvrstne. Nakon toga, kalup se otvara, a proizvod se istiskivačem izbacuje van. Kako se radi o skupoj opremi postupak se koristi za proizvodnju većih serija.



Slika 79. *Injekciono utiskivanje*

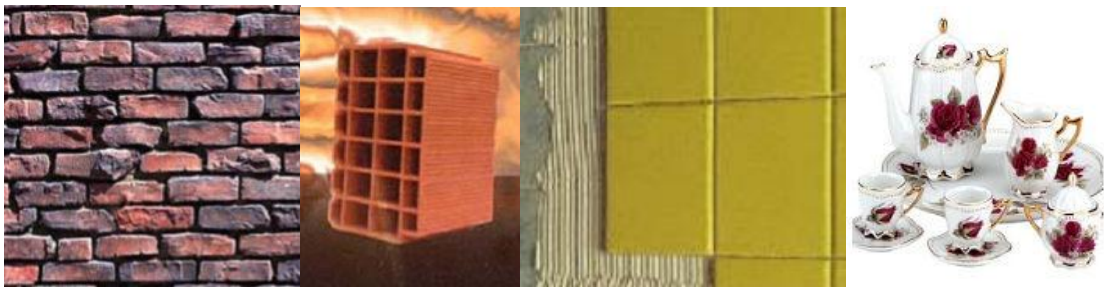
14. MATERIJALI NA BAZI KERAMIKE

Keramički materijali dobili su naziv od grčkih riječi: *keramos* = lončarska glina, odnosno: *keramikos* = proizvod od gline. To su nemetalni neorganski materijali.

Prema namjeni, keramičke proizvode možemo svrstati u dvije osnovne grupe:

- tradicionalna (obična)
- industrijska (tehnička, fina, visokoefikasna) keramika.

U tradicionalnu keramiku ubrajamo kamen, proizvode od gline (lonci, posuđe...), konstrukcijske poluproizvode koji se koriste u građevinarstvu (opeke, crijep, beton...), stakla (boce, laboratorijska oprema...), vatrootporni proizvodi (kuhinjsko posuđe, opeke u pećima...) i bijelu keramiku (sanitarije, emajl...).



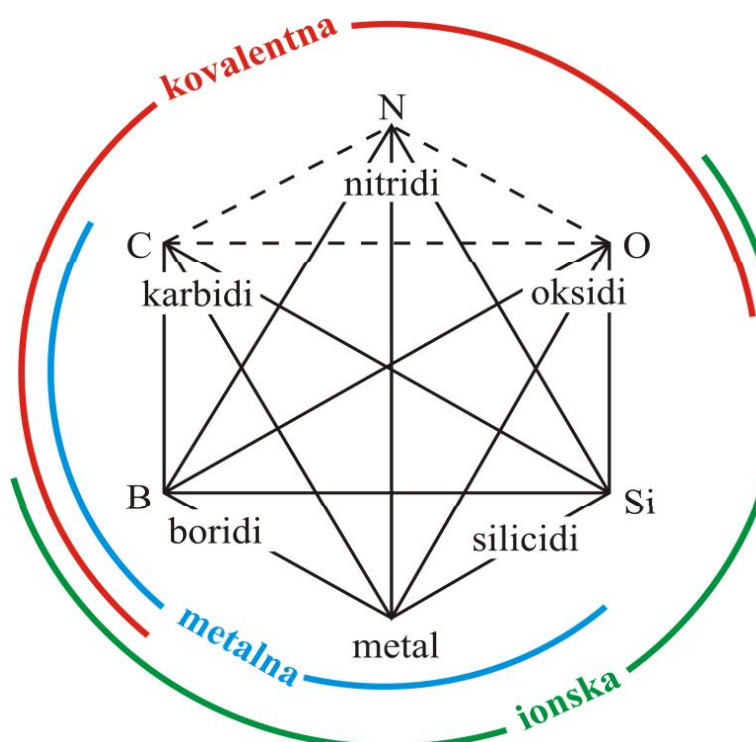
Slika 80. *Tradicionalna keramika*

U industrijsku keramiku prema porijeklu se ubrajaju:

- **monokomponentna keramika** (npr. razni poluproizvodi, razne vrste grafita i dijamant);
- **neoksidna keramika** (npr. karbidi: WC, TiC, SiC; nitridi: Si₃N₄ keramika, CBN =kubični bor nitrid po tvrdoći odmah iza dijamanta, TiN = titan nitrid - prevlaka na reznim oštrocama, AlN = aluminijum nitrid - materijal lonaca za livenje aluminijuma i mnogih drugih legura);
- **kristalna oksidna keramika** (npr. Al₂O₃ - korund koji se može poboljšati eventualnim dodacima drugih keramika - ima široku primjenu kao što su: površine elemenata mašina podložne trošenju, ortopedski ulošci, lonci u metalurgiji, rezne oštrice za obradu odvajanjem čestica; ZrO₂ = cirkonijumov oksid - zbog dobre žilavosti, otpornosti prema temperaturnim

šokovima, trošenju, koroziji, uz slabu toplotnu provodljivost i mali koeficijent trenja ima široku primjenu u toplotnim mašinama za košulje cilindara, sjedišta ventila, itd.);

- **neorganska nemetalna stakla** (npr. E staklo - elektrotehničko staklo; R staklo = otporno - Resistance; S staklo = visoko čvrsto - Strength; C staklo = otporno na hemikalije-Chemistry).



Slika 81. Osnovne grupe keramičkih materijala i njihove kombinacije (crticama su prikazane ostvarive veze u osnovnim grupama keramike)

Osnovna svojstva keramičkih materijala su:

- kristalna ili amorfna struktura;
- tvrd (2000-8000HV), krt i nedeformabilan materijal;
- dobri električni izolatori;
- dobri izolatori toplote;
- visoka temperatura topljenja (1930-3870 °C);
- vatrootporni;
- otporni na hemikalije;

- neke keramike su prozirne.

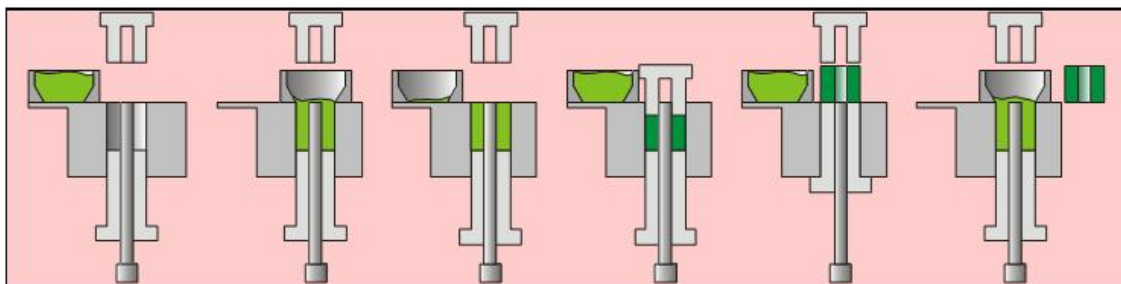
Vrlo velika tvrdoća (2000 - 8000 HV) daje veliku otpornost trošenju elemenata od keramike. Pri izradi tradicionalnih keramičkih proizvoda u građevinarstvu i sanitarijama mogu se koristiti jeftinije prirodne sirovine. To isto važi i za proizvode velikih dimenzija, kao što su npr. visokonaponski izolatori i kade za kupanje.

Međutim, pri korišćenju tehničkih keramika, pogotovo onih visokog učinka, u obzir dolaze sintetički proizvedeni skupi osnovni materijali. Zato se korišćenje ovih keramika redukuje na upotrebu samo za one elemente čije eksploatacione zahtjeve može zadovoljiti jedino keramika.

Pri ugradnji konstrukcionih keramičkih komponenata, posebnu pažnju treba posvetiti konstrukcijskom rješenju spoja tog elementa sa nekeramičkim materijalima. Takođe treba imati na umu da je keramika sklona krtom lomu i nema sposobnost plastične deformacije niti puzanja do vrlo visokih temperatura. Tako je čvrstoća keramike na temperaturama iznad 1000 °C veća nego kod superlegura.

Za konstruktivne elemente podvrgnute visokim radnim temperaturama i naprezanjima koriste se vrlo fino usitnjeni praškovi koji se utiskuju na visokim temperaturama srastanja. Osnovna sirovina za proizvodnju tehničkih keramika je prah. Keramički proizvodi se od praha izrađuju u četiri koraka:

1. priprema sirovine za oblikovanje,
2. oblikovanje poluproizvoda u kalupu,
3. pečenje/sinterovanje,
4. završna obrada.



Slika 82. *Principijelna šema proizvodnje keramičkih proizvoda*

15. ANALIZA STRUKTURE MATERIJALA

15.1. Hemijski sastav

Mnogi materijali mogu se prepoznati po karakterističnim svojstvima bez pomagala - specifičnoj težini, tvrdoći, boji i izgledu površine, zvuku, ukusu. Međutim, tačnije prepoznavanje materijala može se obaviti pomoću analize hemijskog sastava. Ovom analizom može se tačno utvrditi o kojem se materijalu radi, ali se većinom ne može ocijeniti kakva ostala svojstva ima zbog prerade.

15.1.1. Određivanje sastava hemijskom reakcijom

Klasična hemijska analiza je dosta spor proces, koji se svodi na rastvaranje uzorka u nekoj hemikaliji i titranje rastvora reagensom. Iz utrošene količine reagensa i utrošene mase uzorka može se precizno odrediti količina pojedinog elementa.

Uzorci se uzimaju odvajanjem čestica sa površine metala, bušenjem rupa i sličnim zahvatima.

Obično se uzimaju čestice zapremine kutije šibice.

Analiza se provodi odvojeno za svaki pojedini ispitivani element, jer su hemikalije na koje reaguju različite.

Jasno je da se radi o sporom i skupom, iako vrlo preciznom procesu. Nedostatak je i u tome što se oštećuje površina komada.

15.1.2. Spektralna analiza

Određivanje hemijskog sastava spektralnom analizom zasniva se na karakterističnoj energiji vezivanja elektrona u spoljašnjim ljuskama za svaki element. Pobudom ovih elektrona oslobađaju se kvanti svjetlosti talasne dužine koja odgovara pojedinim elementima.

Upoređenjem linija na spektru sa poznatim linijama elemenata može se pouzdano zaključiti o kojim se elementima radi.

Spektralna analiza može biti kvalitativna i kvantitativna. U prvom slučaju se samo utvrđuje postojanje pojedinih elemenata, dok se u drugom slučaju mjerenjem intenziteta pojedinih talasnih dužina svijetla određuje tačna količina pojedinih elemenata. Pobuda materijala na svjetlucanje postiže se električnom varnicom koja nastaje između molibdenske elektrode i ispitivanog materijala. Svjetlo varnice ide u analizator, koji daje podatke o sastavu.

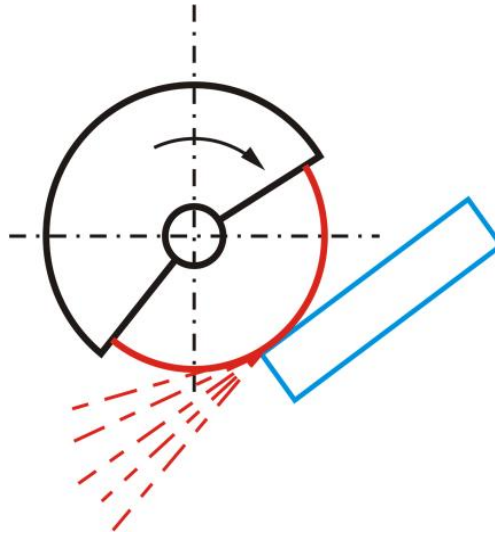
Postoje prenosni uređaji za kvalitativnu analizu, međutim za kvantitativnu analizu se koriste složeniji uređaji sa podrškom računara. Umjesto spektralne analize svjetla može se provesti spektralna analiza raspršenog rentgenskog zračenja na elektronima iz dubljih ljuski atoma. Ispitivani uzorak se ozrači uskim snopom zračenja jedne talasne dužine. Zračenje raspršeno na uzorku snima se detektorima koji iz intenziteta zračenja i talasne dužine sekundarnog zračenja takođe određuju hemijski sastav metala. Za razliku od optičkog spektrometra, gdje isparava mala zapremina metala, ovdje nema isparavanja metala, a posmatrana površina je jednaka prečniku uskog rentgenskog snopa, tako da se mogu odrediti sastojci izuzetno sitnih faza u strukturi.

15.1.3. Približno određivanje hemijskog sastava

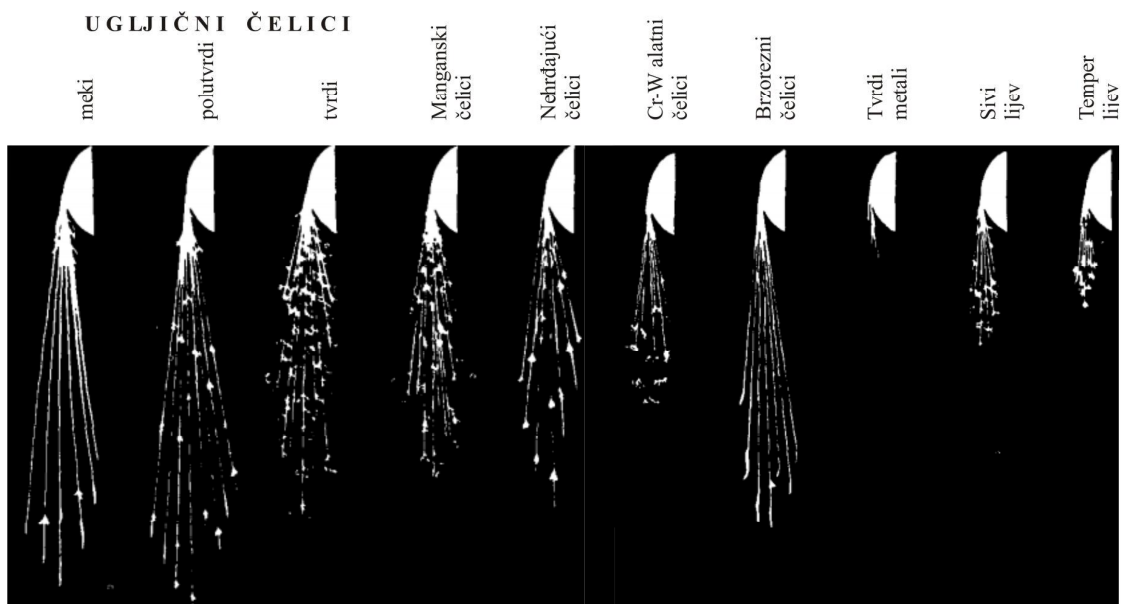
Približno određivanje hemijskog sastava zasniva se na prethodno opisanim metodama, ali ne zahtijeva složene instrumente. Podaci su naravno manje pouzdani, a zavise od uvježbanosti ispitivača. Produkti hemijskih reakcija nekih materija sa pojedinim elementima imaju karakteristične boje. Ispitivanje se svodi na ovlaživanje materijala pojedinim reagensima, nakon čega se papirom uzme otisak sa površine i pregleda da li se pojavila očekivana boja ili ne. Za ova ispitivanja postoje kompleti sa bočicama koje sadrže hemikalije za najčešće susretane elemente u legurama, kao i etaloni najčešće korišćenih legura radi provjere rezultata.

Drugi način je posmatranje sagorijevanja varnica iskara dobijenih brušenjem ispitivanog materijala (slika 84 i 85).

Svaki element sagorijevanjem ispušta karakterističnu boju, a i oblik varnice zavisi od pojedinih elemenata. Upoređenjem varnica dobijenih brušenjem i slika iz priručnika može se procijeniti vrsta materijala. I ovdje postoje uzorci najčešće susretanih legura, koji se mogu brusiti zajedno sa ispitivanim materijalom radi upoređenja.



Slika 84. *Približno određivanje hemijskog sastava*



Slika 85. *Slike varnica pri brušenju različitih metala*

15.2. Analiza makro i mikro strukture materijala

Pregledom površine materijala može se samo naslutiti kakvu strukturu ima takav materijal. Površinski slojevi su često različitog hemijskog sastava od samog materijala, tako da ih je potrebno ukloniti radi uvida u strukturu. Nešto bolji uvid u građu materijala dobija se prelomom uzorka. Iz samog izgleda površine preloma može se zaključiti da li je materijal žilav ili krt,

rastezljiv, krupnozrnast i slično. Prema obliku preloma može se zaključiti i istorija obrade materijala, tj. da li je materijal gnječen, termički obrađivan, izotropan ili anizotropan. Mogu se uočiti i neke nehomogenosti u unutrašnjosti pore i troska.

Uvećanjem se može bolje osmotriti površina. Uvećanje obično ne prelazi 10x, najčešće 1.5–3x. Ako se površina fino izbrusi i nagrize kiselinom, može se zapaziti makrostruktura materijala i golim okom. Ovo je lijepo vidljivo kod odlivaka i zavarenih spojeva koji imaju krupnije zrno od gnječenih materijala.

15.2.1. Optički mikroskop

Većina metala ima zrno suviše sitno da se vidi golim okom. Još su u XIX. vijeku izrađeni mikroskopi sa uvećanjem od 1500x, što je praktična granica uvećanja optičkog mikroskopa.

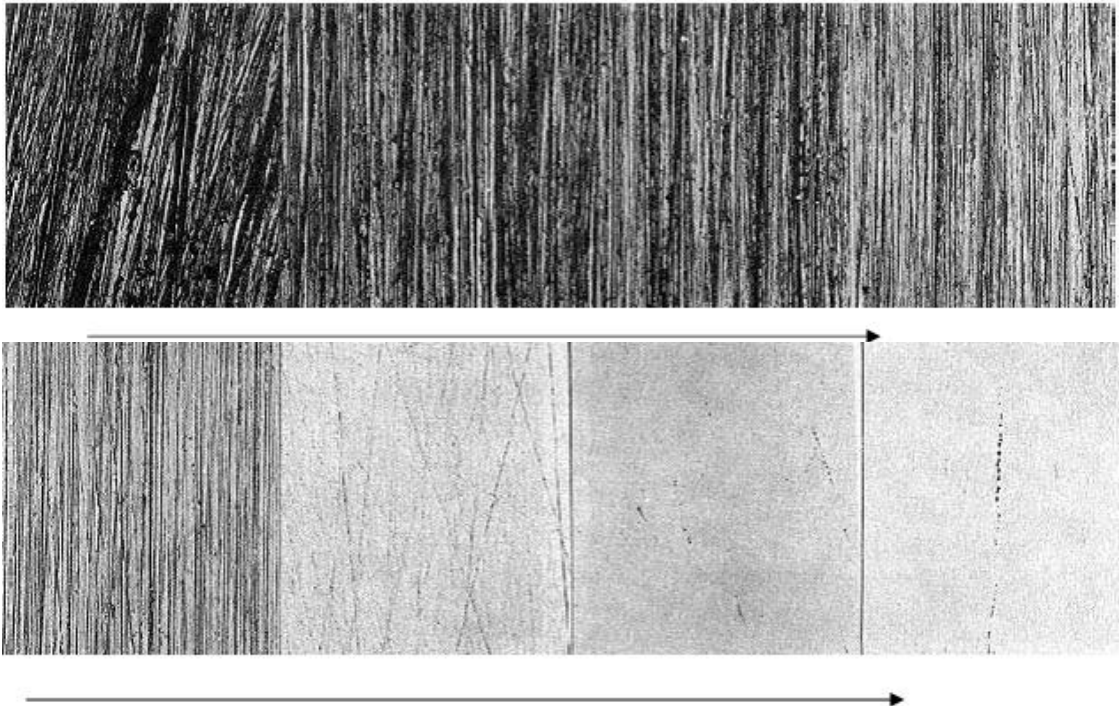
Pod ovim uvećanjem mogu se lijepo vidjeti zrna svih metala, pa i najsitnija. Raspoznaju se i mnoge faze, kako primarne, tako i sekundarne. Neke faze se ipak ne mogu otkriti optičkim mikroskopom, jer su presitne.

Uzorak za pregled na optičkom mikroskopu treba pažljivo pripremiti (slika 86) da se na površini ne dobije slika izazvana procesom pripreme uzorka (slika 87). Rezanje manjeg komada vrši se intenzivnim hlađenjem da se ne izmijeni mikrostruktura.

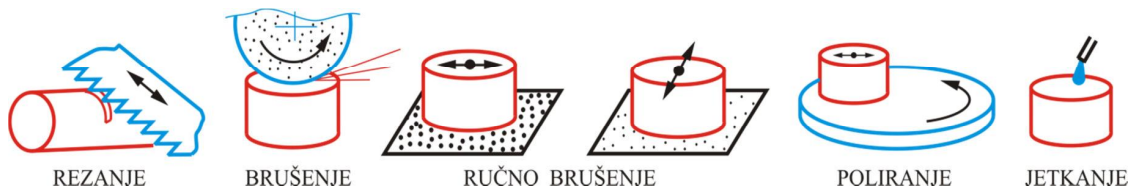


Slika 86. *Umetanje uzorka u kalup sa polimernom masom*

Površina se zatim fino brusi, najprije se poravnava finim brusom, a zatim brusnim papirom sa nekoliko gradacija krupnoće abrazivnih zrna. Na mikroskopu se provjerava smanjivanje brazdi od brušenja. Nakon brušenja površina se polira finim abrazivom. Tvrdi metali se poliraju dijamantnom pastom. Poliranjem se uklanjaju sve brazde od brušenja i skida površinski plastično deformisani sloj (slika 88).



Slika 87. *Tragovi brušenja brusnim papirom i dijamantskom pastom. Smjer strelice pokazuje izgled izbruska u zavisnosti od prečnika abrazivne čestice počevši od grubljih prema finijim. Najfinije brušenje provodi se dijamantskom pastom promjera čestice 1 μm .*



Slika 88. *Šematski prikaz postupka pripreme metalografskih uzoraka*

Ovako pripremljeni uzorak pod mikroskopom izgleda kao svijetla ploča. Dalje se priprema za posmatranje nagrivanjem sa odgovarajućom kiselinom koja selektivno nagriza pojedine faze. Obično se nagrizzaju granice kristalnih zrna. Produkti korozije (nagrivanja) najčešće su tamniji, pa se pod mikroskopom razlikuju tamnije i svjetlije površine, što daje sliku zrna, faza itd. Neke faze se mogu nagrivanjem i obojiti.

Ako su metali čisti, onda su granice zrna prilikom nagrivanja tamnije. Intenzivnije

nagrizanje postiže se postavljanje uzorka u elektrolit i propuštanjem struje kroz uzorak i elektrodu.

Ovo elektrolitičko nagrizanje može zamijeniti neke stepene finog brušenja i poliranje, čime se izbjegava plastična deformacija površine. Rasvjeta posmatrane površine može biti vertikalna, ali i kosa. Dubinska oštrina optičkog mikroskopa je vrlo mala, tako da površina mora biti jako glatka.

Većina mikroskopa ima priključen i fotografski aparat za snimanje mikrostrukture, a često i uređaj za mjerenje mikrotvrdoće pojedinih faza u metalu.



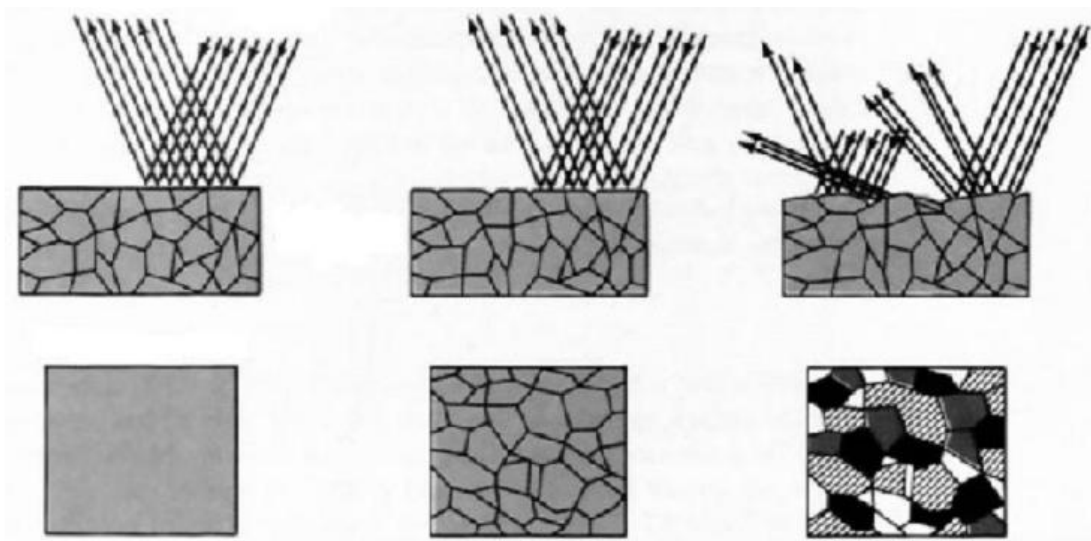
Slika 89. *Poliranje uzorka brusnim papirom uz intezivno hlađenje*



Slika 90. *Završno poliranje više uzoraka dijamantskom pastom*



Slika 91. Metalografski optički mikroskop



Slika 92. Odbijanje svjetla zavisno od površine uzorka (gore) i slika koju vidimo na okularu (dolje)

15.2.2. Elektronski mikroskop

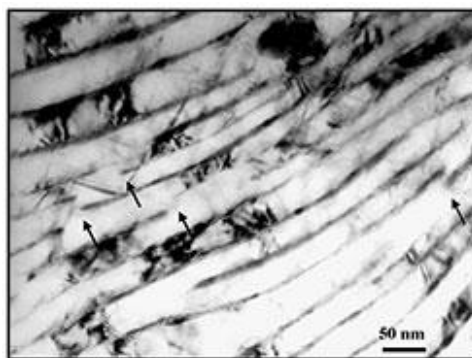
Elektronski mikroskop radi na sličnom principu kao i optički mikroskop. U visokom vakuumu stvara se snop elektrona koji se fokusira i širi slično svjetlu u optičkom mikroskopu.

Ovdje se elektroni ponašaju kao talasi visoke frekvencije, tj. kratke talasne dužine. Obzirom na to da je talasna dužina elektrona nekoliko hiljada puta manja od talasne dužine svjetlosti, moguće je i daleko veće povećanje slike uz dobro razlučivanje.

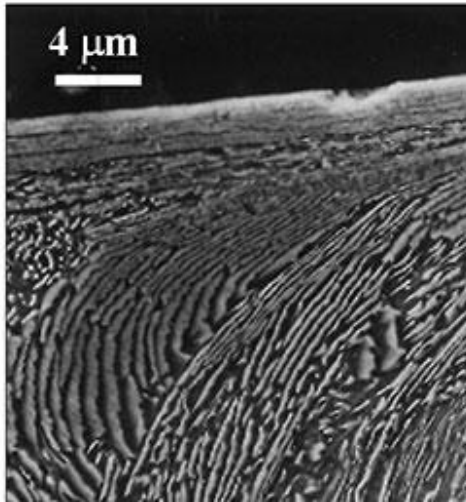
Dva su osnovna načina dobijanja slike uzorka, i to prosijavanjem (transmisijom) i refleksijom elektrona na površinu uzorka. Transmisijski elektronski mikroskop, označen često kao TEM mikroskop daje povećanja do 10^6 X. Prosijavaju se vrlo tanke folije stanjene hemijskim nagrivanjem. Pregled površina obavlja se i na replikama - otiscima površina na materijalu koji ne apsorbuje jako elektrone.

Sredstvo od kojeg se izrađuje replika nanosi se na površinu, a zatim se osnovni materijal hemijski odstrani.

Pomoću TEM mikroskopa utvrđeno je postojanje dislokacija u metalu, njihovo umnožanje i pokretanje pod djelovanjem spoljnih sila. Na slici 93 dat je prikaz strukture perlita dobijen pomoću TEM mikroskopa. TEM mikroskop zahtijeva vrlo finu pripremu uzorka za prozračivanje i koristi se najviše za temeljna istraživanja strukture materija. Drugi način snimanja elektronskim mikroskopom je pretraživanje površine snopom elektrona koji se odbijaju od te površine i udaraju u detektor. Često se koristi skraćena SEM mikroskop, od engleskog naziva *Scanning Electron Microscope* (slika 94).



Slika 93. *Struktura površine na TEM mikroskopu, perlit*



Slika 94. *Struktura površine na SEM mikroskopu, perlit*

SEM mikroskop se koristi u širokom rasponu povećanja, od nekoliko desetaka puta do stotinjak tisuća puta. Jedinstveno svojstvo je velika dubinska oštrina slike, tako da se mogu jako povećavati hrapave površine i razni predmeti. U mašinskoj praksi najviše se koristi za preglede površina preloma. Priprema uzorka je jednostavnija nego za TEM mikroskop. Moguće je provesti i analizu hemijskog sastava analizom spektra rentgenskog zračenja, jer udarom elektrona o površinu dolazi do izbivanja rentgenskog zračenja.