

**SVEUČILIŠTE U SPLITU
FAKULTET ELEKTROTEHNIKE, STROJARSTVA I
BRODOGRADNJE**

**POSLIJEDIPLOMSKI DOKTORSKI STUDIJ
STROJARSTVA**

KVALIFIKACIJSKI RAD

**POSTUPCI RECIKLIRANJA METALNOG OTPADA U
ČVRSTOM AGREGATNOM STANJU**

Jure Krolo

Split, svibanj 2018.

SADRŽAJ

1. UVOD	1
2. KONVENCIONALNO RECIKLIRANJE ALUMINIJA	3
2.1. <i>Primarna proizvodnja i potrošnja aluminija</i>	3
2.2. <i>Recikliranje aluminija</i>	5
2.3. <i>Smjernice recikliranja bez pretaljivanja</i>	8
3. METODE RECIKLIRANJA METALNOG OTPADA U ČVRSTOM STANJU	11
3.1. <i>Mehanizmi povezivanja aluminija u čvrstom agregatnom stanju</i>	11
3.2. <i>Recikliranje metalnog otpada procesom istiskivanja u toplom stanju</i>	14
3.2.1. <i>Magnezijeve legure</i>	15
3.2.1.1. Utjecaj kontaminacije oksidima	15
3.2.1.2. Utjecaj omjera istiskivanja	17
3.2.1.3. Utjecaj temperature istiskivanja	18
3.2.2. <i>Aluminijeve legure</i>	19
3.2.2.1. Utjecaj kontaminacije oksidima	19
3.2.2.2. Utjecaj omjera istiskivanja	20
3.2.2.3. Utjecaj geometrije alata i plastične deformacije	22
3.2.2.4. Utjecaj temperature istiskivanja	24
3.2.2.5. Utjecaj pripreme odvojenih čestica i briketa	25
3.2.2.6. Utjecaj miješanja različitih legura i dodavanja očvršćavajuće faze	26
3.3. <i>Recikliranje procesima velike plastične deformacije</i>	28
3.3.1. <i>Kutno kanalno istiskivanje (ECAP proces)</i>	29
3.3.2. <i>Naizmjenično istiskivanje i sabijanje (engl. Cyclic Extrusion Compression - CEC)</i>	31
3.3.3. <i>Torzija s visokim pritiskom (engl. High Pressure Torsion - HPT)</i>	32
3.4. <i>Recikliranje istiskivanjem rotirajućim alatima (engl. Friction Stir Extrusion - FSE)</i>	33
3.5. <i>Recikliranje kovanjem</i>	35
3.5.1. <i>Kovanje (sabijanje u toplom stanju)</i>	35
3.5.2. <i>Kovanje (sabijanje u toplom stanju) + mehaničko legiranje</i>	37
3.6. <i>Recikliranje sinteriranjem</i>	37
3.6.1. <i>Sinteriranje</i>	37
3.6.2. <i>Sinteriranje iskrenjem plazme (SPS proces)</i>	39
3.7. <i>Recikliranje vijčanim istiskivanjem</i>	40

4. ANALIZA POTROŠNJE ENERGIJE	42
5. ZAKLJUČAK I SMJERNICE ZA BUDUĆA ISTRAŽIVANJA	46
LITERATURA	48
SAŽETAK	56
Popis oznaka i kratica	57
Popis slika	59
Popis tablica.....	61

1. UVOD

Metali su veoma važni u modernom industrijskom društvu zbog njihovih jedinstvenih mehaničkih, fizikalnih i kemijskih svojstava. Doprinosu industrijskom razvoju i poboljšavaju standard življenja. Metali se mogu dobiti iz primarnih izvora (ruda) ili iz sekundarnih izvora (otpad ili proizvodi na kraju životnog vijeka).

Aluminij je drugi najčešće korišten metal na zemlji, poslije čelika. Više od jedne milijarde tona aluminija je proizvedeno od 1886. kada je Hall–Héroutl proces izumljen. Tri četvrtine ukupno proizvedenog aluminija je još u upotrebi. Oko 35% se nalazi u građevinama, 30% je u električnim kabelima i strojevima i 30% posto je u transportu [1]. Aluminij se može skoro beskonačno reciklirati bez gubitaka kvalitete materijala. Recikliranje aluminija zahtijeva 95% manje energije nego proizvodnja iz boksitne rude [1-3]. Prema podacima za Europsku uniju oko 157 GJ primarne energije je potrebno za dobiti jednu tonu tzv. primarnog aluminija iz rude (navedeni iznos energije uvelike ovisi o efikasnosti proizvodnje i transporta energije za taljenje, koji u ovom slučaju iznosi 33%) [1]. Za dok je za dobivanje jedne tone recikliranog aluminija potrebno samo 8,85 GJ [1].

Ipak, postoji potreba za razvojem novih tehnologija i strategija na području recikliranja s ciljem povećanja iskorištenja nastalog otpada, ali i smanjenja ispuštanja štetnih plinova u atmosferu te utjecaja na okoliš. Predviđanja pokazuju da će potreba za materijalima na globalnoj razini biti udvostručena do 2050. godine [4-5]. Isto tako, inicijativom Međuvladinog tijela za klimatske promjene (engl. The Intergovernmental Panel on Climate Change - IPCC) cilj je smanjiti ispuštanje ugljikovog dioksida u atmosferu na globalnoj razini u granicama od 50% do 85% do 2050. godine ako usporedimo količinu ispuštenog ugljikovog dioksida u atmosferu u 1990-ih godina. Ovom inicijativom IPCC-a želi se ograničiti prosječni porast temperature na globalnoj razini na 2.0 °C do 2.4 °C, ali i izbjeći štetan utjecaj stakleničkih plinova na okoliš [6]. U posljednje vrijeme sve se više spominje recikliranje metala u čvrstom agregatnom stanju (engl. Solid State Recycling) ili pod drugim nazivom, direktno recikliranje (engl. Direct recycling). Ovakav postupak smatra se energetski efikasniji od konvencionalnog i sa značajno manjim ispuštanjem ugljikovog dioksida u okoliš. Glavni razlog za to je izbjegavanje pretaljivanja materijala koje je karakteristično za konvencionalni proces recikliranja. Prema izvještaju istraživačkog programa WellMet2050 na Sveučilištu u Cambridge-u upravo ova tehnika je prepoznata kao jedan od načina za efikasniju uporabu

resursa, čime troši samo 10% energije potrebne za konvencionalno recikliranje [4, 6]. Osim uštede energije izrazito je bitan bolji stupanj iskorištenja materijala u odnosu na konvencionalno recikliranje. Ovdje je naglasak na aluminijskom otpadu manjih dimenzija (odvojena čestica, folije, limovi, trake) kao iznimno reaktivnom materijalu. Takav materijal je veoma problematično reciklirati pretaljivanjem. Na primjer pretaljivanjem aluminijske odvojene čestice čak 20% materijala se izgubi izgaranjem ili miješanjem sa troskom [7-8]. Drugi gubici uvelike ovise o transportu otpada, postupku taljenja, tehnologiji peći, te učinkovitosti postupka deformiranja i ukupni se gubici mogu popeti na čak 41% [9]. S druge strane recikliranjem u čvrstom stanju iskorištenje materijala je preko 90% [6], a prema nekim autorima i 95% [8]. Osim aluminijskog, spomenuta je mogućnost recikliranja i drugih reaktivnih metala poput magnezija i titana.

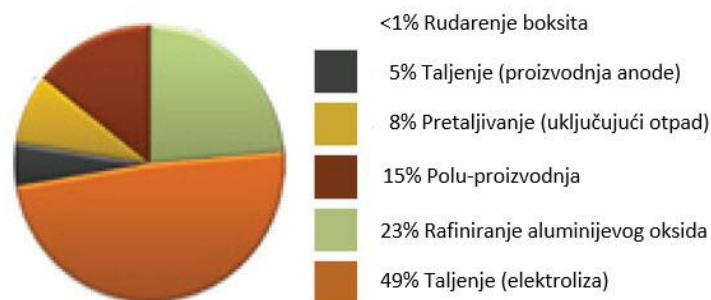
Iako je najčešći postupak recikliranja u čvrstom stanju istiskivanje u toplom stanju, u posljednjih par godina razvio se sve veći broj različitih postupka direktnog recikliranja: istiskivanje rotirajućim alatima, vijčano istiskivanje (engl. Screw extrusion), različiti postupci recikliranja primjenom velike plastične deformacije (engl. Severe Plastic Deformation - SPD), sinteriranje iskrenjem plazme (engl. Spark Plasma Sintering - SPS), kovanje, itd. Stoga je u ovom kvalifikacijskom doktorskom radu dan detaljan pregled postojećih radova o recikliranju u čvrstom stanju. Detaljno su istaknuti utjecajni parametri procesa i dane smjernice za buduća istraživanja. Naposljetku je dan osvrt na utrošak energije u procesima direktnog recikliranja.

2. KONVENCIONALNO RECIKLIRANJE ALUMINIJA

2.1. Primarna proizvodnja i potrošnja aluminija

Primarna ruda za dobivanje aluminija naziva se boksit, mineral koji se uglavnom sastoji od aluminijevih hidroksida. Aluminij se iz boksitne rude dobiva Bayerovim procesom kojeg je 1888. godine izmislio Carl Josef Bayer. Spomenuti proces otapa većinu aluminija ostavljajući nečistoće iz rude. Nakon Bayerovog procesa aluminij se nalazi u obliku aluminijevog hidroksida koji zatim ide u rotirajuće peći na sušenje i žarenje pri temperaturama od 1200 °C do 1300 °C čime se naposljetku dobije aluminijev oksid. Sljedeća faza je je Hall–Héroultov proces koji su izumili neovisno i gotovo simultano 1886. godine američki kemičar Charles Martin Hall i francuz Paul Héroult. U ovom procesu se aluminijev oksid dodaje u elektrolitičke ćelije s otopljenom elektrolitičkom soli baziranom na kriolitu (Na_3AlF_6). Aluminij se otapa u kriolitu te se zatim procesom elektrolize dobiva rastaljeni aluminij i ugljikov dioksid [10].

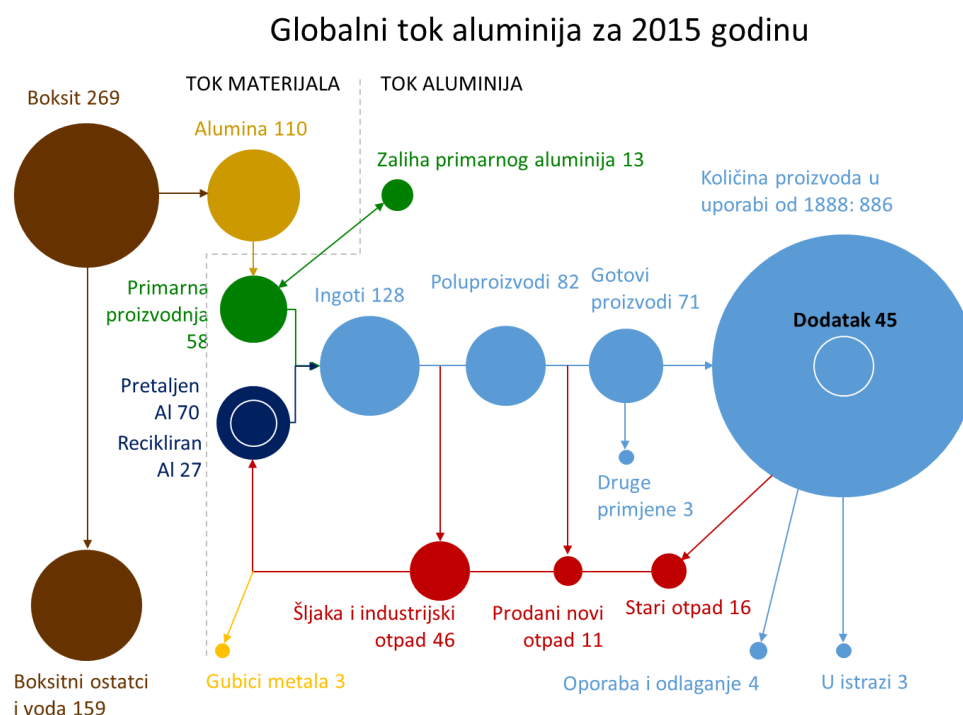
Prema podacima za 2010. godinu, temeljenim na izvještaju Međunarodnog instituta za aluminij (engl. International Aluminum Institute - IAI) 2014. godine, energija potrebna za proizvodnju 1 kilograma aluminijskog ingota je 190 MJ uključujući Kinu i 153 MJ ako se uzme u obzir globalna razina bez Kine [1, 3]. Na slici 2.1 prikazan je utrošak energije za pojedinu fazu u primarnoj proizvodnji aluminija.



Slika 2.1. Utrošak energije za faze primarne proizvodnje aluminija [1]

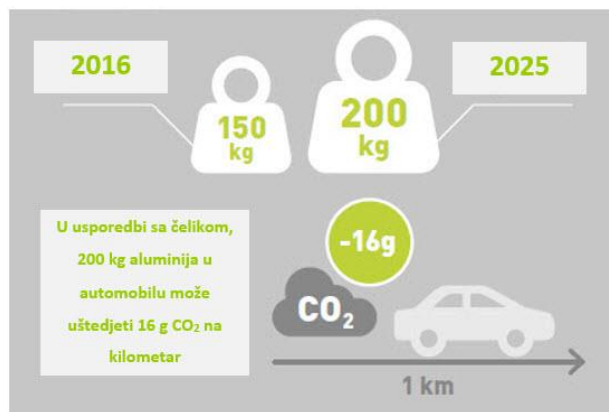
Slika 2.2 predstavlja globalni tok aluminija za 2015. godinu pri čemu se misli na ukupnu proizvodnju aluminija, bilo iz primarnog izvora rude ili iz sekundarnih sirovina, te ukupnu potrošnju aluminija. Međunarodni institut za aluminij u pravilu redovito ažurira informacije o

ukupnoj potrošnji i proizvodnji aluminija. Količine proizvedenog i potrošenog aluminija izražene su u milijunima tona. Za 2012., te 2013. godinu prema dijagramu globalnog toka aluminija gubici uslijed pretaljivanja su bili 3,7% i 5,4% [9]. Prema dijagramu globalnog toka aluminija za 2015. godinu gubici metala uslijed pretaljivanja su 4,3% [11]. Prema podacima za 2015. godinu ukupno je proizvedeno čak 71 milijun tona aluminija u gotovim proizvodima. Proizvodnja aluminija u gotovim proizvodima za 2007. godinu je bila tek 44,4 milijuna tona, a za 2020. predviđanja su da će se proizvesti najmanje 97 milijuna tona [12].



Slika 2.2. IAI: globalni tok aluminija za 2015. godinu (količine u milijunima tona) [11]

Za svaki kilogram aluminija kojim se zamjeni neki teži metal u automobilu ili manjem kamionu izbjegne se ispuštanje čak 20 kg CO₂ plina u atmosferu. Za druge vrste vozila, uštede su još i veće [12]. U usporedbi sa čelikom, 200 kg aluminija u automobilu može uštedjeti 16 g ugljikovog dioksida na jedan kilometar vožnje, slika 2.3. Predviđanja su da će udio aluminija u automobilima u sljedećih 10 godina porasti za 30% [13].



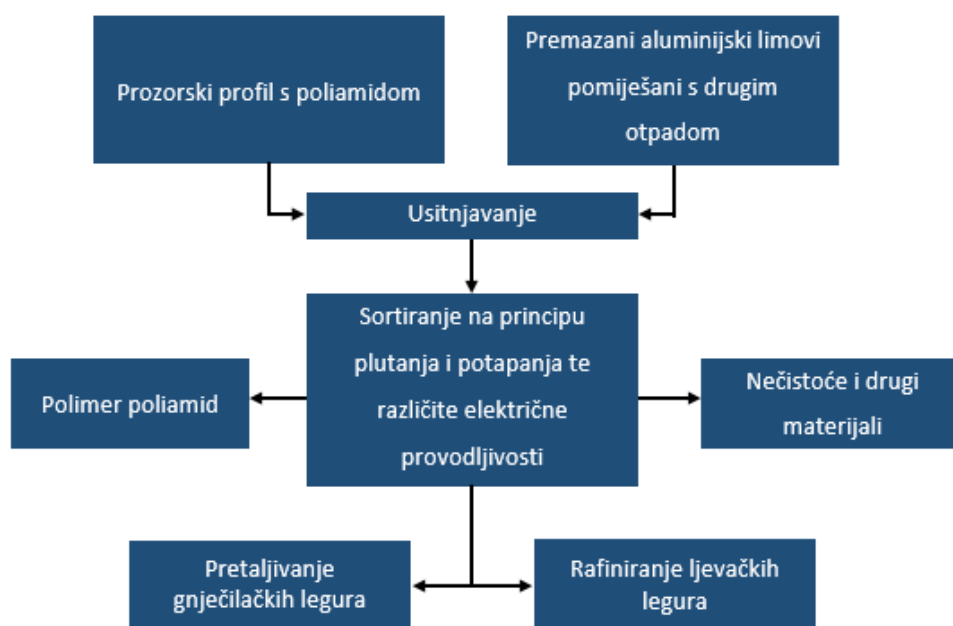
Slika 2.3. Smanjenje emisije štetnih plinova upotrebom aluminija u vozilima [13]

2.2. Recikliranje aluminija

Aluminij je iznimno važan u domeni cirkularne ekonomije i već se reciklira u vrlo visokoj mjeri (građevinska industrija, automobilska industrija i transport, prehrambena industrija). Aluminijaska industrija smatra da je povećanje stope recikliranja ključni element za održivi razvoj. Razlog za to je što se recikliranjem aluminija postiže se čak 95% uštede energije, ali i 95% smanjenja ispuštanja stakleničkih plinova u atmosferu [12]. Prema podacima za Europsku uniju oko 157 GJ primarne energije je potrebno za dobiti jednu tonu primarnog aluminija iz rude (navedeni iznos energije uvelike ovisi o efikasnosti proizvodnje i transporta energije za taljenje, koji u ovom slučaju iznosi 33%) [1]. Potrebna energija za dobivanje jedne tone recikliranog aluminija iznosi samo 8,85 GJ (ovaj podatak vrijedi za miješani otpad koji se sastoji od 50% industrijskog otpada i 50% starog otpada (npr. aluminijски okvir prozora)) [1]. Prema podacima Međunarodnog instituta za aluminij samo za 2007. godinu, 170 milijuna tona stakleničkih plinova nije ispušteno u atmosferu upravo zbog recikliranja [12].

Poznato je da se aluminij često koristi za različita pakiranja prehrambenih proizvoda. Aluminijaska ambalaža, s obzirom na vrlo kratak životni vijek, sačinjava manje od 1% aluminija u upotrebi, ali aluminijaska limenke su najrecikliranija aluminijaska ambalaža i moguće ju je procesom recikliranja vratiti u upotrebu za čak 6 tjedana od trenutka bacanja limenke u otpad [1]. Europska komisija je predložila da se do 2025. godine u europskoj uniji postigne stopa recikliranja svih aluminijaskih ambalaža od čak 75%, dok je trenutno stopa recikliranja svih aluminijaskih ambalaža oko 60% [2]. Prema tome vidi se da je svijest o važnosti recikliranja aluminija sve izraženija.

Glavna razlika između primarne i sekundarne proizvodnje aluminija (recikliranja) je to što proces elektrolize koji troši više od 50% ukupne energije kod primarne proizvodnje aluminija (slika 2.1), nije uopće potreban za recikliranje. Na početku samog recikliranja potrebno je aluminijski otpad usitniti (ako je većih dimenzija), očistiti od nečistoća i drugih materijala, te zatim pretaliti. Na slici 2.4. dan je primjer toka procesa recikliranja za aluminijski prozor s polimerom poliamidom te za aluminijske limove u kombinaciji s drugim otpadom.



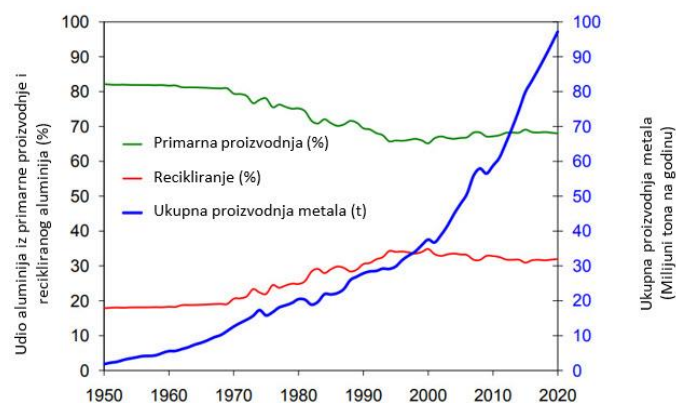
Slika 2.4. Faze recikliranja aluminijskog otpada [1]

Proces pretaljivanja kod recikliranja odvija se u dva smjera, u jednom slučaju pretaljuju se gnječilačke legure, a u drugom slučaju se rafiniraju ljevačke legure. Slika 2.5. prikazuje korisnike industrije recikliranja aluminija.



Slika 2.5. Korisnici aluminijske industrije recikliranja [12]





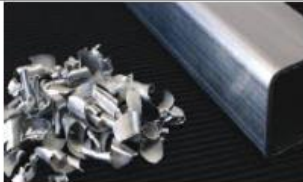



Prema podacima Međunarodnog instituta za aluminij predviđanja su da će potražnja za aluminijem biti u izrazitom porastu. Prema slici 2.6. do 2020. godine ukupna proizvodnja aluminija bi trebala biti oko 100 milijuna tona. Udio recikliranja u ukupnoj proizvodnji materijala će se zadržati oko 30%, dok će udio primarne proizvodnje biti 70% [12].



Slika 2.6. Udio primarne proizvodnje i recikliranja u ukupnoj proizvodnji aluminija (1950.-2020. godina) [12]

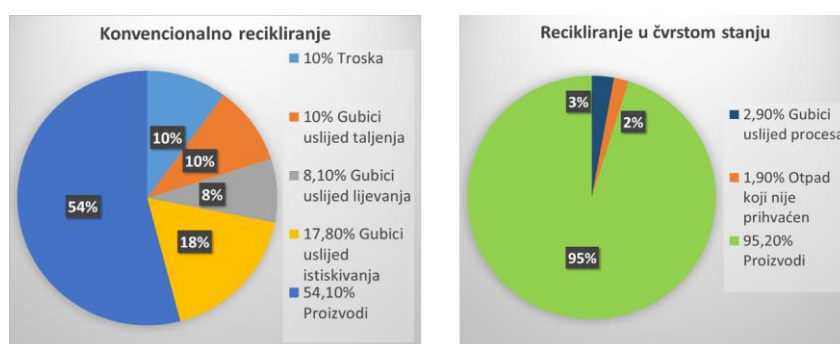
2.3. Smjernice recikliranja bez pretaljivanja

Globalni cilj je smanjenje ispuštanja ugljikovog dioksida u atmosferu za 50% do 2050. godine. No ipak, predviđanja pokazuju da će potreba za materijalima biti isto tako udvostručena do 2050. godine [4-6]. Osim konvencionalnog recikliranja potrebno je težiti razvoju novih tehnologija, ali i inovativnom pristupu pri čemu bi se ostvarilo dodatno očuvanje energije, te smanjenje stakleničkih plinova u atmosferi. Sveučilište Cambridge pokrenulo je istraživački program WellMet2050, koji traži nove načine za smanjenje globalnog zagađivanja ugljikovim dioksidom. Trenutno je ovaj istraživački program usmjeren na četiri teme: istraživanje ponovne upotrebe metala bez pretaljivanja, manje materijala s istom namjenom, dulji životni vijek i intenzivnija upotreba metala, te optimiranje proizvodnog procesa metala [4]. Slika 2.7 prikazuje već postojeće načine efikasnije upotrebe resursa, inovativne načine recikliranja, te ponovne upotrebe već postojećih proizvoda.

INDUSTRIJSKI OTPAD	TRANSPORT		GRAĐEVINE
			
Tvrtka Abbey Steel je za 30 godina kupila, preradila i prodala oko 10 000 tona otpada iz automobilske industrije.	Catepillar skuplja oko 63 000 tona istrošenih motora i komponenti te čak 65 % vraća na tržište kao prerađeni materijal.	Švedska tvrtka ReRail radi tračnice od dva dijela: površinskog od tvrdog čelika da spriječi trošenje, te donjeg dijela od već postojećih tračnica .	Pri konstrukciji krova olimpijskog stadiona u Londonu 2012. upotrijebljeno je 2500 tona čelika koji je prvotno bio najmanje za cjevovode, ali neiskorišten.
			
Obradom odvajanje čestica generiraju se velike količine aluminija. Recikliranjem u čvrstom stanju trošilo bi se manje od 10% energije nego pretaljivanjem.	18 milijuna kontejnera standardiziranih prema ISO standardu bi se moglo kontinuirano ponovno upotrebljavati.	Istrošene tračnice se ultrazvučno testiraju te se pojedini dijelovi režu te zavaruju na sekundarne tračnice.	BP's North West Hutton platforma je rastavljena u tvrtki Able UK. Od 20 000 tona čak 5400 tona čelika je ponovno upotrijebljeno.

Slika 2.7. Inovativni načini uporabe i recikliranja metala [4]

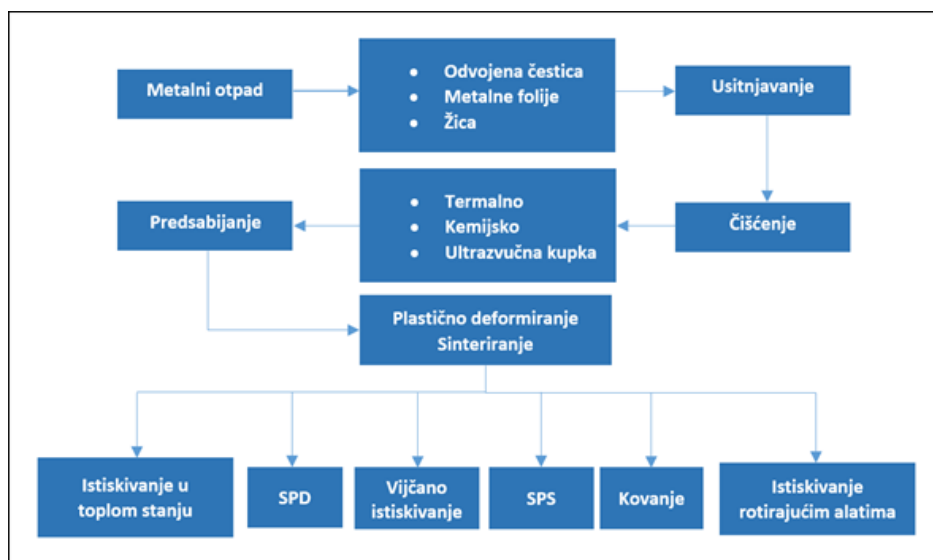
Postupak recikliranja u čvrstom agregatnom stanju je također predložen kao jedna od metoda smanjenja globalnog zagađenja ugljikovim dioksidom. Ovakvim postupkom se zaobilazi faza pretaljivanja metala u procesu recikliranja. Potrebna energija ovisno o procesu koji se koristi za recikliranje u čvrstom stanju može biti i samo 10% energije potrebne za konvencionalno recikliranje [4, 6-9]. Ovdje je naglasak na aluminijskom otpadu manjih dimenzija (odvojena čestica, folije, limovi, trake) kao iznimno reaktivnom materijalu. Naglasak je upravo na takvoj vrsti otpada jer osim uštede energije izrazito je bolji stupanj iskorištenja materijala u odnosu na konvencionalno recikliranje. Prema podacima za 2015. gubici uslijed pretaljivanja otpada su bili 4,3%, slika 2.2 [11]. Za aluminijski otpad manjih dimenzija (npr. odvojene čestice) gubici materijala su puno veći. Glavni razlog je veliki omjer površine otpada u odnosu na njegovu masu. Dijelovi takvog otpada imaju tendenciju da plutaju na talini, oksidiraju i miješaju se sa troskom, što dovodi do gubitaka od preko 20% materijala [7-9]. Drugi gubici uvelike ovise: o transportu otpada (otpad manjih gabarita kao što je odvojene čestice se najčešće briketira zbog lakšeg transporta); postupku taljenja (tijekom postupka lijevanja gubici mogu biti i do 8%) [8]; tehnologiji peći (uslijed stvaranje troske, oksidacije i izgaranja materijala može se izgubiti i 20% do 25% materijala, ali uz korištenje soli, obično kloridne, ti gubici mogu biti smanjeni na 16%, ali pri tome, osim gubitka materijala, nastaje novi otpad) [9]; učinkovitosti postupka deformiranja (npr. gubici uslijed istiskivanja mogu biti i 17,8%) [8]. Ukupni gubici materijala mogu popeti na čak 41% [9]. S druge strane recikliranjem u čvrstom stanju iskorištenje materijala je preko 90% [6], a prema nekim autorima i 95% [8], slika 2.8.



Slika 2.8. Usporedba gubitaka materijala kod: a) konvencionalnog recikliranja, b) recikliranja u čvrstom stanju [8]

U usporedbi s postojećim procesom recikliranja, recikliranje aluminijske odvojene čestice u čvrstom agregatnom stanju donijelo bi najmanje 0,7 tona smanjenja ispuštanja CO₂ u atmosferu po toni recikliranog aluminija [5].

Metoda recikliranja u čvrstom stanju prvi je put predstavljena 1945. godine kada je Stern [14] patentirao istiskivanje odvojene čestice u toplom stanju za direktnu proizvodnju poluproizvoda od aluminijskog otpada. Ovom metodom komadići otpada su se povezali u matrici za istiskivanje te potom savijali pod kutom od 90 °. U novije vrijeme sve je više radova na temu recikliranja odvojene čestice bez pretaljivanja, te se čini da je ova metoda prepoznata kao jedan od načina za smanjenje utroška energije te emisije stakleničkih plinova u atmosferu. Prema slici 2.9 proces recikliranja u čvrstom stanju ili tzv. direktna metoda recikliranja sastoji se od čišćenja metalnog otpada, zatim usitnjavanja ako je potrebno, hladnog predsabijanja u brikete, te plastične deformacije u toplom stanju. Direktno recikliranje otpada najčešće se izvodi istiskivanjem u toplom stanju, ali u posljednjih par godina razvio se sve veći broj različitih postupaka direktnog recikliranja: istiskivanje rotirajućim alatima, vijčano istiskivanje, različiti postupci recikliranja primjenom velike plastične deformacije (SPD), sinteriranje iskrenjem plazme (SPS) i kovanje.



Slika 2.9. Dijagram toka različitih procesa recikliranja metalnog otpada u čvrstom agregatnom stanju

Zbog svega navedenog, u nastavku u poglavlju 3 napravljen je detaljan pregled postojećih znanstvenih radova o recikliranju u čvrstom stanju. Istaknuti su korišteni parametri procesa za pojedini postupak i dane smjernice za buduća istraživanja. Napravljena je detaljna analiza utjecajnih parametara na proces recikliranja u čvrstom agregatnom stanju. S obzirom da se najveći broj radova vezan za recikliranje u čvrstom stanju odnosi na postupak istosmjernog istiskivanja u toplom stanju, najdetaljnije je analiziran upravo taj proces. Naposljetku je dan osvrt na utrošak energije pojedinim postupkom.

3. METODE RECIKLIRANJA METALNOG OTPADA U ČVRSTOM STANJU

U posljednje vrijeme osim istiskivanja u toplom stanju kao najzastupljenije metode recikliranja u čvrstom agregatnom stanju, spominju se i mnoge druge metode. Stoga je u ovom poglavlju dano objašnjenje pojedinih metoda i detaljna analiza utjecajnih parametara na recikliranje metalnog otpada. Najčešće je istraživano recikliranje odvojene čestice od aluminijskih i magnezijevih legura.

Gledajući kronološki razvoj Stern [14] je 1945. godine patentirao proces istiskivanja u toplom stanju za dobivanje aluminijskih poluproizvoda. Prilikom procesa aluminijski otpad se povezuje unutar alata, te se naknadno savija pod kutom od 90 °. Sharma i suradnici [15] su 1977. godine demonstrirali direktno istiskivanje u toplom stanju za proizvodnju aluminijskih šipki, ali uz prisutnost poroziteta koji su utjecali na mehanička svojstva, ali i na kvalitetu površine. Takahaski [16] je 1977. izveo sličan eksperiment, ali unutar vakuuma, s ciljem sprječavanja oksidacije metala. Dobio je bolja svojstva materijala, ali je proces trošio puno energije i bio je ekonomski neisplativ. Ertherinton [17] je 1978. predložio recikliranje industrijskog otpada od aluminijskih legura kontinuiranim procesom istiskivanja tzv. Conform. Pardoe [18] 1984. godine te Lazzaro i Atzori [19] 1992. godine upravo su ovim procesom demonstrirali recikliranje sitnih aluminijskih otpadaka nastalih od pilanja odljevaka. Proces se koristio za proizvodnju šipke za dezoksidaciju čelika. U nastavku je napravljena kratka analiza povezivanja aluminijskih u čvrstom agregatnom stanju, a zatim su detaljno opisani radovi iz novije povijesti.

3.1. Mehanizmi povezivanja aluminijskih u čvrstom agregatnom stanju

U ovom poglavlju dan je kratak pregled predloženih matematičkih modela pojedinih istraživača koji opisuju utjecaj pojedinih parametara na kvalitetu povezivanja aluminijskih u čvrstom agregatnom stanju. Upravo povezivanjem metalnog otpada u čvrstom agregatnom stanju ostvaruje se postupak tzv. recikliranja u čvrstom agregatnom stanju. Iako je u ovom kvalifikacijskom radu riječ o recikliranju više vrsta metalnog otpada, poseban je naglasak na aluminijski s obzirom na najveću zastupljenost istraživačkih radova o recikliranju otpada upravo

od aluminijske šipke povezane u hladnom stanju. Napravili su i analizu loma oksida, te naglasili njegov utjecaj. Nakon pregleda postojećih modela, od kojih su istaknuli Bayov [21] 1983. godine i Plataov [22] 2000. godine, predložili su svoj model koji predviđa utjecaj svih parametara na vlačnu i smičnu čvrstoću veze spojenog aluminijske šipke (3.3), a to se može poistovjetiti upravo sa spajanjem odvojenih čestica kod recikliranja u čvrstom agregatnom stanju. Bayov model inače predstavlja model tanke prevlake koji u obzir uzima naprezanje i deformaciju kod postupka akumulativnog valjanja (3.1), dok Plata i Piwnik daju kriterij naprezanja i vremena da dođe do povezivanja aluminijske šipke kod istiskivanja šupljih profila (3.2). Modeli su dani u tablici 3.1 u nastavku.

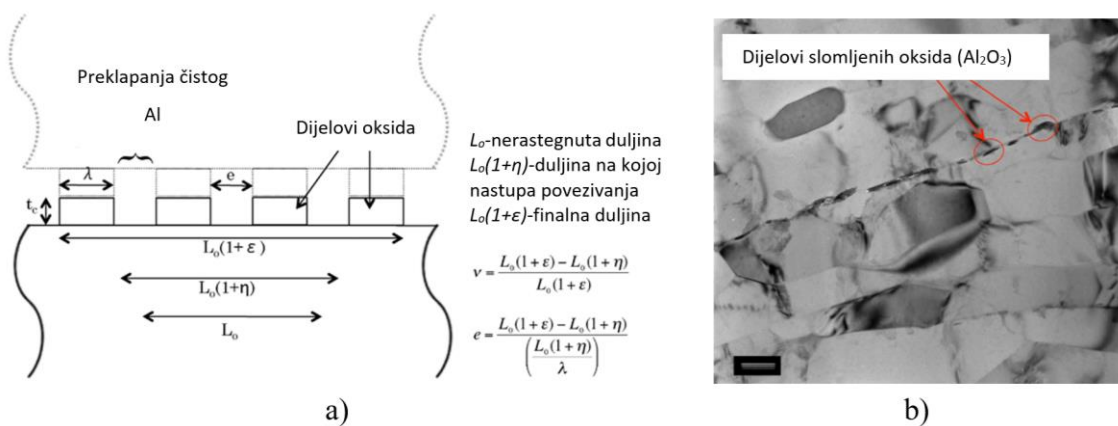
Tablica 3.1. Model čvrstoće veze spojenog aluminijske šipke u hladnom stanju [20]

<i>Modeli povezivanja aluminijske šipke u čvrstom stanju</i>		
<p>Bay 1983.</p>	$\frac{\sigma_b}{\sigma_0} = (1 - \psi^2)R_f \frac{\sigma_n - p_{ex}}{\sigma_0} + \psi^2 \frac{R_f - R'}{1 - R'} \frac{\sigma_n}{\sigma_0} \quad (3.1)$	<p>σ_b- rezultirajuća čvrstoća veze; σ_0-nazivna čvrstoća aluminijske šipke; σ_n-normalno kontaktno naprezanje; p_{ex}- pritisak potreban da se osnovni materijal istisne kroz pukotine u oksidu; R'-granična redukcija valjanja za početno spajanje, R_f- stvarna redukcija valjanja; ψ- dio površine prekriven slojem oksida</p>
<p>Plata i Piwnik 2000.</p>	$\int \left(\frac{\sigma_n}{k} \right) dt > C \quad (3.2)$	<p>σ_n-normalno kontaktno naprezanje; k- granica razvlačenja u toku deformacija ili naprezanje plastičnog tečenja, dt- vrijeme povezivanja, C- kritična vrijednost koju treba postići da dođe do povezivanja</p>
<p>Cooper i Allwood 2014.</p>	$\sigma_b A_n = \left(\frac{0,8 A_n}{Y} \sqrt{\sigma_n^2 + 3(\tau_{app})^2} \right) \times v \times \left(0,8 \frac{\sigma_n - p_{ex}}{Y} \right) \times \sigma_0 \quad (3.3)$	<p>σ_b- rezultirajuća čvrstoća veze; σ_0-nazivna čvrstoća aluminijske šipke; σ_n-normalno kontaktno naprezanje; p_{ex}- pritisak potreban da se osnovni materijal istisne kroz pukotine u oksidu; Y-naprezanje plastičnog tečenja aluminijske šipke; τ_{app}-nazivno smično naprezanje; A_n- nazivna površina dodira; v- površina čistog aluminijske šipke bez zaštite aluminijske šipke</p>

U nastavku su napisani najvažniji zaključci Cooperovog i Allwoodovog istraživanja koji opisuju utjecajne parametre na jačinu veze povezivanja aluminija u čvrstom agregatnom stanju:

- Veća deformacija povećava izloženo područje i povećava lomove oksida, što direktno utječe na jačinu veze smanjivanjem p_{ex} i povećavanjem v .
- Povećanjem brzine deformacije povećava se naprezanje plastičnog tečenja, kao i p_{ex} što negativno utječe na jačinu veze.
- Povećanje normalnog pritiska doprinosi jačini veze.
- Povećanje temperature deformacije smanjuje naprezanje plastičnog tečenja, što smanjuje p_{ex} i Y .
- Veći iznos smičnog naprezanja povećava jačinu veze, širinu pukotina u oksidima, a smanjuje p_{ex} , te je potrebno naglasiti važnost ovog zaključka.

Slika 3.1 a) je shematski prikaz loma oksida na površini aluminija tijekom smične deformacija, te objašnjava član v u jednadžbi. Slika 3.1 b) prikazuje slomljene dijelove aluminijevog oksida snimljene transmisijskim elektronskim mikroskopom (engl. Transmission electron microscopy - TEM). Cooperovo i Allwoodovo istraživanje je detaljnije objašnjeno u referenci [20].



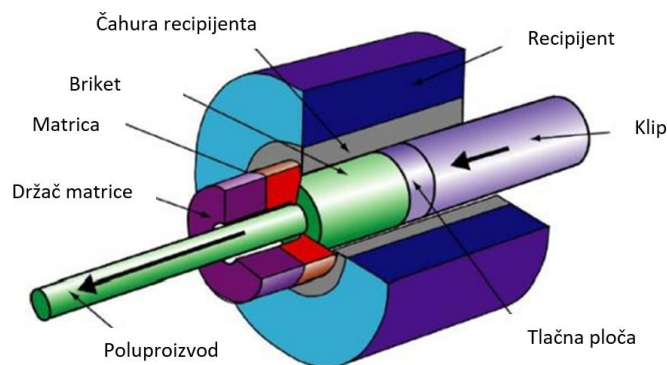
Slika 3.1. a) Shematski prikaz loma oksida i izloženog čistog aluminija b) Mikroskopske snimke dijelova slomljenog oksida (Al_2O_3) [20]

Prema navedenim zaključcima čini se da uslijed kombinacije tlačnih naprezanja, temperature, ali i velike plastične deformacije, dolazi do razbijanja oksidnog sloja i povezivanja između odvojenih čestica koje želimo reciklirati. Ovi zaključci se slažu s pretpostavkama brojnih

autora koji se bave recikliranje aluminijskog otpada u hladnom stanju, što će biti i pokazano u nastavku ovog rada.

3.2. Recikliranje metalnog otpada procesom istiskivanja u toplom stanju

Istiskivanje je niz postupaka kod kojih se materijal pod djelovanjem vanjskih sila na klip, prisiljava na istjecanje kroz otvor u alatu tj. matrici ili na popunjavanje prostora između klipa ili alata [23, 24]. Kod istiskivanja u toplom stanju potrebno je zagrijati matricu kao i recipijent (cilindar) na radnu temperaturu da spriječi aluminij da se ne lijepi za alat, te da se postigne dimenzijska točnost profila. Zatim se prethodno zagrijani metalni trupac (briket) istiskuje kroz otvor u matrici. Potrebno je posebno paziti na postupak pripreme i zagrijavanja trupca. Proces istiskivanja u toplom stanju spada u složen termo-mehanički proces zbog niza procesnih parametara tijekom procesa istiskivanja i složenih svojstava materijala koji je izložen visokim temperaturama. Stoga strukturna i fizička obilježja proizvedenog profila u velikoj mjeri ovise o metalurškim zbivanjima tijekom procesa [23]. Reakcijom metalnog trupca sa recipijentom i matricom, razvijaju se visoka tlačna naprezanja [21]. Temperatura trupca ima primarni utjecaj na promjenu plastičnog tečenja materijala (k_f), te uvjete trenja u recipijentu i alatu, čime izravno utječe na silu (tlak) istiskivanja. Da bi se proces istiskivanja uopće mogao izvoditi potrebno je uz temperaturu istiskivanja poznavati temperaturu trupca, temperaturu površine profila, temperaturu alata, omjer istiskivanja R (omjer površine trupca i istisnutog profila), materijal i oblik profila, brzinu istiskivanja, geometriju alata, brzinu klipa, silu istiskivanja (tlak) itd. [23]. Toplinski očvrstive legure nakon istiskivanja svoja maksimalna svojstva postižu toplinskom obradom koja se sastoji od rastopnog žarenja, gašenja i naknadno umjetnog dozrijevanja, a nekada se očvršćivanje legure događa i prirodnim dozrijevanjem na sobnoj temperaturi [20, 23, 25]. Postupci koji se s aluminijskim profilima izvode na izlaznoj strani preše su: hlađenje, ravnanje, rezanje, toplinska obrada, provjera zahtjeva kupca, pakiranje i otprema [23]. Slika 3.2 pokazuje sastavne dijelove alata za istosmjerno istiskivanje u toplom stanju.



Slika 3.2. Postupak direktnog istiskivanja [26]

3.2.1. Magnezijeve legure

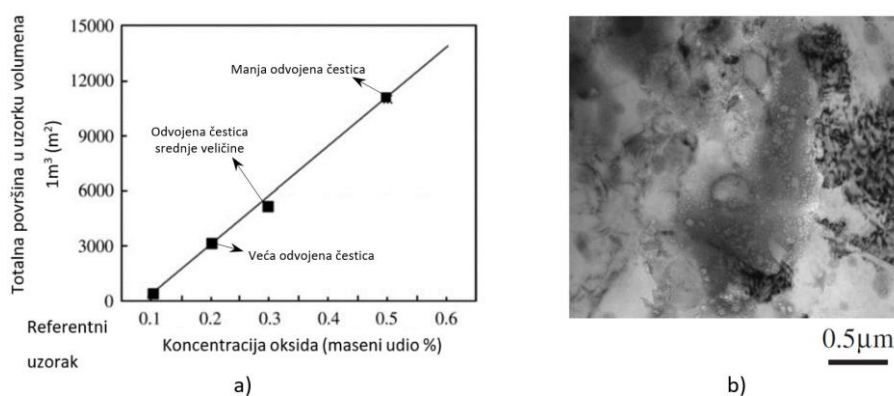
U ovom poglavlju opisano je recikliranje magnezijevih legura istiskivanjem u toplom stanju. Podpoglavlja su podijeljena s obzirom na istraživanje utjecajnih parametara. Kronološkim redom, prvo dostupno istraživanje direktnog recikliranja za magnezijevu leguru AZ91 napravio je Mabuchi M. [27] 1995. godine. U tome radu prikazan je postupak koji se sastojao od sinteriranja odvojenih čestica, te potom istiskivanja u toplom stanju. Odabrane temperature su 300 °C, 400 °C i 480 °C za sinteriranje i za istiskivanje, te omjer istiskivanja 100 : 1. Korišten pritisak kod sinteriranja je 100 MPa. Sinteriranjem u ovom slučaju nije razbijen oksidni sloj, što je sugeriralo da je potrebno primijeniti i plastičnu deformaciju kako bi se ostvarilo bolje povezivanje metala, a to je ostvareno istiskivanjem u toplom stanju [27]. U nastavku je napravljen detaljan pregled literature u kojoj autori analiziraju utjecaj kontaminacije oksidima, omjera i temperature istiskivanja na proces recikliranja magnezijevih legura u čvrstom agregatnom stanju.

3.2.1.1. Utjecaj kontaminacije oksidima

S obzirom da je riječ o recikliranju otpada manjih dimenzija, poput odvojene čestice, treba u obzir uzeti povećani sadržaj oksida u uzorcima koji se recikliraju u čvrstom stanju. Naime, kod konvencionalnog recikliranja oksidi zajedno s nečistoćama isplivaju na površinu rastaljenog metala u obliku troske. Yasumasa Chino i suradnici 2004. godine [28] i 2006. godine [29] su ispitivali kako kontaminacija oksidima utječe na recikliranje odvojene čestice u čvrstom stanju.

Zaključili su da povećana kontaminacija oksidima smanjuje duktilnost i elongaciju magnezijeve legure AZ31. Reciklirani uzorci imaju povišenu vlačnu čvrstoću. Razlog povišenoj čvrstoći je usitnjena kristalna struktura odvojene čestice nakon obrade odvajanjem čestica (uslijed velike deformacije i nakupljanja dislokacija) i zato što raspršenost oksida sprječava rast kristalnog zrna tokom istiskivanja u toplom stanju. Za Mg leguru AZ91 elongacija je zbog utjecaja oksida smanjena samo tijekom vlačnog testa na povišenoj temperaturi, dok je na sobnoj temperaturi ista kao kod referentnog uzorka [30]. Prema rezultatima koji su predstavili Jian-Yih Wang i suradnici 2006. godine [31] mehanička svojstva recikliranih uzoraka od AZ91 su usporediva s lijevanim uzorkom. Kada odvojene čestice imaju veći sadržaj oksida na površini (u slučaju kada je odvojena čestica oksidirana u peći) mehanička svojstva su lošija, pogotovo elongacija.

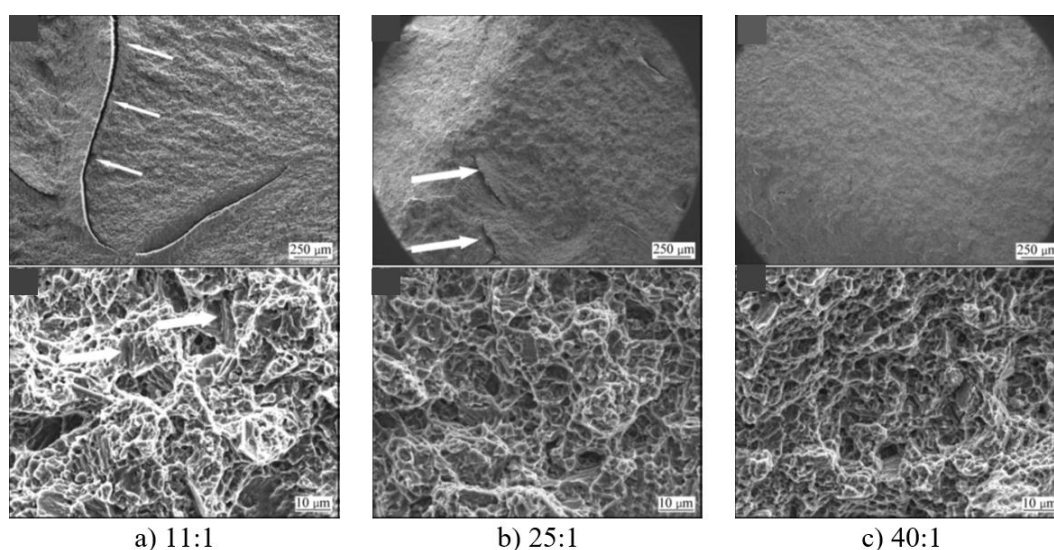
Veličinu odvojene čestice prvi put su povezali sa sadržajem oksida unutar recikliranog uzorka Mao-liang HU i suradnici 2008. godine [32]. Ulazni parametri istiskivanja su temperatura istiskivanja od 400 °C i omjer istiskivanja 25 : 1, dok je tlak predsabijanja 310 MPa. Mao-liang Hu i suradnici su zaključili da male količine oksida poboljšavaju čvrstoću i elongaciju uzoraka, ali da višak oksida utječe na elongaciju recikliranog uzorka tako da je smanjuje. Što je manja odvojena čestica sabijena u jednakom volumenu, ukupna površina izložena oksidu bit će veća. Slika 3.3 a) pokazuje utjecaj površine odvojene čestice (m^2) unutar volumena od $1 m^3$ na koncentraciju oksida (maseni udio %). Slika 3.3 b) pokazuje kontaminaciju oksidima na granicama kristalnog zrna recikliranog uzorka. Slike su napravljene transmisijskim elektronskim mikroskopom.



Slika 3.3. a) Koncentracija oksida u odnosu na ukupnu površinu otpada unutar volumena od $1 m^3$ [32] b) Kontaminacija oksidima [30]

3.2.1.2. Utjecaj omjera istiskivanja

Mao-liang HU i suradnici 2010. godine [33] su pokazali da veći omjer istiskivanja doprinosi boljim mehaničkim svojstvima pri temperaturi istiskivanja od 450 °C. Omjer istiskivanja 40 : 1 je prikladniji od omjera 25 : 1 i 11 : 1. Kod recikliranja odvojene čestice magnezijeve legure AZ91D povećanjem omjera istiskivanja uvelike se poboljšavaju mehanička svojstva recikliranog uzorka. Razlog za to je razbijanje oksidnog sloja, i smanjenje broja pukotina uslijed veće plastične deformacije i pritiska. Kako je već spomenuto, uslijed većeg omjera istiskivanja dolazi do usitnjavanja kristalne strukture, ali veći omjer istiskivanja pomaže i ravnomjernijoj distribuciji oksida što također doprinosi poboljšanju mehaničkih svojstava. Slika 3.4 prikazuje fraktografske snimke (snimke analize loma) nakon vlačnog testiranja uzoraka istisnutih s različitim omjerima istiskivanja. Kod svih uzoraka može se primijetiti krhki lom, ali za veće omjere istiskivanja nisu izražene pukotine unutar materijala, slika 3.4 b). Snimke su napravljene skenirajućim elektronskim mikroskopom (engl. Scanning electron microscopy - SEM).

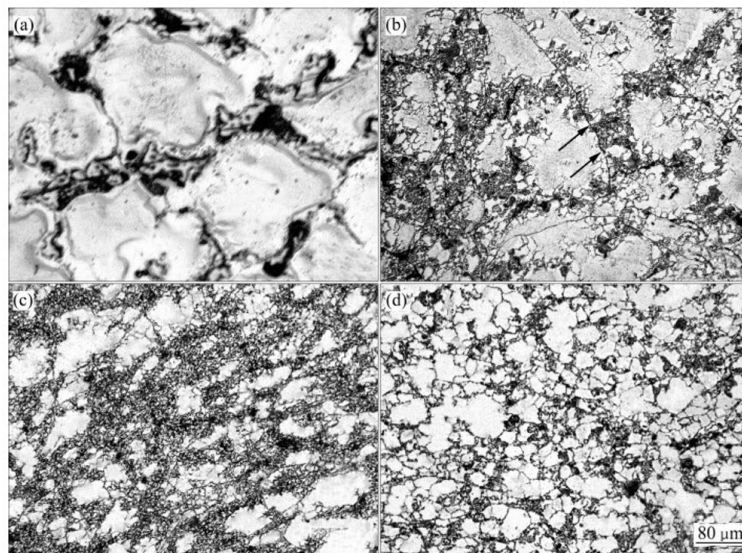


Slika 3.4. Fraktografske snimke loma recikliranih uzoraka nakon vlačnog testiranja: a) omjer istiskivanja 11 : 1 b) omjer istiskivanja 25 : 1 c) omjer istiskivanja 40 : 1 [33]

Mogućnost recikliranja magnezijevih legura uz dobivanje boljih ili sličnih mehaničkih svojstava kao u odljevcima potvrđena je u još nekoliko radova [34-37].

3.2.1.3. Utjecaj temperature istiskivanja

Na slici 3.5 je prikazano kako odabir temperature može utjecati na rast kristalnog zrna zbog dinamičke rekristalizacije tijekom istiskivanja magnezijeve legure AZ91D u toplom stanju [34]. Kod recikliranih uzoraka glavni mehanizam deformacije je blizančenje i vidimo da su granice između odvojenih čestica još vidljive za uzorke reciklirane na 300 °C, slika 3.5 b). Granice odvojenih čestica kod uzoraka recikliranih na 350 °C više nisu vidljive, slika 3.5 c). Na temperaturi od 400 °C već se može primijetiti porast kristalnog zrna i homogenija mikrostruktura, slika 3.5 d). Mikrostruktura je snimljena optičkim mikroskopom.



Slika 3.5. Mikrostruktura magnezijeve legure AZ91D: a) lijevani uzorci b) uzorci nakon istiskivanja na 300 °C c) uzorci nakon istiskivanja na 350 °C d) uzorci nakon istiskivanja na 400 °C [34]

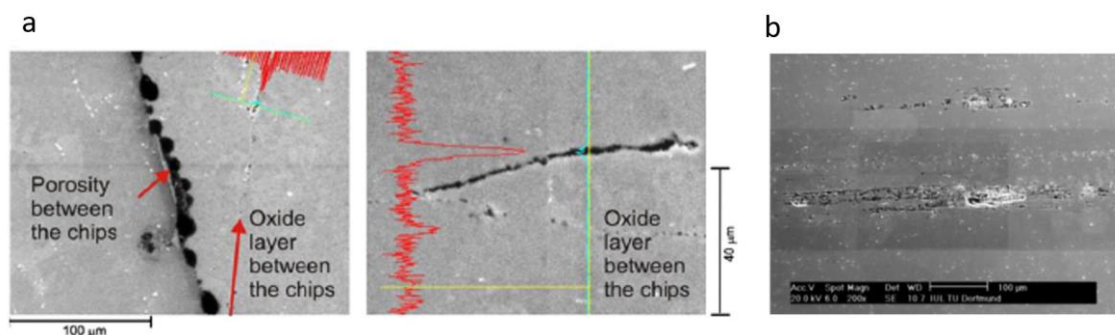
Brojni autori su upravo odabrali temperaturu od 400 °C do 450 °C kao najprikladniju za recikliranje magnezijevih legura [29-30, 32-37]. Detaljnije ispitivanje utjecaja temperature istiskivanja napravljeno je kod recikliranja aluminijskih legura u čvrstom stanju, što će biti objašnjeno u nastavku.

3.2.2. Aluminijeve legure

Detaljnije istraživanje recikliranja aluminija u čvrstom agregatnom stanju nakon rada Lazzara i Atzorija [19] nastavljaju Gronostajski i suradnici 1996. godine [38]. Autori su istiskivali odvojene čestice tehnički čistog aluminija i aluminijeve legure AlCu4 istiskivanjem na 500 °C s dodatkom praha od volframa u svrhu izrade kompozita. Generalni zaključak je da je za uspješno recikliranje aluminijske odvojene čestice u čvrstom stanju potrebno ispuniti dva ključna uvjeta, a to su velika plastična deformacija i lom aluminijevog oksida na površini odvojene čestice [8, 38]. U nastavku je napravljen detaljan pregled literature u kojem autori analiziraju utjecajne parametre na recikliranje aluminijevih legura u čvrstom agregatnom stanju. Utjecajni parametri su opisani po pojedinim podpoglavljima.

3.2.2.1. Utjecaj kontaminacije oksidima

Yasumasa Chino i suradnici 2003. godine [39] i 2004. godine [40] ispituju utječe li kontaminacija oksidima na otpornost na koroziju i mehanička svojstva reciklirane aluminijeve gnječilačke legure EN AW 5083. U ovim radovima proces istiskivanja je rađen na 450 °C i omjeru istiskivanja 44 : 1 [39], te omjeru istiskivanja 4 : 1 i 6 : 1 [40]. Nakon istiskivanja postignuta je dobar omjer čvrstoće i elongacije tijekom vlačnog testa na sobnoj temperaturi s omjerom istiskivanja 44 : 1, dok je tijekom vlačnog testa na povišenoj temperaturi elongacija smanjena uslijed povećane kontaminacije aluminijevim oksidom. Otpornost na koroziju na sobnoj temperaturi je smanjena, a razlog je povećana kontaminacija česticama željeza. Lee Y.S. i suradnici 2005. godine [41] su objasnili da do smanjene elongacije na povišenim temperaturama ispitivanja dolazi samo kod aluminija (EN AW 5083) recikliranog od manjih odvojenih čestica tj. uslijed veće kontaminacije oksidima. Guley, V. i suradnici 2013. godine [42] također su istraživali prisutnost oksida unutar recikliranog uzorka. Slika 3.6 a) prikazuje snimke s oksidnog sloja i porozitete između odvojenih čestica tijekom procesa istiskivanja unutar recipijenta (aluminijeva legura EN AW 6060). Snimke su napravljene skenirajućim elektronskim mikroskopom. Dok slika 3.6 b) prikazuje snimku ostataka oksida nakon istiskivanja ravnom matricom i omjerom istiskivanja 34 : 1. Snimka je napravljena s energijski-disperzivnom rendgenskom spektrometrijom (engl. Energy-dispersive X-ray spectroscopy - EDX).



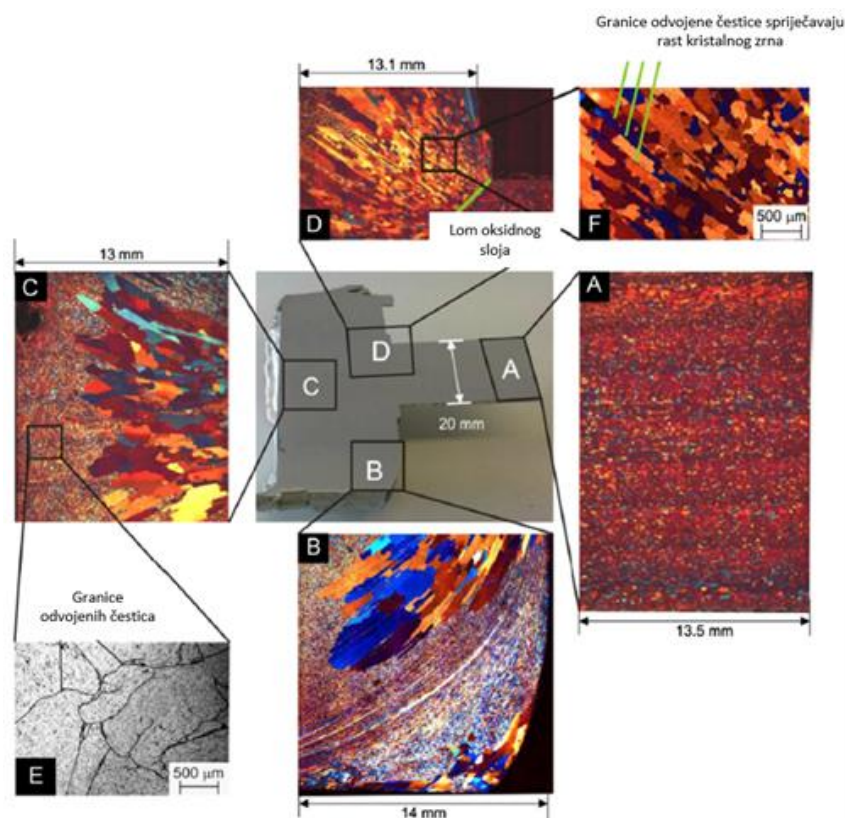
Slika 3.6. Snimke recikliranog aluminija EN AW 6060: a) SEM snimke oksidnog sloja i poroziteta unutar recipijenta b) EDX snimke ostataka oksidnog sloja nakon istiskivanja [42]

Tekkaya A.E. i suradnici 2009. godine [7] su također istraživali proces istiskivanja legure EN AW 6060. Omjer istiskivanja je u ovom radu 34,2 : 1 pri 450 °C. Autori ovog rada su zaključili da veličina odvojene čestice tj. razina koncentracije oksida u uzorcima ima zanemariv utjecaj ako je postignuta kritična vrijednost temperature, naprezanja i deformacije tokom procesa. U tom slučaju način izvođenja procesa predsabijanja odvojenih čestica u brikete je također zanemariv. Wiewiora M. i suradnici 2015. godine [43] su reciklirali istu leguru EN AW 6060 te su zaključili da se bolja svojstva postižu sa finijim tj. manjim odvojenim česticama, pri omjeru istiskivanja 25 : 1, te temperaturi istiskivanja od 400 °C i 450 °C. Manja količina oksida može pozitivno utjecati na mehanička svojstva istiskivanjem na sobnoj temperaturi ako je oksidni sloj dovoljno usitnjen i ako su ostatci oksida homogeno raspoređeni u mikrostrukturi [32].

3.2.2.2. Utjecaj omjera istiskivanja

Veoma bitno istraživanje su napravili Fogagnolo J.B. i suradnici 2003. godine [44] u kojem su istražili kako temperatura predsabijanja odvojene čestice u brikete i omjer istiskivanja utječe na kvalitetu recikliranih uzoraka od aluminijeve legure EN AW 6060. Za uzorke istisnute s većim omjerom istiskivanja 25 : 1, zanemariv je utjecaj temperature predsabijanja. Ako je omjer istiskivanja 6,25 : 1 bolju kvalitetu površine i mehanička svojstva imaju uzorci predsabijani u toplom stanju na 500 °C. Za omjer istiskivanja 25 : 1 mehanička svojstva su povećana uslijed usitnjavanja strukture i homogene raspršenosti oksida. Istraživanje vezano za utjecaj omjera istiskivanja kod legure aluminija EN AW 6060 napravili su Guley V. i suradnici 2011. godine

[45]. Omjerom istiskivanja 68 : 1 se dobiju čak 20% bolja svojstva u odnosu na omjer istiskivanja 34 : 1. Slično kao u prethodno navedenom radu, omjer istiskivanja 10 : 1, nije bio dovoljan za kvalitetno povezivanje odvojenih čestica. Slika 3.7 prikazuje analizu loma tankog sloja oksida na odvojenim česticama tijekom procesa istiskivanja (omjer istiskivanja 34 : 1) i nastajanje usitnjene kristalne mikrostrukture [42]. Slika je napravljena optičkim mikroskopom s polarizirajućim svjetlom.



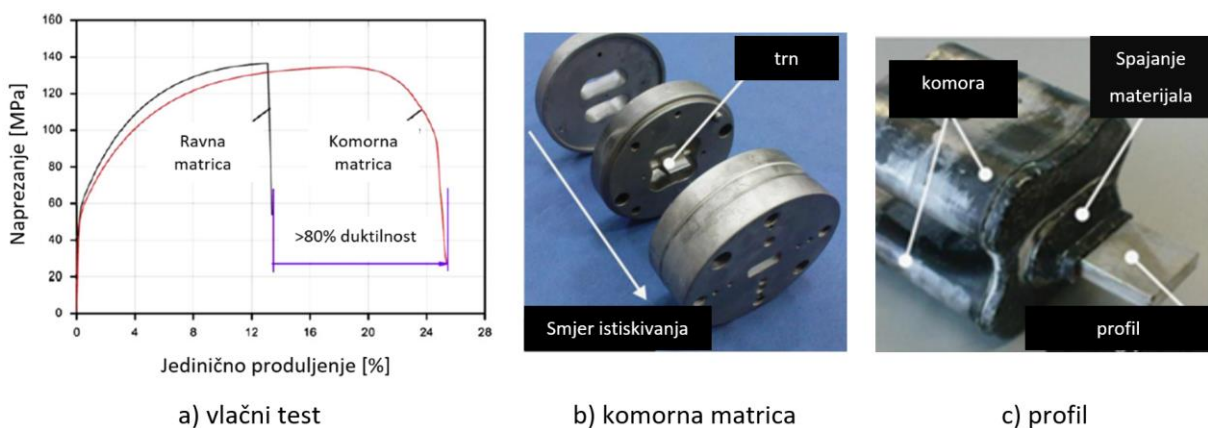
Slika 3.7. Područje loma oksida i prikaz veličine kristalnog zrna u pojedinim područjima procesa istiskivanja matricom s ravnim ulazom [42]

Prema slici 3.7, lom oksidnog sloja nastupa u smičnoj zoni alata za istiskivanje, dok istovremeno granice odvojenih čestica na kojima se nalazi oksidni sloj sprječavaju rast kristalnog zrna. Omjer istiskivanja također u velikoj mjeri utječe na veličinu kristalnog zrna i kvalitetu povezivanja odvojene čestice. Značajno velik omjer istiskivanja (s obzirom da je omjer istiskivanja obično u granicama od 7 : 1 do 100 : 1, 68 : 1 se smatra značajno velikim omjerom istiskivanja), zbog dinamičke rekristalizacije ima veliki utjecaj na usitnjavanje kristalne strukture. To doprinosi i poboljšanju vlačne čvrstoće, ali i elongacije recikliranih

uzoraka [42]. Osim usitnjavanja kristalne strukture, većim omjerom istiskivanja, tanki oksidni sloj koji se nalazi na metalnom otpadu usitnjava se velikim normalnim i smičnim naprezanjima, a time nastupa i kvalitetnije povezivanje odvojenih čestica.

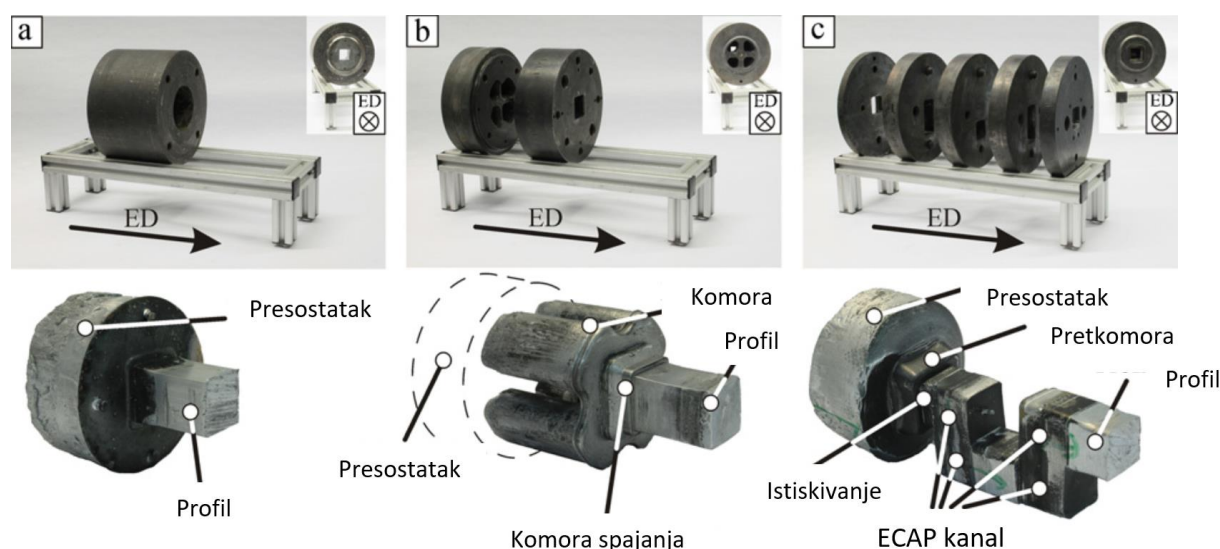
3.2.2.3. Utjecaj geometrije alata i plastične deformacije

U poglavlju 3.1.2.2. je objašnjen utjecaj omjera istiskivanja na kvalitetu uzoraka recikliranih u čvrstom stanju. Većim omjerom istiskivanja unosi se veći stupanj deformacije u proces. Geometrija alata također ima veliku ulogu u tome da osigura povezivanja odvojenih čestica tijekom procesa recikliranja u čvrstom stanju, te se stupanj deformacije može povećati promjenom geometrije alata. Do sada je objašnjeno da se većom plastičnom deformacijom, a time i većim smičnim i normalnim naprežanjem može usitniti sloj aluminijevog oksida na površini odvojenih česticama, ali i kristalno zrno. To uvelike doprinosi poboljšanju mehaničkih svojstava recikliranih materijala. Guley V. i suradnici 2013. godine [42] su promjenu tečenja materijala, a time i povećanje unesenog stupnja deformacije te naprežanja tijekom procesa postigli koristeći komornu matricu (engl. porthole die) za istiskivanje legure EN AW 6060. Slika 3.8 pokazuje rezultate vlačnog testa uzoraka recikliranih matricom s ravnim ulazom i komornom matricom. Jasno je vidljivo da veća plastična deformacija uvelike doprinosi povećanju elongacije recikliranih uzoraka. Omjer istiskivanja u oba slučaja je 34 : 1.



Slika 3.8. Recikliranje odvojenih čestica komornom matricom: a) vlačni test recikliranih uzoraka procesom istiskivanja kroz matricu s ravnim ulazom i komornu matricu b) komorna matrica c) profil [42]

Još jedan način da se unese dodatna plastična deformacija je korištenje matrica složenog geometrijskog oblika koje nisu u komercijalnoj upotrebi za istiskivanje. Takvo istraživanje su napravili Haase M. i suradnici 2012. godine [46] korištenjem matrice koja se koristi u procesima velike plastične deformacije. Matricu koja se koristi za tzv. kutno kanalno istiskivanje (engl. Equal Channal Angular Pressing – ECAP) su kombinirali s konvencionalnim direktnim istiskivanjem u toplom stanju (tzv. iECAP proces). Usporedili su proces recikliranja matricom s ravnim ulazom, te komornom matricom, slika 3.9 [46]. Sve tri matrice imaju omjer istiskivanja 8,6 : 1.

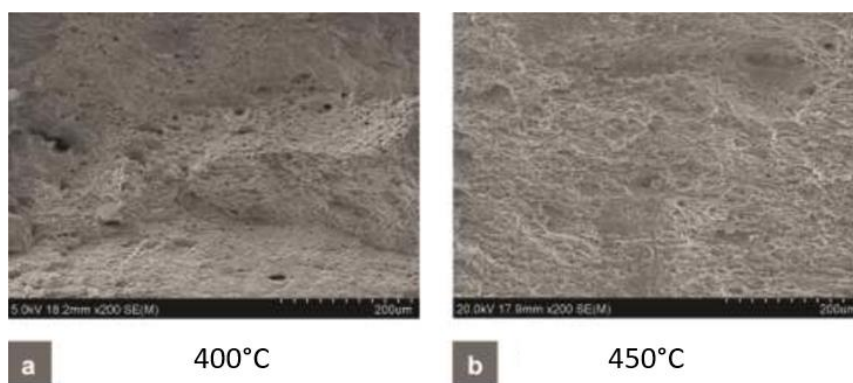


Slika 3.9. a) Matrica s ravnim ulazom b) Komorna matrica c) iECAP [46]

Uzorci reciklirani s iECAP matricom imaju 16,7% veće maksimalno stvarno naprezanje i čak 60% veću stvarnu deformaciju u odnosu na referentni uzorak i uzorak recikliran matricom s ravnim ulazom. Korištenjem iECAP procesa dolazi do dodatnog usitnjavanja kristalne strukture, te je uslijed većih sila istiskivanja veći i pritisak na površinu strugotina, a veće su i deformacije, što doprinosi boljem povezivanju odvojenih čestica [47-49]. Osim navedenog, razlog povećanoj duktilnosti je homogenija mikrostruktura uzoraka nakon iECAP-a u odnosu na izdužena kristalna zrna nakon istiskivanja ravnom matricom [47, 50]. Chiba i suradnici 2014. godine [51] su koristili matricu s ulaznim kutom od 45° za izradu C profila. Zaključili su da bi omjer istiskivanja trebao biti minimalno 18 : 1 ili više da bi uspješno reciklirali ljevačku leguru EN AC AlSi7Mg.

3.2.2.4. Utjecaj temperature istiskivanja

Kao što je već spomenuto u prethodnim poglavljima, da bi uopće bilo moguće reciklirati odvojenu česticu u čvrstom agregatnom stanju postupkom istiskivanja, potrebna je povišena temperatura. Allwood i suradnici 2005. godine [52] su zaključili da je za istosmjerno istiskivanje odvojenih čestica aluminijske legure na sobnoj temperaturi minimalan omjer istiskivanja 4 : 1 da bi nastupilo bilo kakvo povezivanje odvojenih čestica. Chiba i suradnici 2011. godine [51] su primijetili pukotine na površini recikliranog uzorka od ljevačke legure aluminijske EN AC AlSi7Mg kada se deformacija izvodila na sobnoj temperaturi s omjerom istiskivanja 4 : 1. Pri sobnim temperaturama spomenuta legura aluminijske nema dovoljnu deformabilnost za uspješno spajanje odvojenih čestica, iako je gustoća recikliranih uzoraka bila čak 97% u odnosu na referentni uzorak. Sherafat Z. i suradnici 2009. godine [53] su istražili veći raspon temperature istiskivanja (300 °C do 500 °C) pri recikliranju legure EN AW 7075. Za aluminijsku leguru EN AW 7075 zaključili su da ispod temperature istiskivanja od 450 °C materijal sadrži pukotine i pore, dok je iznad 500 °C dobra struktura. Wiewiora i suradnici 2015. godine [43] su istiskivali leguru EN AW 6060 na temperaturama od 400 °C i 450 °C, te su zaključili da je temperatura istiskivanja od 450 °C povoljnija zbog smanjenja pukotina unutar uzoraka. Pregledom većeg broja radova zaključeno je da preporučena minimalna temperatura istiskivanja od 450 °C [25, 53]. Istiskivanje na povišenoj temperaturi smanjuje naprezanje plastičnog tečenja aluminijske legure, te povećava deformabilnost materijala. Time se doprinosi popunjavanju zaostalih poroziteta unutar recikliranih uzoraka [20, 54-55]. Ragab A.E. i suradnici 2017. godine su dokazali da za aluminijsku leguru EN AW 6061 povećanjem temperature istiskivanja od 350 °C na 500 °C dolazi da značajnog smanjenja poroziteta, a time i povećanja gustoće recikliranih uzoraka, te do poboljšanja mehaničkih svojstava [56]. Nadalje, viša temperatura istiskivanja utječe na intenzitet difuzije između odvojenih čestica aluminijske legure što utječe na kvalitetu recikliranih uzoraka [58-59]. Slika 3.10 prikazuje manji broj pora i pukotina u uzorcima recikliranim na višoj temperaturi kod analize loma tj. fraktografskih snimki [43].



Slika 3.10. SEM fraktografske snimke loma recikliranih uzoraka nakon vlačnog testiranja: a) uzorci istisnuti na 400 °C b) uzorci istisnuti na 450 °C [43]

3.2.2.5. Utjecaj pripreme odvojenih čestica i briketa

Pod pripremom odvojene čestice u prvom redu misli se na metode čišćenja i odmaščivanja. Jedan od glavnih problema kod pripreme briketa za istiskivanje od odvojenih čestica je kontaminiranost sredstvom za hlađenje, ispiranje i podmazivanje. Briket se radi sabijanjem odvojenih čestica u prikladnom kalupu. Nečistoće mogu utjecati na kvalitetu povezivanja odvojenih čestica što naposljetku može dovesti do pukotina ili nesavršenosti površine na profilima istisnutim od odvojenih čestica. Čišćenje odvojene čestice moguće je napraviti kemijskim ili toplinskim odmaščivanjem [57, 60-62]. Toplinsko odmaščivanje znači zagrijavanje otpada na dovoljno visoku temperaturu s ciljem razgradnje sredstva za hlađenje, ispiranje i podmazivanje. Minimalne temperature za toplinsko odmaščivanje su oko 290 °C, pri čemu dolazi do razgradnje sredstva za hlađenje, ispiranje i podmazivanje, ali uz veliku pojavu dimnih plinova [60, 61]. Istraživanje načina uklanjanja oksida s površine otpada prije procesa recikliranja u čvrstom stanju još nije napravljeno [63]. Postupci čišćenja i odžarivanja mogu smanjiti sadržaj nečistoća, ali i omekšati odvojenu česticu čime se postiže bolje povezivanje i naposljetku se dobije kvalitetniji proizvod [62]. Najnoviju tehniku za čišćenje odvojene čestice su preporučili Shamsudin S. i suradnici 2017. godine [64]. Otpad su odmastili koristeći aceton i ultrazvučnu kupku u trajanju od 10 minuta. Odmaščivanje odvojenih čestica radili su prema ASTM G131-96, standardu za praktičnu upotrebu ultrazvučne tehnologije za čišćenje materijala [64]. Slika 3.11 prikazuje postupak čišćenja aluminijske odvojene čestice u ultrazvučnoj kupki te fazu predsabijanja otpada u briket. Ovako pripremljen briket je spreman za jedan od postupaka recikliranja u čvrstom stanju, npr. proces istiskivanja.



Slika 3.11. Postupak čišćenja odvojenih čestica u ultrazvučnoj kupci i faza predsabijanja u briket

3.2.2.6. Utjecaj miješanja različitih legura i dodavanja očvršćavajuće faze

Pod pojmom miješanja odvojenih čestica smatra se međusobno miješenja različitih legura ili miješanje s očvršćavajućom fazom prije recikliranja u čvrstom agregatnom stanju. Kod aluminija su reciklirane legure EN AW 3105 [65], EN AW 5083 [40], EN AW 6060 i EN AW 1050 [66], EN AC AlSi11 [67], EN AW 6082 [68], AC AlSi7Mg0.3 [69], EN AW 7075 [70], EN AW 2014 [71] itd. Tablica 3.2 prikazuje reciklirane aluminijeve legure i parametre procesa istiskivanja u toplom stanju koje su koristili neki od spomenutih autora.

Tablica 3.2. Korišteni materijali i parametri procesa istiskivanja u toplom stanju

Autor	Reciklirani materijal	Temperatura istiskivanja [°C]	Omjer istiskivanja	Sila ili tlak predsabijanja
Fogagnolo J.B. 2003. ^[44]	EN AW 6061	500	6,25; 25	650 MPa
Yasumasa C.2003. ^[39]	EN AW 5083	450	44	/
Yasumasa C.2004. ^[40]	EN AW 5083	450	6	/
Lee Y.S. 2005. ^[41]	EN AW 5083	450	45	/
Tekkaya 2009. ^[7]	EN AW 6060	450	34,2	60 kN
Sherafat Z. 2009. ^[70]	EN AW 7075	300-500	12	240 MPa
TUD 2010. ^[65]	EN AW 6061/3104	450	/	500 kN
Guley V. 2010. ^[66]	EN AW 6060/1050	450	34	60 kN
Guley V. 2011. ^[45]	EN AW 6060	450	68; 34; 10	/
Guley V. 2013. ^[42]	EN AW 6060	500	34	400 kN
Haase M. 2012. ^[46]	EN AW 6060	450, 550	8,7	500 kN
Haase M. 2014. ^[47]	EN AW 6060	450	8,5	/
Kočiško R. 2014. ^[49]	EN AW 6061	520	45	/
Chiba Ryoichi 2014. ^[69]	EN AC AlSi7Mg0.3	327	10; 18	303 MPa
Tokarski T. ^[67]	EN AC AlSi11	400	25	250 MPa
Wiewiora M. 2015. ^[43]	EN AW 6060	400, 450	25	240 MPa

Guley i suradnici 2010. godine [66] su reciklirali odvojenu česticu aluminijske legure EN AW 6060 i aluminijski otpad u obliku iglica (engl. pins) koji nastaje nakon poprečnog istiskivanja (engl. lateral extrusion) od legure EN AW 1050. Mehanička svojstva tako istisnutih uzoraka imaju srednju vrijednost u odnosu na istisnute uzorke koji se sastoje samo od EN AW 6060 ili samo od EN AW 1050, ali je došlo do kvalitetnog povezivanja odvojenih čestica. Sherafat i suradnici 2010. godine [70] su istražili mogućnost miješanja odvojenih čestica od aluminijske legure EN AW 7075 i tehnički čistog aluminijskog praha. Veći postotak Al praha povećava čvrstoću, ali smanjuje gustoću i duktilnost recikliranih uzoraka, dok na tvrdoću nema utjecaja. Veća temperatura istiskivanja povećava čvrstoću i duktilnost, ali smanjuje tvrdoću (500 °C u odnosu na 450 °C). Schikorra i suradnici 2008. godine [68] su reciklirali u čvrstom agregatnom stanju pomiješane čestice aluminijskih legura EN AW 6060, EN AW 6082 i EN AW 7075. Došlo je do kvalitetnog povezivanja odvojenih čestica i u ovom slučaju, te se miješanjem odvojenih čestica različitih legura mehanička svojstva mogu i poboljšati.

Dodavanje očvršćavajuće faze odvojenim česticama može značajno utjecati na mehanička i fizikalna svojstva recikliranog materijala. U takvim slučajevima nastaju kompoziti. Očvršćavajuća faza značajno utječe na kretanje dislokacija čime je moguće povećati granicu razvlačenja i vlačnu čvrstoću recikliranih uzoraka [72]. Kompoziti od aluminijske legure se konvencionalno proizvode uz dodatak silicija, silicijevog karbida ili grafita [71]. Gronostajski i suradnici [8, 73] su nastavili istraživanje s legurama aluminijske legure na bazi AlMg₂, AlCu₄. U drugim radovima, za očvršćavajuću fazu kompozita osim praha od volframa [38] koristi se prah od legure željeza i kroma (engl. Ferrochrome -FeCr) [74, 75], grafit [8], aluminijski oksid [44], te usitnjene odvojene čestice aluminijske legure bronce [8, 76, 72]. Prah aluminijskog oksida i volframa može povećati tvrdoću i čvrstoću recikliranih kompozitnih uzoraka [8, 44]. Dodatak grafita uzrokuje nepravilnosti u strukturi kompozita čime se narušavaju čvrstoća i duktilnost kompozita. Dobra tribološka svojstva imaju kompoziti napravljeni s dodatkom usitnjene aluminijske legure bronce. Čvrstoća i duktilnost tako recikliranih kompozita su slična kao kod materijala za izradu ležajeva [8, 71, 76]. Tekkaya i suradnici 2009. godine [7] su pokušali napraviti reciklirane kompozite uz dodatak silicijevog karbida (SiC) i legure EN AW 6060. Uzorci su imali oštećenja na površini nakon istiskivanja i pogoršana mehanička svojstva u odnosu na lijevani aluminijski EN AW 6060. Oštećenja površine su uočena i kod drugih istraživanja [65]. Detaljnije istraživanje dodatka Si i SiC još nije napravljeno. Samuel M. i suradnici 2003. godine [71] su reciklirali usitnjeni aluminijski otpad od legure EN AW 2014 s dodatkom Al₂O₃ Saffil keramičkih vlakana. U ovom slučaju između hladnog predsabijanja i

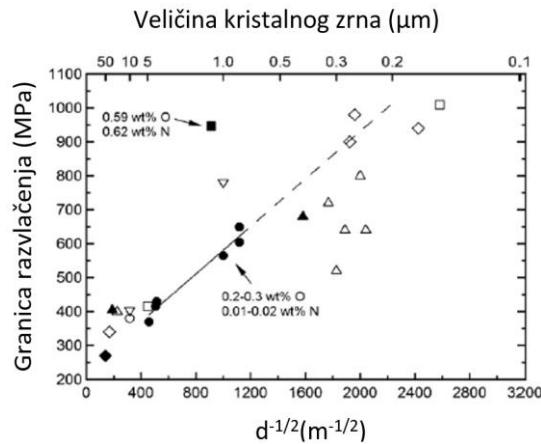
istiskivanja napravljeno je i sinteriranje kompozita. Dodatak od 10% Al_2O_3 Saffil vlakana rezultirao je značajnim povećanjem vlačne čvrstoće i granice razvlačenja u odnosu na konvencionalno proizvedenu leguru EN AW 2014. Nadalje, toplinski tretman nakon istiskivanja kompozita može značajno poboljšati tribološka i mehanička svojstva omogućujući spajanje materijala difuzijom i stvaranjem novih tvrdih faza [72]. Najbolji način za ostvariti kvalitetno povezivanje odvojenih čestica i očvršćavajuće faze je veliko smično i tlačno naprezanje što utječe na lom oksidnog sloja. Zatim viša temperature čime je povećana difuzija atoma, a time je manje i poroziteta u kompozitima na bazi aluminija. Posljedično, viša temperatura istiskivanja osigurava veću čvrstoću i duktilnost recikliranih uzoraka [54]. U nastavku u tablici 3.3. prikazane su očvršćavajuće faze koje su miješane s metalnim otpadom s ciljem proizvodnje recikliranih kompozitnih uzoraka.

Tablica 3.3. Očvršćavajuće faze korištene u procesima recikliranja u čvrstom stanju

Očvršćavajuća faza	Volframov prah	FeCr prah	Grafit	Aluminijeva bronca	SiC	Al_2O_3	Bakar
Referenca	[38]	[74,75]	[8]	[8, 76, 72]	[7, 65]	[44, 71]	[77]

3.3. Recikliranje procesima velike plastične deformacije

Zadnjih godina sve su popularniji procesi obrade materijala velikom plastičnom deformacijom (SPD). Detaljan pregled ovih procesa daju Estrin Y. i Vinogradov A. 2013. godine [78]. Analizu SPD procesa kao i mehaničkih svojstva materijala dobivenih ovim postupcima daje Vrelinden B. [79]. Kod ovih procesa se uslijed velike plastične deformacije i usitnjavanja kristalnog zrna postižu iznimna mehanička, fizikalna i tehnološka svojstva materijala. Slika 3.12 prikazuje utjecaj veličine kristalnog zrna na granicu razvlačenja kod tehnički čistog titana. Upravo zbog spomenutih karakteristika SPD procesa neki su ih znanstvenici prepoznali kao prikladne za recikliranje metala u čvrstom agregatnom stanju.



Slika 3.12. Porast granice tečenja smanjenjem veličine kristalnog zrna kod tehnički čistog titana [80]

Često se koristi veoma poznati Hall-Petch-ov model za opis odnosa između usitnjenog kristalnog zrna i granice tečenja materijala [80]. Model je opisan izrazom 3.4 kako slijedi:

$$\sigma_{0.2} = \sigma_0 + k_y d^{-1/2} \quad (3.4)$$

Pri čemu je $\sigma_{0.2}$ - granica razvlačenja; k_y -konstanta materijala (koeficijent očvršćavanja); σ_0 - konstanta materijala koja označava početno naprezanje za kretanje dislokacija unutar materijala; d - veličina kristalnog zrna.

Prema spomenutim kriterijima i modelima povezivanja (recikliranja) aluminija u čvrstom agregatnom stanju, procesi velike plastične deformacije zadovoljavaju velik broj utjecajnih parametara. Moguće je zaključiti da bi SPD procesi trebali biti izrazito učinkoviti za recikliranje metalnog otpada u čvrstom agregatnom stanju. Stoga je u nastavku dan pregled znanstvenih radova i njihovih rezultata u kojima su istraživali mogućnost korištenja SPD procesa u svrhu recikliranja u čvrstom agregatnom stanju.

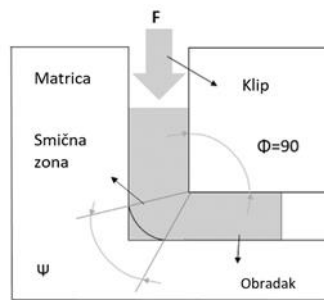
3.3.1. Kutno kanalno istiskivanje (ECAP proces)

Velika plastična deformacija ECAP procesom se ostvaruje guranjem uzorka kroz dva kanala koja se sijeku. Na presjecištu tih kanala se nalazi smična zona u kojoj se unosi velika smična deformacija. Iznos smične deformacije je uglavnom definiran geometrijom alata, unutarnjim

kutom φ i vanjskim kutom ψ [82]. Većim brojem prolaza uzorka kroz alat unosi se veća plastična deformacija, a efektivni stupanj deformacije je definiran izrazom 3.5 kako slijedi:

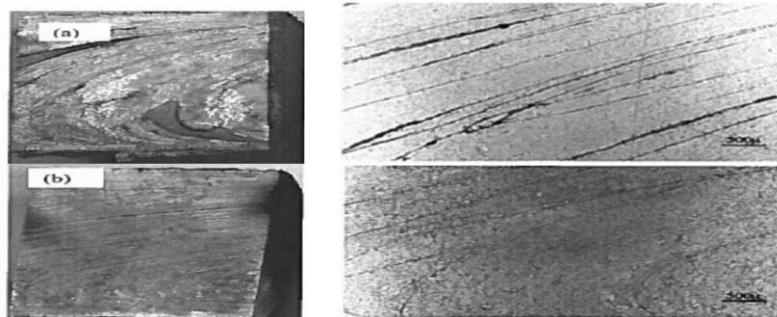
$$\varepsilon_{eff} = N \left\{ \frac{2 \cot\left(\frac{\Phi}{2} + \frac{\psi}{2}\right) + \psi \operatorname{cosec}\left(\frac{\Phi}{2} + \frac{\psi}{2}\right)}{\sqrt{3}} \right\} \quad (3.5)$$

Pri čemu je ε_{eff} - efektivni stupanj deformacije; N- broj prolaza kroz alat; φ -unutarnji kut, ψ vanjski kut.



Slika 3.13. Geometrija ECAP alata

Cui Jirang i suradnici 2009. godine [61] su istraživali recikliranje aluminijskog automobilskeg otpada u čvrstom stanju koristeći ECAP alat. Proces je proveden na 490 °C s jednim i tri prolaza kroz ECAP alat. Većim brojem prolaza kroz alat otpad se bolje povezao, ali s još vidljivim granicama između otpada što sugerira potrebu za unaprjeđivanjem procesa, slika 3.14.



Slika 3.14. Reciklirani aluminijski otpad: a) jedan prolaz kroz ECAP b) tri prolaza kroz ECAP [59]

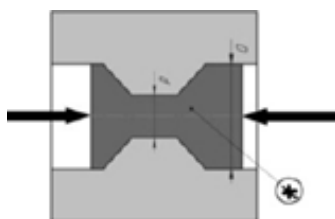
Luo P. i suradnici 2012. godine [80, 82] su koristili ECAP postupak da bi reciklirali odvojenu česticu titana. Postupak su napravili na 450 °C i 590 °C. Maksimalna mehanička svojstva postignuta su na temperaturi od 450 °C, s dva prolaza kroz ECAP alat, a zaključeno je da su dobivena svojstva takva uslijed zadržavanja sitnozrnate strukture. Jedan od razloga je i heterogena struktura koja nastaje na višim temperaturama uslijed dinamičke rekristalizacije. Isto tako prema mišljenju autora disperzija oksida kod recikliranja titana, nema toliki utjecaj kao usitnjavanje strukture kristalnog zrna. Luo P. i suradnici [83] su također reciklirali i titanovu leguru Ti-6Al-4V koristeći ECAP na 600 °C i naknadno odžarivanje uzoraka. Zaključili su da većim brojem prolaza duktilnost recikliranih uzoraka raste. Mehanička svojstva su slična kao kod konvencionalno istisnute šipke titana [83]. Naknadnim odžarivanjem recikliranih uzorka od titana dolazi do difuzije oksida u matricu titana, te tako odžareni uzorci imaju i poboljšana mehanička svojstva, posebno duktilnost u odnosu na klasično odžarene titanove legure. Bez odžarivanja duktilnost je izrazito smanjena zbog vidljivih oksidnih slojeva [84].

3.3.2. Naizmjenično istiskivanje i sabijanje (engl. Cyclic Extrusion Compression - CEC)

Jiran Cui 2011. godine i suradnici [85] su istraživali proces naizmjeničnog istiskivanja i sabijanja (CEC) za recikliranje aluminijske odvojene čestice, slika 3.15. Efektivni stupanj deformacije u CEC procesu je definiran izrazom 3.6 kako slijedi:

$$\varepsilon_{eff} = N4\ln\left(\frac{D}{d}\right) \quad (3.6)$$

Pri čemu je ε_{eff} - efektivni stupanj deformacije; N-broj ciklusa; D-vanjski promjer; d- unutarnji promjer.



Slika 3.15. Naizmjenično istiskivanje i sabijanje [78]

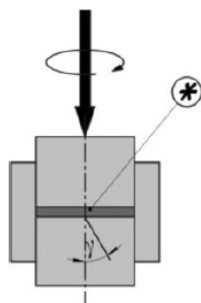
Koristili su odvojene čestice kontaminirane sredstvom za hlađenje, ispiranje i podmazivanja od legure aluminija EN AW 6063. Otpad su očistili acetonom ili toplinski tj. zagrijavanjem tako da dođe do izgaranja sredstva za hlađenje, ispiranje i podmazivanje. Reciklirali su i odvojenu česticu koja nije kontaminirana sredstvom za hlađenje, ispiranje i podmazivanje. Hladno predeformiranje je napravljeno pri djelovanju tlaka od 400 MPa. Zatim je otpad naizmjenično istiskivan te sabijan CEC procesom 2 do 5 puta. CEC proces je proveden na 400 °C i 500 °C. Zaključili su da toplinsko odmašćivanje strugotina nije prikladno uslijed porasta debljine sloja oksida kojeg treba slomiti, te su i mehanička svojstva takvih uzoraka pogoršana. Preporuke za CEC proces su 5 ponavljanja i 500 °C, jer daju najpovoljnija mehanička svojstva uzoraka, iako je još vidljiva granica između aluminijskog otpada na pojedinim mjestima.

3.3.3. Torzija s visokim pritiskom (engl. High Pressure Torsion - HPT)

Mohamed I.A.E.A. i suradnici 2013. godine [86] su koristili proces torzije s visokim pritiskom (HPT) da bi reciklirali EN AC AlSi8Cu3 ljevačku leguru aluminija. Kod ovog procesa obradak se postavi između dvije cilindrične osovine koje djeluju određenom silom jedna na drugu te rotiraju, slika 3.16. Efektivni stupanj deformacije u HPT procesu je definiran izrazom 3.7 kako slijedi:

$$\varepsilon_{eff} = N \frac{2}{\sqrt{3}} \frac{r\pi}{t} \quad (3.7)$$

Pri čemu je ε_{eff} - efektivni stupanj deformacije; N-broj okretaja; r-udaljenost od osi; t-debljina uzorka.

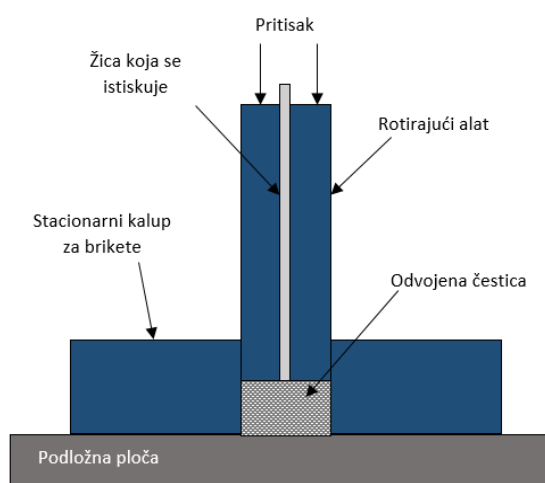


Slika 3.16. Torzija s visokim pritiskom [78]

Koristili su pritisak od 8 GPa i ukupno 10 okretaja alata. Cilj je bio potvrditi mogućnost recikliranja ovim procesom, kao i istražiti dobivenu mikrostrukturu. Potvrđena je mogućnost recikliranja odvojenih čestica ovom metodom, te su dobivene i veće vrijednosti tvrdoće recikliranih uzoraka, nego kada se ovim procesom obradi lijevani komad aluminija (čak 187 HV). Razlog su usitnjena kristalna struktura i usitnjeni silicij unutar ljevačke legure EN AC AlSi8Cu3. Unutar recikliranih uzoraka nisu vidljive pore, granice otpada, te su postignute veličine kristalnog zrna od čak 61 nm. Vlačna čvrstoća i granica razvlačenja nije ispitana zbog malih uzoraka, što je ujedno i najveća mana ovog postupka [87].

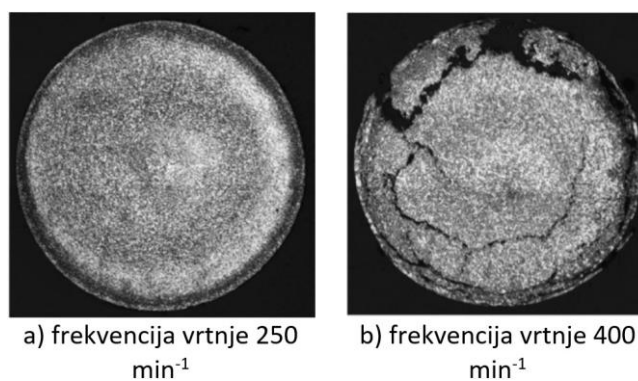
3.4. Recikliranje istiskivanjem rotirajućim alatima (engl. Friction Stir Extrusion - FSE)

Jedna od obećavajućih metoda za recikliranje u čvrstom agregatnom stanju je istiskivanje rotirajućim alatima (engl. Friction Stir Extrusion - FSE). Ovaj proces generira toplinu velikim trenjem i plastičnom deformacijom. Proces je razvio Thomas 1993. godine [88]. Proces je najbolje opisati kao protusmjerno istiskivanje, kod kojeg rotirajući alat pritišće materijal unutar recipijenta (kalupa), a materijal se istiskuje kroz otvor u alatu, slika 3.17. Uobičajeno dobiveni proizvod je žica.



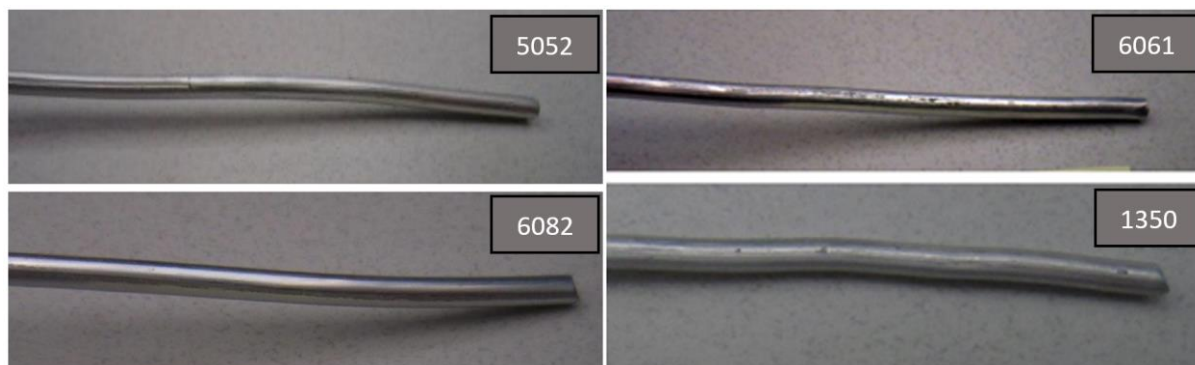
Slika 3.17. Istiskivanje rotirajućim alatom [89]

Tang 2010. i suradnici [89] su istraživali FSE za recikliranje odvojene čestice legura aluminija EN AW 2050 i EN AW 2195. Alat je izrađen od H13 alatnog čelika. Tijekom procesa rotirajući alat je pritiskao materijal konstantnom silom od 17,8 kN. Prema ovom istraživanju poželjna frekvencija vrtnje alata je 150, 200 i 250 min⁻¹ za proizvesti žicu bez vidljivih oštećenja površine. Brzina istiskivanja raste s većom frekvencijom vrtnje alata. Tvrdća je homogeno raspoređena, ali je manja od referentnih uzoraka. Tvrdća nakon gašenja i umjetnog dozrijevanja je povećana i iznosi 150 HV. Slika 3.18 a) prikazuje uzorak bez pukotina zbog dobro odabrane frekvencije vrtnje alata (250 min⁻¹). Slika 3.18 b) prikazuje uzorak s nastalim pukotinama na površini i unutar uzorka zbog loše odabrane frekvencije vrtnje alata (400 min⁻¹).



Slika 3.18. Kvaliteta recikliranih uzoraka s obzirom na parametre obrade: a) uzorak bez pukotina b) uzorak s pukotinama [89]

Detaljno istraživanje napravljeno je u Southwire poduzeću u suradnji s Oak Ridge nacionalnom laboratorijem u SAD-u 2012. godine [90]. Uspješno su implementirali proces FSE u proizvodnji žice te istisnuli različite legure aluminija, EN AW 6061, EN AW 6082, EN AW 5052 i EN AW 1350, slika 3.19. Korištena je frekvencija vrtnje alata od 400 min⁻¹ do 600 min⁻¹, a sila pritiska od 200 kN do 300 kN. Mehanička svojstva dobivenih uzoraka npr. za aluminijevu leguru EN AW 6061 odgovaraju stanju T4 nakon toplinske obrade. Mikrostrukturu je moguće regulirati različitim parametrima postupka.



Slika 3.19. Žice od različitih aluminijevih legura recikliranih u čvrstom stanju [90]

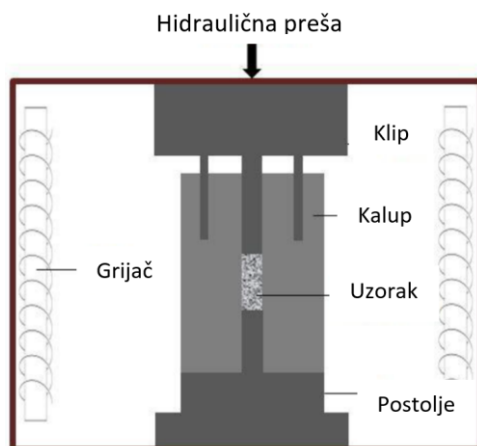
Ovim procesom troši se samo 15% energije u odnosu na konvencionalno recikliranje aluminijem [90]. Uspješno recikliranje aluminija ovim procesom zabilježeno je u još 2 znanstvena rada [91-92], dok je proces recikliranja magnezijevih legura prikazan u još 4 znanstvena rada [93-96]. Trebalo bi istaknuti rad Mohammad A.A. i suradnika gdje su koristili Taguchi metodu za optimizaciju i L8 ortogonalni plan eksperimenata. Istraživali su utjecaj frekvencije vrtnje alata, brzinu gibanja alata i promjer otvora alata na veličinu kristalnog zrna. Po završetku mjerenja odzivnih veličina provedena je jednociljna Taguchi optimizacija analizom odnosa signal-šum (eng. *Signal to Noise ratio - S/N*) te analiza varijance kako bi se definirali najutjecajniji ulazni faktori. Za frekvenciju vrtnje alata od 250 min^{-1} , brzinu gibanja alata 14 mm/min i promjer otvora od 5 mm dobili su najmanje kristalno zrno od $7,5 \mu\text{m}$. Utjecaj frekvencije vrtnje alata je 71,65%, brzine gibanja alata 25,6%, te promjera otvora 2,75%, greška je 1%. Dobivena vlačna čvrstoća uzorka s najmanjim kristalnim zrnom je 160 MPa , te elongacija 13% [94].

3.5. Recikliranje kovanjem

3.5.1. Kovanje (sabijanje u toplom stanju)

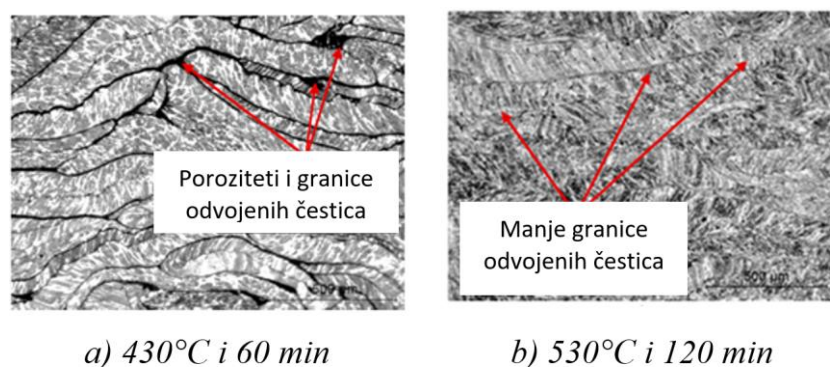
Yusuf i suradnici 2013. godine [97] su reciklirali odvojenu česticu procesom kovanja tj. sabijanja u toplom stanju. Proces se sastoji od čišćenja odvojene čestice, predsabijanja, te zatim držanja uzorka unutar kalupa na povišenoj temperaturi pod određenim pritiskom. Reciklirali su leguru aluminija EN AW 6061 i istražen je utjecaj temperature na vlačnu čvrstoću i kvalitetu recikliranih uzoraka. Temperatura od $520 \text{ }^\circ\text{C}$ rezultirala je vlačnom čvrstoćom od $117,53 \text{ MPa}$,

dok je temperatura od 430 °C rezultirala vlačnom čvrstoćom od tek 27 MPa. Korišten je pritisak sabijanja od 70 MPa, dok je za buduća istraživanja preporučen pritisak od 400 MPa. Slika 3.20 prikazuje koncept recikliranja odvojene čestice kovanjem.



Slika 3.20. Postupak recikliranja u čvrstom stanju kovanjem [97]

Khamis S. S i suradnici 2015. godine [98] su istražili utjecaj vremena držanja i veličine odvojene čestice na kvalitetu povezivanja aluminijskog otpada. Zaključili su da duže vrijeme držanja (120 min) i veća odvojena čestica rezultiraju maksimalnom vlačnom čvrstoćom od 122 MPa. Eksperimenti su provedeni prema planu metode odzivne površine. Za razmatranu odzivnu veličinu su izrađeni matematički modeli primjenom regresijske analize i analize varijance. Napravljena je i optimizacija procesa. Cilj optimizacije je odrediti za koje vrijeme držanja i za koju veličinu odvojene čestice se postiže maksimalna vlačna čvrstoća. U svrhu optimizacije korištena je analiza poželjnosti (eng. *Desirability analysis*), te primijenjen softver „Design Expert“. U istom istraživanju korištena je konstantna sila od 15 tona i temperatura od 480 °C. Yusuf i suradnici 2017. godine [99] su unaprijedili proces te su dobili značajno poboljšanje mehaničkih svojstava za proces napravljen na temperaturi od 530 °C u vremenu držanja od 120 min, u odnosu na temperaturu od 430 °C i vrijeme držanja 60 min. Korištena je sila od 35 tona. Slika 3.21 pokazuje značajno smanjenje poroziteta i granica odvojenih čestica. Ipak bitno je napomenuti da granice ipak postoje i da oksidni sloj nije u potpunosti slomljen.



Slika 3.21. Mikrostruktura recikliranog aluminija a) 430 °C i 60 min b) 530 °C i 120 min [99]

3.5.2. Kovanje (sabijanje u toplom stanju) + mehaničko legiranje

Katsuyoshi K. i suradnici 2002. godine [100] su koristili proces mehaničkog legiranja (engl. Bulk Mechanical Alloying - BMA) u kombinaciji s kovanjem u toplom stanju za recikliranje magnezijeve legure AZ91D. Mehaničko legiranje (BMA) je proces tijekom kojeg se radi periodično hladno sabijanje i zatim hladno istiskivanje. Proces je veoma sličan CEC procesu, ali se izvodi na sobnoj temperaturi. BMA proces je rađen u ciklusu od 100 do 500 puta. Luangvaranunt T. i suradnici su ovim procesom reciklirali ljevačku leguru aluminija s 12% silicija. U oba rada s BMA procesom postignuta je gustoća uzoraka od 80%. Nakon kovanja (sabijanja) aluminija na 500 °C i vremena držanja od 10 min pri tlaku od 816 MPa postignuta je vlačna čvrstoća 430 MPa za 500 ciklusa BMA procesa. Gustoća aluminijevih i magnezijevih legura nakon kovanja je preko 99%. Velika mana procesa je dugotrajno izvođenje BMA faze [54] i veliki utrošak energije od čak 136 MJ po kg recikliranog materijala ako se koristi 200 BMA ciklusa [101]. Ipak Aizawa i suradnici [102] su napravili analizu potrošnje energije, te zaključili da je utrošak energije sličan kao kod sinteriranja metalurgijom praha.

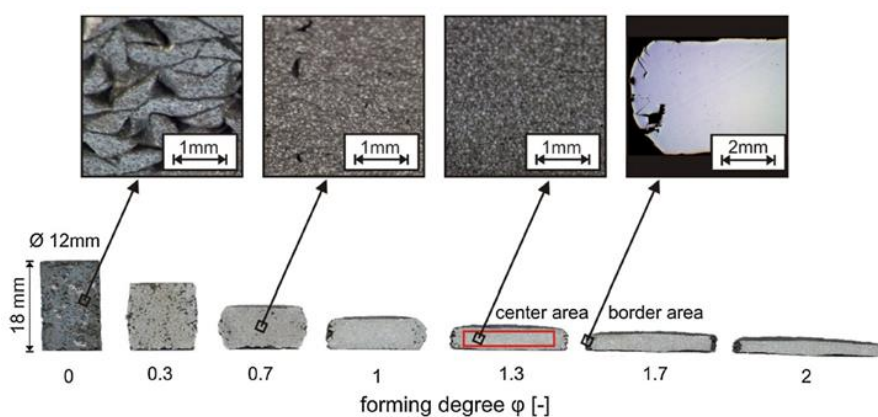
3.6. Recikliranje sinteriranjem

3.6.1. Sinteriranje

Kao jedna od najnovijih tehnika recikliranja koristi se sinteriranje. Recikliranje sinteriranjem istraživano je već u metalurgiji u praha. Abd Rashid M.W. i suradnici 2014. godine [103] su

objavili pregledni članak o mogućnosti recikliranja aluminija metalurgijom praha. U ovom kvalifikacijskom radu nije se željela raditi detaljna analiza pokušaja recikliranja metalurgijom praha, upravo zbog faze usitnjavanja otpada u prah te visoke potrošnje energije [102].

Sinteriranje metalnog otpada bez faze usitnjavanja u prah sastojalo bi se samo od hladnog sabijanja otpada i potom zagrijavanja i zadržavanja na povišenoj temperaturi. Nekoliko autora već je pokazalo da proces hladnog sabijanja nije dovoljan za povezivanje aluminijskog otpada [104, 105]. Mohd A.S. i suradnici 2017. godine [106] su pokazali da grijanje hladno sabijanih uzoraka aluminijeve legure EN AW 6061 na 552 °C u trajanju od 1 h nije značajno pomoglo povezivanju otpadu. Ipak, nakon toplinske obrade koja se sastojala od žarenja na 552 °C u trajanju od 2 h, gašenje i zatim umjetnog dozrijevanja na 175 °C u trajanju od 10 h smanjili su porozitete s 25,3% na 5,46%. Behrens 2014. i suradnici 2014. godine [107] su istražili utjecaj sinteriranja aluminijevih legura EN AW 2007, EN AW 6082 i EN AW 7075. Hladno predasbijanje su napravili pod pritiskom od 700 MPa, dok su napravljene brikete sinterirali u trajanju od 1 h na 500 °C i vakuumu. Nakon sinteriranja su napravili test sabijanja s različitim stupnjevima deformacije na 500 °C s ciljem ispitivanja utjecaja stupnja deformacije na razinu poroziteta unutar uzoraka, slika 3.22.

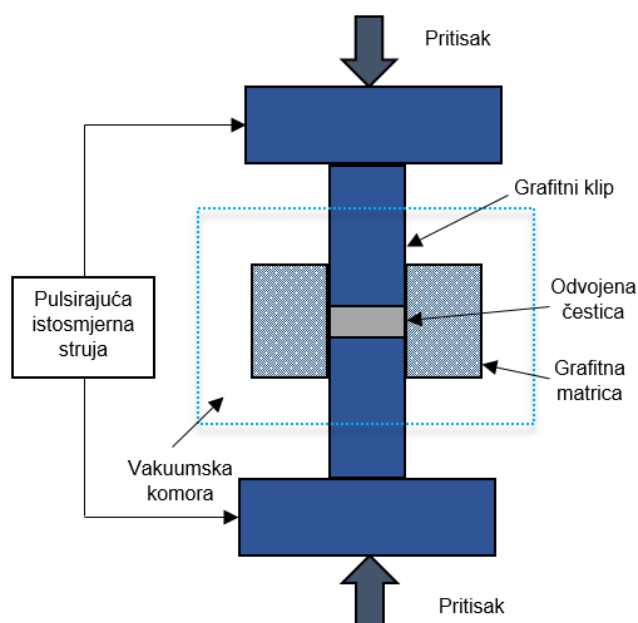


Slika 3.22. Test sabijanja za različite stupnjeve deformacije [107]

Zaključak je da svi uzorci mogu biti sabijani do stvarnog stupnja deformacije $\phi=2$ bez pojave loma. Za stupanj deformacije veći od 1,3 vidljivi poroziteti su u sredini uzorka nestali. Svi uzorci bez obzira na stupanj deformacije imaju vidljive porozitete na rubovima, slika 3.22.

3.6.2. Sinteriranje iskrenjem plazme (SPS proces)

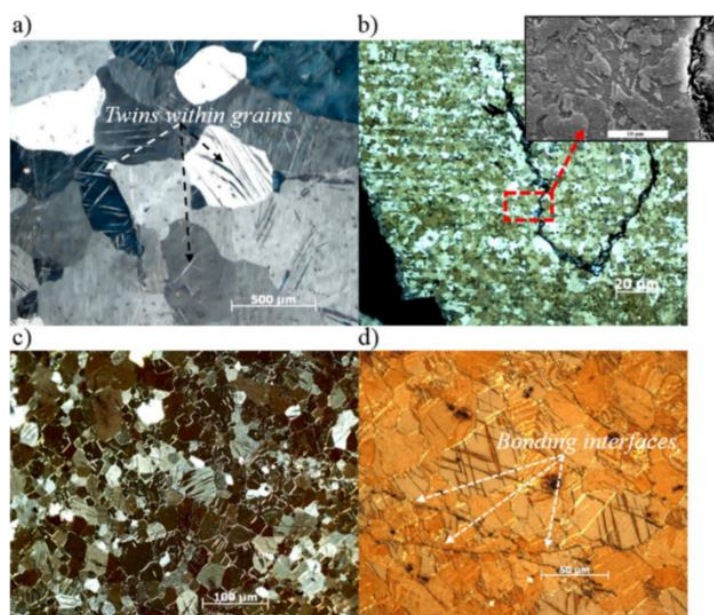
Paraskevas D. i suradnici 2014. godine [108] su istražili potpuno novu metodu recikliranja odvojene čestice, sinteriranje potpomognuto iskrenjem plazme, slika 3.23. Povezivanje aluminijskih odvojenih čestica ostvaruje se na principu sabijanja u kombinaciji sa jouleovom toplinom koja se razvija prolaskom visokofrekventne istosmjerne struje kroz sabijeni otpad. Time se uzrokuje djelomični lom oksida na površini i difuzijska aktivacija metalne površine što naposljetku dovodi do povezivanja metala bez vidljivih pukotina. Proces se naziva sinteriranje plazmom jer se smatra da dolazi do nastanka plazme na mjestu dodira čestica, ali to još nije eksperimentalno potvrđeno. SPS proces se uobičajeno koristi u metalurgiji praha. Korišteni materijal je legura aluminija EN AW 6061 i EN AW 6082, ostvareni pritisak na odvojene čestice je 200 MPa, a temperatura 490 °C.



Slika 3.23. Proces recikliranja u čvrstom stanju sinteriranjem potpomognutim iskrenjem plazme [108]

Prema rezultatima numeričkih simulacija zaključeno je da se unutar uzorka postigla temperatura od 520 °C. Reciklirani uzorci gašeni su na zraku sobne temperature, a zatim su ostavljeni na sobnoj temperaturi pri čemu se odvijalo precipitacijsko očvršćivanje, prirodnim dozrijevanjem. Nakon mjerenja gustoće i tvrdoće, isti uzorci su i umjetno dozrijevani u trajanju od 4h na 175 °C. Tvrdoća dobivenih uzoraka je usporediva sa lijevanim komadima iste legure. Paraskevas D. i suradnici 2015. godine [109] su nastavili istraživanje već spomenutog procesa,

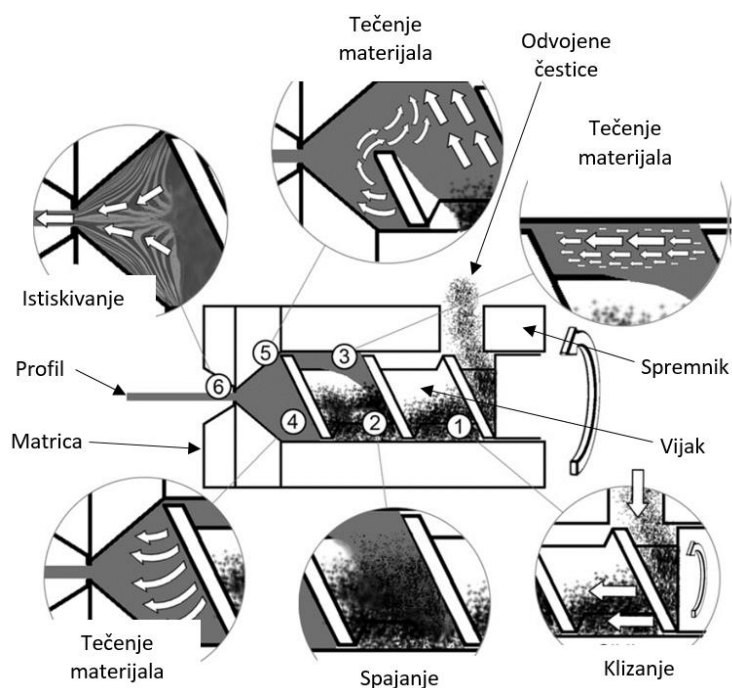
ali na drugoj vrsti otpada, ostacima aluminijskog lima legure EN AW 5182. Ostatci su prvo hladno sabijani, zatim je SPS procesom postupno povećano opterećenje do 55 kN, te su uzorci zagrijani do 520 °C. U c radu SPS procesom je uspješno reciklirana i magnezijeva legura AZ31 [110]. Slika 3.24, prikazuje snimku sa svjetlosnog optičkog mikroskopa s polarizirajućim svjetlom, te dio slike 3.24 b) koji je snimljen SEM mikroskopom. Na slici se vidi da je nastupio lom oksida kod recikliranja magnezija SPS procesom.



Slika 3.24. Metalografske snimke snimljene polarizirajućim svjetlom i SEM mikroskopom magnezijeve legure AZ31: a) lijevani komad; b) hladno sabijene odvojene čestice; c–d) uzorci reciklirani SPS procesom [110]

3.7. Recikliranje vijčanim istiskivanjem

Wideroe F. i Welo T. 2013. godine [111] su testirali inovativan proces recikliranja odvojenih čestica procesom vijčanog istiskivanja. Vijčano istiskivanje je inače dio dobro poznatog procesa koji se koristi za preradu polimera (injekcijsko prešanje polimera). U ovom slučaju proces se sastoji od kontinuirane dobave aluminijskog otpada manjih dimenzija u spremnik. Materijal se zagrijava unutar spremnika, te zatim vijkom za istiskivanje sabija, te naposljetku istiskuje kroz matricu koja se nalazi na kraju vijka, slika 3.25.

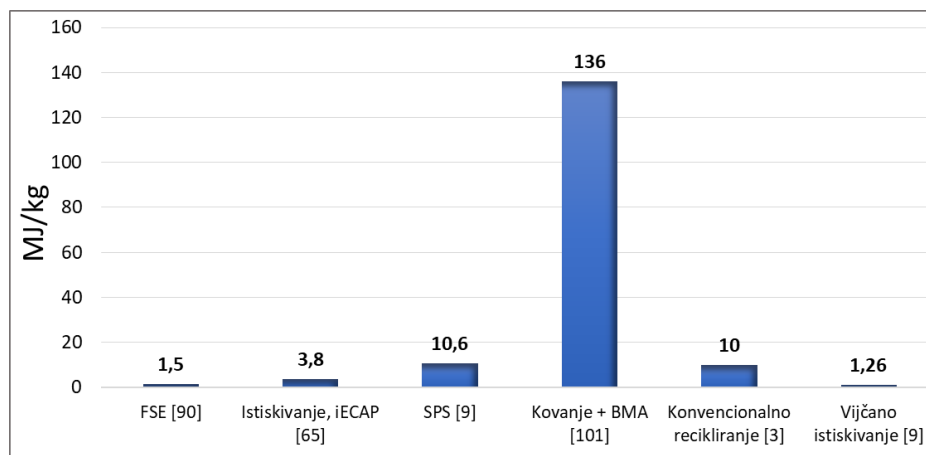


Slika 3.25. Recikliranja u čvrstom stanju procesom vijčanog istiskivanja [111]

Vijčano istiskivanje je zamišljeno kao varijanta kontinuiranog recikliranja u kojem bi se faza predsabijanja otpada kao i predgrijavanja otpada u potpunosti eliminirala [112]. U prezentiranom radu istražen je tok materijala tijekom procesa. Nadalje, istražen je utjecaj geometrije vijka, brzina dobave otpada i frekvencija vrtnje vijka na produktivnost i tok materijala. Korištena je aluminijska legura EN AW 6060. Temperatura spremnika na ulazu otpada je bila 250 °C dok je otpad istiskivan kroz matricu na temperaturi od 560 °C. Bitno je napomenuti da je ovaj proces u testnoj fazi, te da detaljnije testiranje mehaničkih svojstava recikliranih uzoraka tek slijedi.

4. ANALIZA POTROŠNJE ENERGIJE

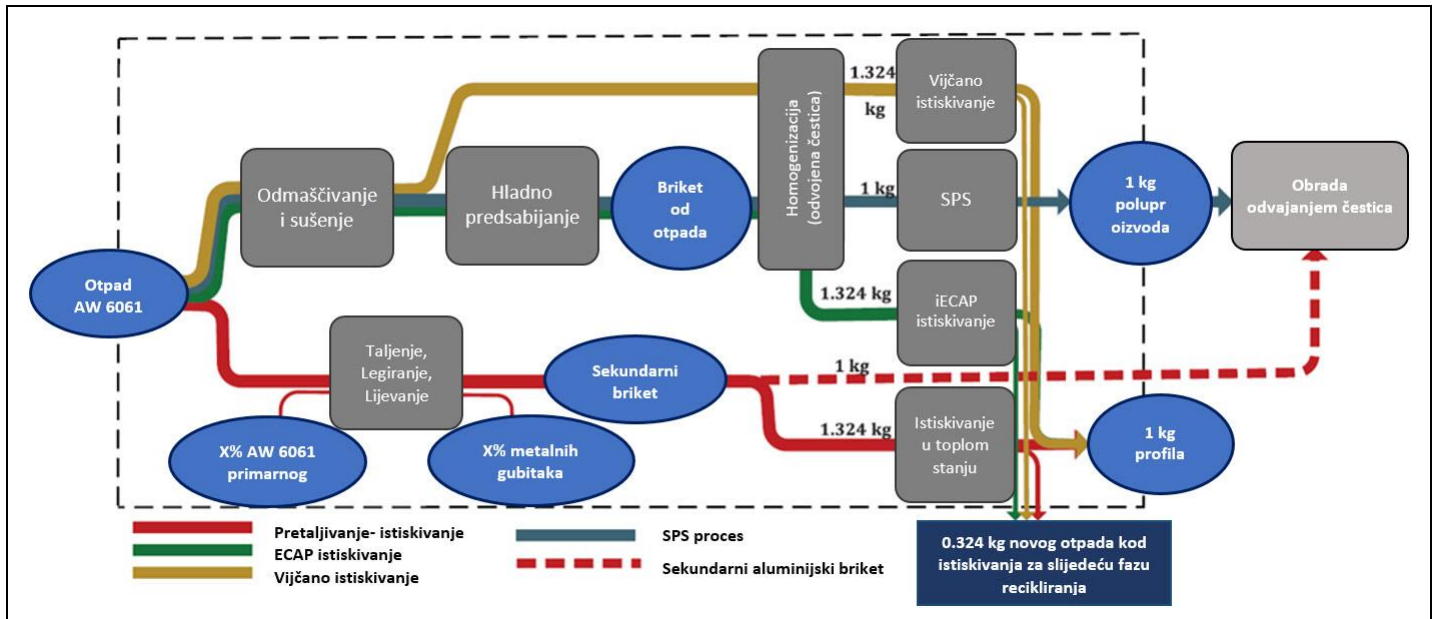
Spomenute su brojne prednosti recikliranja u čvrstom agregatnom stanju. Isto tako napravljen je detaljan pregled pojedinih metoda recikliranja, ali nameće se pitanje kolika je potrošnja energije pojedinih procesa u odnosu na konvencionalno recikliranje. Stoga je u ovom poglavlju napravljena analiza potrošnje energija, ali i materijala pojedinim procesom recikliranja u čvrstom agregatnom stanju. Na slici 4.1 prikazan je histogram potrošnje energije pojedinim procesom. Podatci o potrošnji energije mogu djelomično odstupati ovisno o odabranoj literaturi, stoga su prezentirani rezultati prema najnovijim dostupnim znanstvenim radovima i u skladu s Međunarodnim institutom za aluminij [1-3, 9, 65, 90, 101].



Slika 4.1. Potrošnja energije za pojedini proces recikliranja u čvrstom agregatnom stanju

Prema slici 4.1 jasno su vidljive uštede energije procesima recikliranja u čvrstom agregatnom stanju. Proces istiskivanja rotirajućim alatima (FSE) i vijčanog istiskivanja imaju daleko najmanju potrošnju energije, otprilike samo 15% u odnosu na konvencionalno recikliranje [90, 9]. Vijčano istiskivanje je tek u testnoj fazi, te proizvodnja poluproizvoda tek slijedi, dok je FSE proces ograničen na proizvodnju žice. Nadalje, vidljivo je da proces kovanja u kombinaciji s BMA procesom ima veliku potrošnju energije (136 MJ/kg), te je potrebna daljnja optimizacija procesa [101]. Sinteriranje iskrenjem plazme (SPS) ima sličnu potrošnju energije kao konvencionalno recikliranjem (oko 10 MJ/kg) [9]. Takvim procesom se može dobiti poluproizvod približnih dimenzija kao željeni konačni proizvod. Osim toga u potpunosti

se izbjegava gubitak materijala uslijed pretaljivanja. Dijagram toka materijala za pojedini proces recikliranja u čvrstom agregatnom stanju legure EN AW 6061, kao i konvencionalnog recikliranja prikazan je na slici 4.2 [9]. Prema izvještaju europskog društva za aluminij (engl. European Aluminum Association - EAA) tijekom istiskivanja aluminija, 1,324 kg lijevanog ingota je potrebno za proizvodnju 1 kg gotovog proizvoda [9, 113-115].



Slika 4.2. Dijagram toka materijala za konvencionalno recikliranje i recikliranje u čvrstom agregatnom stanju [9]

Kod konvencionalnog recikliranja uslijed pretaljivanja aluminijске odvojene čestice čak do 20% materijala se izgubi izgaranjem ili miješenjem sa troskom [7]. Drugi gubici uvelike ovise o transportu otpada, postupku taljenja (tijekom postupka lijevanja gubici mogu biti i do 8% materijala) [8], tehnologiji peći (uslijed stvaranje troske, oksidacije i izgaranja može se izgubiti i do 20% materijala, ali to uvelike ovisi o tehnologiji peći), te učinkovitosti postupka deformiranja (npr. gubici uslijed istiskivanja mogu biti i do 17,8% materijala) [8], te se ukupni gubici mogu popeti na čak 41% [9]. Nadalje, uslijed konvencionalnog recikliranja potrebno je dodatno legiranje (npr. magnezijem za legure aluminija serije 6xxx), ali i dodavanje aluminija iz primarne proizvodnje kako bi se dobio sekundarni tj. reciklirani aluminij zadovoljavajuće kvalitete [114].

U nastavku u tablici 4.1 je prikazana detaljna razrada potrošnje energije procesom istiskivanja u toplom stanju recikliranih komada. U analizu potrošnje energije je uračunata i faza predsabijanja otpada kao i predgrijavanja prije istiskivanja.

Tablica 4.1. Analiza potrošnje energije za proces recikliranja istiskivanjem u toplom stanju [65]

		Testni uzorci (20x5 mm) presjek		EN AW 6061 (30x30 mm) Šuplji profil	EN AW 3104 (34x10 mm) presjek
		EN AW 6061	EN AW 3104		
Gustoća¹ (kg/m ³)	Odvojene čestice	190	580	190	580
	Briket	2300	2300	2300	2300
	Proizvod	2700	2700	2700	2700
Faktor sabijanja (odvojene čestice u briket)		12	4	12	4
Faktor sabijanja (odvojene čestice u proizvod)		14	5	14	5
		<i>Potrebna energija</i>	<i>Potrebna energija</i>	<i>Potrebna energija</i>	<i>Potrebna energija</i>
Energija (kJ)	<i>Sabijanje</i>	12	8	12	8
	<i>Grijanje briketa²</i>	340	340	340	340
	<i>Istiskivanje u toplom stanju</i>	95	210	250	66
	<i>Ukupno</i>	447	558	602	414
	<i>Ukupno puta 5 (Industrijska efikasnost 20%)</i>	2200	2800	3000	2100
Energija (kJ/kg)		3385	4308	4615	3231

¹Gustoća lijevanog aluminija je 2700 kg/m³

²Specifični toplinski kapacitet aluminija u ovom slučaju je 0.98kJ/kg/K, te je svaki briket dug 100 mm s promjerom 60 mm

³Masa sabijenog Al briketa je 0.65 kg

Prema ovoj analizi izrazito je smanjena emisija ispušnih plinova u okolinu. Za konvencionalno recikliranje pretaljivanjem emisija ispušnih plinova iznosi 0,3 kgCO₂/kgAl [113], dok je za proces recikliranja u čvrstom stanju taj iznos tek 0,01 kgCO₂/kgAl [65]. Prema izvješću EAA za 2008. godinu energija potrebna za proizvodnju 1 kg aluminija istiskivanjem iznosi prosječno 2,73 MJ/kg (pretpostavlja se industrijska efikasnost od 20%) [113-114]. Prema tablici 4.1 prosječna vrijednost ukupne potrošnje energije recikliranjem u čvrstom stanju procesom istiskivanja iznosi 3885 kJ/kg ili 3,8 MJ/kg [65]. U usporedbi s najnovijim podacima za konvencionalno recikliranje ovdje je vidljiva ušteda energije od čak 62%. Potrebna energija za predsabijanje briketa je procijenjena na 60 kJ za EN AW 6060 i briket mase 0,65 kg, što u konačnici daje 92 kJ/kg (0,09 MJ/kg) potrebne energije za sabijanje briketa [65, 114]. Prethodno spomenuta ušteda energije od 62% recikliranjem u čvrstom agregatnom stanju ne uzima u obzir gubitak materijala uslijed dodavanja primarnog aluminija, te gubitke resursa uslijed dodavanja legirnih elemenata kod konvencionalnog recikliranja.

Paraskevas D. i suradnici 2016. godine [114] su izračunali utjecaj na okoliš konvencionalnog recikliranja aluminijevih legura serije 6xxx, pri čemu su gubici aluminija uslijed pretaljivanja pretpostavljeni da iznose samo 10%. Došli su do zaključka da 69,7%

negativnog utjecaja na okoliš dolazi zbog gubitka materijala pretaljivanjem i potrošnje primarnog aluminija za nadoknadu materijala, 9,8% negativnog utjecaja je zbog dodatnog legiranja magnezijem, 18,4% negativnog utjecaja je zbog potrošnje termalne energije i struje, te 1,3% zbog gubitaka uslijed transporta. Recikliranjem u čvrstom stanju koristeći proces istiskivanja i velike plastične deformacije (iECAP), negativni utjecaj na okoliš je samo 30% u odnosu na negativan utjecaj na okoliš ostvaren konvencionalnim procesom recikliranja te istiskivanjem poluproizvoda [9].

5. ZAKLJUČAK I SMJERNICE ZA BUDUĆA ISTRAŽIVANJA

Prema danom pregledu literature jasno je da recikliranje u čvrstom agregatnom stanju ima brojne prednosti u odnosu na konvencionalno recikliranje. Osim velikih ušteda energije u odnosu na konvencionalno recikliranje (čak do 87% za neke postupke), dolazi do puno većeg stupnja iskorištenja materijala i prirodnih resursa te smanjenja emisije ispušnih plinova u atmosferu. Stoga se recikliranje u čvrstom agregatnom stanju smatra prikladnom alternativom konvencionalnom recikliranju. Idealna sirovina za ovakvu vrstu recikliranja je upravo aluminijski otpad manjih dimenzija, koji ne treba nikakvo dodatno usitnjavanje, a povezuje ga se upravo s povećanim gubicima metala uslijed pretaljivanja kod konvencionalnog recikliranja. Najveći broj istraživanja je napravljen za recikliranje aluminijske odvojene čestice.

Pregledom do sada dostupnih objavljenih znanstvenih radova jasno je da su najutjecajni parametri recikliranja u čvrstom stanju (procesom istosmjernog istiskivanja): stupanj kontaminacije otpada sredstvom za hlađenje, ispiranje i podmazivanje, stupanj kontaminacije nečistoćama, kontaminacija oksidima, sila hladnog predsabijanja, omjer istiskivanja, geometrija alata, stupanj deformacije i temperatura istiskivanja. Za dobivanje kvalitetnih recikliranih uzoraka potrebno je postići kombinaciju visokih tlačnih i smičnih naprezanja, temperature, ali i velike plastične deformacije tijekom procesa, što dovodi do razbijanja oksidnog sloja i povezivanja aluminijskog otpada koji želimo reciklirati. U dosadašnjim znanstvenim radovima pokazatelji kvalitete recikliranih uzoraka su mehanička svojstva (čvrstoća, tvrdoća, elongacija), kao i gustoća recikliranih uzoraka. Osim toga metalografija s ciljem utvrđivanja loma oksidnih slojeva na metalnom otpadu kao i utvrđivanje postojanosti poroziteta je također bitan pokazatelj kvalitete recikliranih uzoraka. Ostala fizikalna i mehanička svojstva materijala poput električne provodljivosti materijala, žilavosti, te dinamičke izdržljivosti nisu dosada još detaljnije istražena. U velikoj većini radova korištene su legure koje se lako istiskuju (aluminijeve gnječilačke legure serije 6xxx), dok su u svega nekoliko radova korištene legure koje se teže istiskuje (aluminijeve gnječilačke legure serije 2xxx i 7xxx), te aluminijeve ljevačke legure. Mogućnost proizvodnje kompozita recikliranjem aluminijske uz dodatak očvršćavajuće faze je također moguća, ali je istraživana u svega nekoliko radova.

Također, analizom dosadašnjih znanstvenih istraživanja utvrđeno je i da su autori primjenjivali matematičko modeliranje. Cilj matematičkog modeliranja je opisati utjecaj

ulaznih parametara procesa, na željeni odziv, tj. svojstva recikliranog materijala. Matematičko modeliranje pomoću regresijske analize je korišteno samo kod istraživanja recikliranja kovanjem [98], dok je za optimizaciju recikliranja FSE procesom u samo jednom radu korištena Taguchi metoda [94]. Metode umjetne inteligencije (npr. umjetne neuronske mreže ili adaptivni neuro-fuzzy sistem zaključivanja) još uopće nisu korištene. U skladu s ovim zaključcima jasno se nameću i smjernice za buduća istraživanja. S obzirom da je najveći broj istraživanja recikliranja vezan upravo za istiskivanje u toplom stanju trebalo bi provesti opsežno istraživanje utjecaja najvažnijih parametara istiskivanja na mehanička i fizikalna svojstva recikliranih uzoraka s ciljem definiranja matematičkih modela koji bi taj utjecaj opisali. Naime, na ovaj način bilo moguće doći do jasnih zaključaka kako pojedini parametri istiskivanja u toplom stanju utječu na mehanička i fizikalna svojstva recikliranih uzoraka. Osim navedenog, dobiveni matematički modeli mogli bi se koristiti za predviđanje mehaničkih i fizikalnih svojstva u odnosu na početne parametre procesa. Isto tako trebalo bi istražiti i mogućnost recikliranja drugih aluminijskih gnječilačkih legura koje se često koriste u procesima istiskivanja (legure serije 2xxx i 7xxx), te mogućnost recikliranja aluminijskih ljevačkih legura.

Nadalje, daljnja istraživanja bi trebalo temeljiti na procesima velike plastične deformacije s obzirom da postoji tek nekoliko radova koji su uopće koristili ove procese za recikliranje odvojene čestice aluminijske. SPD procesi ispunjavaju velik broj kriterija koji su po danom pregledu literature ključni za kvalitetno recikliranje (povezivanje) metalnog otpada u čvrstom stanju. Kao što je spomenuto ti kriteriji su velika plastična deformacije, usitnjavanje kristalnog zrna i lom oksida, smično i tlačno naprezanje, povišena temperatura. Istraživanje postupaka velike plastične deformacije u svrhu recikliranja aluminijskog otpada trebalo bi napraviti koristeći metodologiju regresijske analize ili umjetne inteligencije s ciljem dobivanja matematičkih modela koji bi opisali utjecaj najvažnijih parametara procesa na kvalitetu recikliranih uzoraka. Izrada matematičkog modela omogućila bi i optimizaciju procesa. Utjecaj toplinske obrade na toplinski očvrstive legure bi svakako trebalo detaljnije istražiti. Naposljetku, s obzirom na povećan sadržaj oksida, te mogućnost ostanka poroziteta unutar recikliranog aluminijske, iznimno je bitno ispitati dinamičku izdržljivost recikliranih uzoraka, žilavost, ali i neka druga fizikalna svojstva poput električne provodljivosti i gustoće.

LITERATURA

- [1] Stacey, M.: „Aluminium Recyclability and Recycling; Towards Sustainable Cities“, Published by Cwningen Press, International Aluminium Institute, Nottingham + Llundain, ISBN 978-0-9930162-1-9, 2015.
- [2] European Aluminum: „Moving to a low carbon society“, Activity Report 2016, s Interneta, https://www.european-aluminium.eu/media/1861/activity-report-2016_web.pdf , 28.08.2017.
- [3] International Aluminium Institute (2014), Environmental Metrics Report v1.1: Year 2010 Data, London, s Interneta, http://www.world-aluminium.org/media/filer_public/2015/04/16/environmental_metrics_report_v11_14th_apr.pdf , 24.08.2017.
- [4] Allwood J.M. i dr., „Conserving our metal energy: Avoiding melting steel and aluminum scrap to save energy and carbon“, WellMet2050 izvještaj, Sveučilište u Cambridgu, ISBN 978-0-903428-30-9, 2010.
- [5] Cullen J.M., Allwood J.M.: „Mapping the Global Flow of Aluminum: From Liquid Aluminum to End-Use Goods“, Environmental Science & Technology, 2013.
- [6] Allwood, J. M., Cullen, J. M., Carruth, M. A.: „Sustainable Materials with Both Eyes Open“, UIT Cambridge, ISBN 190686005X, 9781906860059, 2012.
- [7] Tekkaya, A.E., M.S., D. Becker, D. Biermann, N. Hammer, K. Pantke, Hot profile extrusion of AA-6060 aluminum chips. Journal of Materials Processing Technology, 209: pp. 3343-3350. 2009.
- [8] Gronostajski, J., M.A., The recycling of metals by plastic deformation: an example of recycling of aluminum and its alloy chips. Journal of Materials Processing Technology, 92, pp. 3541, 1999.
- [9] Joost R. D. i dr.: „Environmental assessment of solid state recycling routes for aluminum alloys: Can solid state processes significantly reduce the environmental impact of aluminum recycling?“ CIRP Annals - Manufacturing Technology, 64, pp. 37-40, 2015.
- [10] Schelcinger, M. E.: „Aluminum recycling“, knjiga, 2007.
- [11] International Aluminium Institute (2017), Global Aluminium Mass Flow 2015, IAI, London, s Interneta, <http://www.world-aluminium.org/publications/>, 23.08.2017.
- [12] International Aluminium Institute (2009): „Global Aluminium Recycling: A Cornerstone of Sustainable Development“, s Interneta, <http://www.world-aluminium.org/publications/>, 23.08.2017.
- [13] European Aluminum: „2015 Sustainability Highlights“, Reporting on the European aluminium industry's performance, s Interneta, <https://www.european-aluminium.eu/media/1836/20170323-sustainability-performance-report.pdf> , 28.08.2017.
- [14] Stern, M.: „Method for treating aluminium or aluminium scrap“. U.S. Patent number: 2385667, 1945.

-
- [15] Sharma, S., Nakagawa, T., Takenaka, N.: „Recent development in the recycling of machining swarf by sintering and powder forging“, *Annals of College International Pour la Recherche en Productique (CIRP)*, 25(1), 121–125, 1977.
- [16] Takahashi, T.: „Development of Scrap Extrusion Reformation and Utilization Process. In Aluminium Extrusion Technology Seminar“, Band 1, pp. 123–128, 1977.
- [17] Etherington, C.: „Non-ferrous scrap metals“, *Conservation and Recycling*, 2(March), pp. 19 – 29, 1978.
- [18] Pardoe, J.: „Conform continuous extrusion process - its contribution to energy conservation“, *Met. Technol.* 1, pp. 358–365, 1984.
- [19] Lazzaro, G., Atzori, C.: „Recycling of aluminum trimmings by conform process“, *Light Metals*, 1379–12, 1992.
- [20] Cooper D.R., Allwood J.M.: „The influence of deformation conditions in solid-state aluminium welding processes on the resulting weld strength“, *Journal of Materials Processing Technology* 214, pp. 2576–2592, 2014.
- [21] Bay, N.: „Mechanisms producing metallic bonds in cold welding“, *Weld. Res.Suppl.*, 137-S., 1983.
- [22] Plata, M., Piwnik, J.: „Theoretical and experimental analysis of seam weld formation in hot extrusion of aluminum alloys“, In: *Proceedings of the 7th International aluminum extrusion technology seminar*, pp. 205–211, 2000.
- [23] Duplančić, I.: „Obrada deformiranjem“, Faculty of electrical engineering, mechanical engineering and naval architecture, Split, 2007.
- [24] Prapid, K., Saha.: „Aluminum Extrusion Technology“, The Materials Information Society, ASM International, Materials Park, Ohio, 2000.
- [25] Ab Rahim, S.N., Lajis M.A., Ariffin S.: „A Review on Recycling Aluminum Chips by Hot Extrusion Process“, *Procedia CIRP* 26, pp. 761 – 766, 12th Global Conference on Sustainable Manufacturing 2015.
- [26] Kalpakijan, S.: „Manufacturing Engineering & Technology“, Fourth Edition, Prentice Hall, Upper Saddle River, NJ 07458, 2000.
- [27] Mabuchi, Mamoru: „New recycling process by extrusion chips of AZ91 Magnesium and mechanical properties of extruded bars“, *Material Transactions, JIM*, Vol. 36, No 10; pp. 1249 to 1254, 1995.
- [28] Yasumasa, C. i dr.: „Blow Forming of Mg Alloy Recycled by Solid-State Recycling“, *Materials Transactions*, Vol. 45, No. 2, pp. 361-364, 2004.
- [29] Yasumasa, C.: „Mechanical and Corroion Properties of AZ31 Magnesium Alloy Repeatedly Recycled by Hot Extrusion“, *Journal Materials Transaction*, Vol. 47, No. 4; pp. 1040 to 1046, 2006.
- [30] Yasumasa, C., Mamoru M.: „Deformation Characteristics of Recycled AZ91 Mg Alloy Containing Oxide Contaminants“, *Materials Transactions*, Vol. 49, No. 5, pp. 1093 to 1100, 2008.
- [31] Jian-Yih, Wang, Ying-Nan Lin, Tien-Chan Chang and Shyong Lee: „Recycling the Magnesium Alloy AZ91D in Solid State“, *Materials Transactions*, Vol. 47, No. 4, pp. 1047-1051, 2006.
-

- [32] Mao-liang, HU, Zesheng Ji, Xiaoyu Chen, Zhenkao Zhang: „Effect of chip size on mechanical property and microstructure of AZ91D magnesium alloy prepared by solid state recycling“, *Materials characterization*, pp. 385-389, 2008.
- [33] Mao-liang, HU: „Effect of extrusion ratio on microstructure and material properties of AZ91D magnesium alloy recycled from scraps by hot extrusion proces“; *Journal Transactions of Nonferrous Metals Society of China* 20; 2010; 987-991. 2010.
- [34] Mao-liang, HU , JI Z., Chen X. , Wang Q. , Ding We.: „Solid state recycling of AZ91D magnesium alloy chips“, *Trans. Nonferrous Met. Soc. China* 22, s68–s73, 2012.
- [35] Shu-yan, WU, Ze-sheng JI, Shou-fan RONG, Mao-liang HU: „Microstructure and mechanical properties of AZ31B magnesium alloy prepared by solid-state recycling process from chips“, *trans. Nonferrous Met.Soc. China* 20, pp. 783-788, 2010.
- [36] Dong-hua, Li, Mao-liang HU, Wang Haibo, Zhao Wangan: „Low temperature mechanical property of AZ91D magnesium alloy fabricated by solid recycling process from recycled scraps“, *trans. Nonferrous Met.Soc. China* 21, 1234-1240, 2011.
- [37] Mindivan, H., N. Taskinb and E.S. Kayalib: „Recycling of Pure Magnesium Chips by Cold Press and Hot Extrusion Processes“, *Proceedings of the 3rd International Congress APMAS2013*, April 24-28, Antalya, Turkey, 2013.
- [38] Gronostajski, J.Z., Marciniak H., Matuszak A.: „Production of composites on the base of AICu4 alloy chips“, *Journal of Materials Processing Technology* 60, pp. 719-722, 1996.
- [39] Yasumasa, C. i dr.: „Corrosion and Mechanical Properties of Recycled 5083 Aluminum Alloy by Solid State Recycling“, *Materials Transactions*, Vol. 44, No. 7, pp. 1284-1289, 2003.
- [40] Yasumasa, C. i dr.: „Tensile Properties and Blow Forming of 5083 Aluminum Alloy Recycled by Solid-State Recycling“, *Materials Transactions*, Vol. 45, No. 8. pp. 2509-2515, 2004.
- [41] Lee, J. S., Y. Chino, H. Hosokawa, K. Shimojima, Y. Yamada and M. Mabuchi: „Deformation Characteristics at Elevated Temperature in Recycled 5083 Aluminum Alloy by Solid State Recycling“, *Materials Transactions*, Vol. 46, No. 12, pp. 2637-2640, 2005.
- [42] Guley, V., Güzel A., Jäger A., Ben Khalifa N., Tekkaya A.E., Misiolek W.Z.: „Effect of die design on the welding quality during solid state recycling of AA6060 chips by hot extrusion“, *Materials Science & Engineering A* 574, pp.163-175, 2013.
- [43] Wiewiora, M., Wedrychowicz M., Wzorek L.: „Mechanical properties of solid state recycled 6060 aluminum alloy chips“, *Metal*, Jun 3rd - 5th, Brno, Czech Republic, EU, 2015.
- [44] Fogagnolo, J.B., Ruiz-Navas E.M., Simon M.A., Martinez M.A.: „Recycling of aluminum alloy and aluminum matrix composite chips by pressing and hot extrusion“, *Journal of Materials Processing Technology* 143-144, pp.792-795, 2003.
- [45] Guley, V., Ben Khalifa N., Tekkaya A. E.: „The Effect of Extrusion Ratio and Material Flow on the Mechanical Properties of Aluminum Profiles Solid State Recycled from 6060 Aluminum Alloy Chips“, *The 14th International ESAFORM Conference on Material Forming AIP Conf. Proc.* 1353, pp. 1609-1614, 2011.

-
- [46] Haase, M., Tekkaya A.E. and Misiolek W.Z.: „Improving mechanical properties of chip-based and equal channel angular pressing (iECAP)“, *Materials Science and Engineering A* 539: pp. 194-204, 2012.
- [47] Haase, M., Tekkaya A.E.: „Recycling of aluminum chips by hot extrusion with subsequent cold extrusion“ *Procedia Engineering* 81, pp., 652 – 657, 2014.
- [48] Hasse, M., Tekkaya A.E., Misiolek Z.W.: „High Mechanical Properties of Extrusions Formed from Aluminum Machining Chips“, *Light Metal Age*, pp. 24-30, 2015.
- [49] Kočiško, R. i dr.: „VARIOUS POSSIBILITIES OF THE HOT EXTRUSION IN ALUMINUM CHIPS PROCESSING“, *Acta Metallurgica Slovaca*, Vol. 20, No. 3, pp. 302-308, 2014.
- [50] Misiolek Z.W., Haase M., Ben Khalifa N.: „High quality extrudates from aluminum chips by new billet compaction and deformation routes“, *CIRP Annals - Manufacturing Technology* 61, pp. 239–242, 2012.
- [51] Chiba R., Yoshimura M.: „Solid-state recycling of aluminium alloy swarf into c-channel by hot extrusion“, *Journal of Manufacturing Processes*, 2014.
- [52] Allwood J., Huang Y. and Barlow C.: „Recycling scrap aluminium by cold-bonding“ In: 8th international conference on technology of plasticity, Verona, 9–13, Southampton: University of Southampton, 2005.
- [53] Sherafat Z., Paydar M.H., Ebrahimi R.: „Fabrication of Al7075/Al, two phase material, by recycling Al7075 alloy chips using powder metallurgy route“, *Journal of Alloys and Compounds* 487, pp. 395–399, 2009.
- [54] Shamsudin S., Lajis M.A., Zhong Z.W.: „Solid-state recycling of light metals: A review“, *Advances in Mechanical Engineering*, Vol. 8(8), pp. 1–23, 2016.
- [55] Cooper Daniel: „Reuse of steel and aluminium without melting“, doktorska disertacija, Darwin College, Dept. Eng., University of Cambridge, 2013.
- [56] Ragab A.E. i dr.: „Effect of extrusion temperature on the surface roughness of solid state recycled aluminum alloy 6061 chips during turning operation“, *Advances in Mechanical Engineering*, Vol. 9(10), pp. 1–11, 2017.
- [57] Paraskevas D. i dr.: „Solid state recycling of aluminium alloys via a porthole die hot extrusion process: Scaling up to production“, *Conference Paper in AIP Conference*, 2017.
- [58] Cooper D.R., Allwood J.M.: „Influence of diffusion mechanisms in aluminium solid-state welding processes“, *Procedia Engineering* 81, pp. 2147 – 2152, 11th International Conference on Technology of Plasticity, ICTP, Japan, 2014.
- [59] Ahmad A. i dr.: „Parametric Optimisation of Heat Treated Recycling Aluminium (AA6061) by Response Surface Methodology“, *AIP Conference Proceedings* 1885, 2017.
- [60] Cui J., Kvithyld A, Roven H.: „Degreasing of aluminum turning and implications for solid-state recycling“, Warrendale, PA: Minerals, Metals and Materials Society, AIME, 2010.
- [61] Cui J., Werenskoild J.C., Roven H.J.: „New approaches for recycling of aluminum scraps“, *International Symposium on Liquid Metal Processing and Casting*, The Minerals, Metals & Materials Society, 2009.
-

- [62] Cui J., Roven H.J.: „Recycling of automotive aluminum“, Transaction of Nonferrous Metals Society of China, pp. 2057-2063, 2010.
- [63] Samuel M. : „A new technique for recycling aluminum scrap“, Journal of Materials Processing Technology 135, pp. 117-124, 2003.
- [64] Shamsudin S., Zhong Z.W., Ab Rahim S.N., Lajis M.A.: „The influence of temperature and preheating time in extrudate quality of solid-state recycled aluminum“, International Journal of Advanced Manufacturing Technology, Vol 90, Issue 9–12, pp 2631–2643, 2017.
- [65] Technical University of Dortmund- T.U.D.: „Hot Extrusion of Aerospace and Packing Aluminum Scrap“, 2010, Available from: <http://www.lcmp.eng.cam.ac.uk/wp-content/uploads/W5-Solid-Bonding.pdf>., 28. 04. 2016.
- [66] Guley V., Ben Khalifa N., Tekkaya A.E.: „Direct recycling of 1050 aluminum alloy scrap material mixed with 6060 aluminum alloy chips by hot extrusion“, Int J Mater Form, Vol.3, 1, pp. 853-856, 2010.
- [67] Tokarski, T.: „Mechanical Properties of Solid-State Recycled 4xxx Aluminum Alloy Chips“, Journal of Materials Engineering and Performance, Issue 8, pp 3252–3259, 2016.
- [68] Schikorra M., Pantke K., Tekkaya A.E.: „Re-use of AA6060, AA6082, and AA7075 aluminum turning chips by hot extrusion“, In: 9th international conference on technology of plasticity, ICTP, Seoul, Republic of Korea, 2008.
- [69] Chiba R., Nakamura T., Kuroda M.: „Solid-state recycling of aluminium alloy swarf through cold profile extrusion and cold rolling“, Journal of Materials Processing Technology, 2011.
- [70] Sherafat Z., Paydar M.H., Ebrahimi R.: „Mechanical properties and deformation behavior of Al/Al7075, two-phase material“, J Alloy Compd, Vol. 502, pp. 123–126, 2010.
- [71] Samuel M.: „Reinforcement of recycled aluminum-alloy scrap with Saffil ceramic fiber“, Journal of Material Process Tech, Vol 142, pp. 295-306, 2003.
- [72] Chmura W., Gronostajski J.: „Mechanical and tribological properties of aluminium-base composites produced by the recycling of chips“, Journal of Materials Processing Technology 106, pp. 23-27, 2000.
- [73] Gronostajski J.Z., Kaczmar J.W., Marciniak H., Matuszak A.: „Production of composites from Al and AlMg2 alloy chips“, Journal of Materials Processing Technology 77, pp. 37–41, 1998.
- [74] Gronostajski J., Marciniak H., Matuszak A.: „New methods of aluminium and aluminium-alloy chips recycling“, Journal of Materials Processing Technology 106, pp. 34-39, 2000.
- [75] Gronostajski J.Z., Marciniak H., Matuszak A., Samuel M.: „Aluminum-ferrochromizum composites produced by recycling of chips“, Journal of Materials Processing Technology 119, pp. 251-256, 2001.
- [76] Gronostajski J., Chmura W., Gronostajski Z.: „Phases created during diffusion bonding of aluminium and aluminium bronze chips“, Journal of Achievements in Materials and Manufacturing Engineering, Vol. 19, No.1, 2006.

-
- [77] Sugiyama S., Mera, T., Yanagimoto J., : „Recycling of minute metal scraps by semisolid processing: manufacturing of design materials”, T Nonferr Metal Soc 2010; 20, pp. 1567–1571, 2010.
- [78] Estrin Y., Vinogradov A.: „Extreme grain refinement by severe plastic deformation: A wealth of challenging science“, Acta Materialia 61, pp. 782.-817., 2013.
- [79] Vrelinden B.: „Severe plastic deformation od metals“, Metalurgija- Journal of Metallurgy, 2003.
- [80] Luo, P. i dr. : „Analysis of microstructure and strenghtening in pure titanium recycled from machining chips by equal channel angular pressing using electron backscatter diffracion“, Materials Science & Engineering A 538, pp. 252-258, 2012.
- [81] Iwahashi, Y. i dr.: “Principle of equal-channel angular pressing for the processing of ultra-fine grained materials”, .Scripta Materialia 35, pp. 143-146, 1996.
- [82] Luo Peng, Qiaodan Hu: „A Quantified Complex Strengthening Mechanism in Solid-State Recycled Titanium“, Metallurgical and Materials Transactions Vol. 44, pp.1651-1655 , 2013.
- [83] Luo P. i dr.: „Effects of chip conditions on the solid state recycling of Ti-6Al-4V machining chips“, Journal of Materials Processing Technology 238, pp. 297–304, 2016.
- [84] McDonald, D.T. i dr.: „Achieving Superior Strength and Ductility in Ti-6Al-4V Recycled from Machining Chips by Equal Channel Angular Pressing“, The Minerals, Metals & Materials Society and ASM International, Vol. 45A, pp. 4089-4102, 2014.
- [85] Cui, J. i dr.: „Recycling of Aluminum Scrap by Severe Plastic Deformation“, Materials science forum, Trans Tech Publications, Vols. 667-669, pp. 1177-1182, 2011.
- [86] Mohamed I.A.E.A., E.Y.Y., Hyoung S.K., Recycling of AlSi8Cu3 alloy chips via high pressure torsion. Materials Science & Engineering A, 560, pp. 121-128, 2013.
- [87] Kuzman, K., Kacmarcik, I., Pepelnjak, T., Plancak M., Vilotic D., Experimental consolidation of aluminum chips by cold compression. Journal of Production Engineering, 15, pp. 79-82, 2012.
- [88] Thomas, W.M., Nicholas, E.D., Needham, J.C., Church, M.G. Templesmith, P., Dawes, C.J., International Patent Application No. PCT/GB92/02203 and GB Patent Application No. 9125978.9. 1991.
- [89] Tang W., R.A.P., Production of wire via friction extrusion of aluminum alloy machining chips. Journal of Materials Processing Technology, 210, pp. 2231-2237, 2010.
- [90] Company Southwire, Direct Solid-State Conversion of Recyclable Metals and Alloys, in Final Technical Report; Oak Ridge, TN Industry Technologies Program, Southwire Company and Oak Ridge National Laboratory USA. The Welding Institute-England. 2012.
- [91] Masoud, A. i dr.: „Solid-state recycling of aluminium alloy chips through friction stir extrusion (FSE)“, Proceedings of Iran International Aluminum Conference, 2014.
- [92] Behnagh, R.B. i dr.: „Production of Wire From AA7277 Aluminum Chips via Friction-Stir Extrusion (FSE)“, Metallurgical and materials transactions b, Vol. 45B, pp. 1484-1489, 2014.
-

- [93] Mohamad, A.A. i dr.: „Solid-State production of Micro-engineered advanced wire from magnesium chips by Friction Stir Extrusion“, in The 23rd Annual International Conference on Mechanical Engineering-ISME, 2015.
- [94] Mohammad, A. A. i dr.: „Optimization of Friction Stir Extrusion (FSE) Parameters through Taguchi Technique“, Transaction of the Indian Institute of Metals, 2015.
- [95] Behnagh, R.B. i dr.: „Experimental Analysis and microstructure Modeling of Friction Stir Extrusion of Magnesium chips“, Journal of manufacturing science and engineering, Vol. 138, 2015.
- [96] Mohammad, S. i dr.: „Evaluation of wear and corrosion resistance of pure Mg wire produced by friction stir extrusion“, Transaction of Nonferrous Metals Society of China, 25: p. 1847-1855, 2015.
- [97] Yusuf, N.K. i dr.: „Effect of Operating Temperature on Direct Recycling Aluminium Chips (AA6061) in Hot Press Forging Process“, Applied Mechanics and Materials, Vol. 315, pp.728-732, 2013.
- [98] Khamis, S.S., Lajis, M.A., Albert, R.A.O., : „A Sustainable Direct Recycling of Aluminum Chip (AA6061) in Hot Press Forging Employing Response Surface Methodology“, Procedia CIRP 26, 12th Global Conference on Sustainable Manufacturing, pp.477-481, 2015.
- [99] Yusuf, N.K., Lajis, M.A., Ahmad A.: „Hot Press as a Sustainable Direct Recycling Technique of Aluminium: Mechanical Properties and Surface Integrity“, Materials, 2017.
- [100] Katsuyoshi K., Tachai L., Tatsuhiko A.: „Solid-State Recycle Processing for Magnesium Alloy Waste via Direct Hot Forging“, Materials Transaction Vol. 43., No.3, pp. 322-325, 2002.
- [101] Luangvaranunt T., Katsuyoshi K., Tatsuhiko A.: „A Novel Process to Form Al-12 mass % Si Bulk Material from Machined Chips using Bulk Mechanical Alloying“, Materials Transactions, Vol. 43., No. 5, pp. 1178-1182, 2002.
- [102] Aizawa, T., Luangvaranunt, T., Katsuyoshi, K.: „Solid State Recycling of Recyclable Aluminum Wastes with In-Process Microstructure Control“, Materials Transactions, Vol. 43, No. 3, pp. 315-321, 2002.
- [103] Abd Rashid, M.W. i dr.: „A Review: The potential of Powder Metallurgy in Recycling Aluminum Chips (Al 6061 & 7075)“, Design Engineering Systems Division JSME Conference Japan Society of Mechanical Engineers, No.14-27, Japan, 2014.
- [104] Chan, B.L., Lajis, M.A.: „Direct Recycling of Aluminium 6061 Chip Through Cold Compression“, International Journal of Engineering & Technology, 15, pp. 43-47, 2015.
- [105] Pepelnjak, T. i dr.: „recycling of AlMgSi1 aluminium chips by cold compression“, Metalurgija 51, pp. 509-512, 2012.
- [106] Mohd A.S. i dr.: „The Effect of Aging on Physical Characteristics of Recycled AA6061 Aluminium Chips“, International Journal of Engineering and Technology (IJET), pp. 2664-2671, 2017.
- [107] Behrens, B.A., Frischkorn, C., Bonhage, M.: „Reprocessing of AW2007, AW6082 and AW7075 aluminium chips by using sintering and forging operations“, Prod. Eng. Res. Devel., 8, pp. 443-451, 2014.

- [108] Paraskevas, D., Vanmeensel., K., Vleugels J., Dewulf W., Deng Y., Duflou J.R.: Spark Plasma Sintering As a Solid-State Recycling Technique: The Case of Aluminum Alloy Scrap Consolidation. *Materials Science & Engineering*, 7: pp. 5664-5687, 2014.
- [109] Paraskevas, D., Vanmeensel., K., Vleugels J., Dewulf W., Joost R.D.: Solid state recycling of aluminium sheet scrap by means of spark plasma sintering. *Key Engineering Materials*, 639: pp. 493-498, 2015.
- [110] Paraskevas, D. i dr.: „Solid state recycling of pure Mg and AZ31 Mg machining chips via spark plasma sintering“, *Materials and Design* 109, pp. 520–529, 2016.
- [111] Wideroe F., Welo, T.: „Using contrast material techniques to determine metal flow in screw extrusion of aluminium“, *Journal of Materials Processing Technology*, 213, pp. 1007–1018 , 2013.
- [112] Wideroe F., Welo, T., Vestol H.: „A new testing machine to determine the behaviour of aluminium granulate under combined pressure and shear“, *Int J Mater Form*, 6, pp. 199–208, 2013.
- [113] European Aluminium Association, 2008, Environmental Profile Report for the European Aluminium Industry, Life Cycle Inventory data for aluminium production and transformation processes in Europe, s interneta, http://aluminiumcentrum.nl/aluminiumcentrum.nl/files/Doc/EAA_Environmental_Profile_Report_-_April_2008.pdf , 14. 12. 2017.
- [114] Paraskevas, D. i dr.: „4.10 Resource Efficiency in Manufacturing: Identifying Low Impact Paths“, *The 10th Global Conference on Sustainable Manufacturing*, pp. 271-276, 2016.

SAŽETAK

Jedan od glavnih načina rješavanja problema globalnog zatopljenja je recikliranje. Aluminij je iznimno važan u domeni cirkularne ekonomije i već se reciklira u vrlo visokoj mjeri. Aluminijska industrija smatra da je povećanje stope recikliranja ključni element za održivi razvoj. Razlog za to je što se recikliranjem aluminija postiže se čak 95% uštede energija, ali i 95% smanjenja ispuštanja stakleničkih plinova u atmosferu. Potreba za aluminijem je u izrazitom porastu, te su predviđanja da će se od 2015. do 2050. godine ta potreba udvostručiti. Stoga je osim konvencionalnom recikliranju potrebno težiti i razvoju novih tehnologija recikliranja, ali i inovativnog pristupa pri čemu bi se ostvarilo dodatno očuvanje energije, te smanjenje ispuštanja stakleničkih plinova u atmosferu.

U ovom radu je dan opsežan pregled dostupnih do sada objavljenih znanstvenih postignuća i radova koji se bave istraživanjem alternativnih metoda recikliranja aluminija u čvrstom agregatnom stanju bez pretaljivanja. Osim velikih ušteda energije u odnosu na konvencionalno recikliranja (čak do 87% za neke postupke), puno je veći stupanj iskorištenja materijala te smanjenje emisije ispušnih plinova u atmosferu. Pregledom dosadašnjih znanstvenih dostignuća i radova na ovom području istaknuti su najvažniji parametri recikliranja u čvrstom agregatnom stanju i detaljno je objašnjen utjecaj pojedinih parametara na kvalitetu recikliranih uzoraka. Prikazan je doseg dosadašnjih istraživanja iz ovog područja, navedeni su rezultati autora koji su istraživali utjecaj pojedinih parametara na mehanička i fizikalna svojstva recikliranog metala. Istaknuti su nedostaci dosadašnjih istraživanja i potreba za detaljnijim, sveobuhvatnijim istraživanjem u svrhu dobivanja više informacija o mogućnostima recikliranja metalnog otpada u čvrstom stanju.

Ključne riječi: recikliranje u čvrstom agregatnom stanju, odvojena čestica, aluminij

Popis oznaka i kratica

engl	engleski
IPCC	Međuvladino tijelo za klimatske promjene (engl. The Intergovernmental Panel on Climate Change“)
IAI	Međunarodni institut za aluminij (engl. „International Aluminum Institute“)
SPD	velika plastična deformacija (engl. „Severe Plastic Deformation“)
SPS	sinteriranje iskrenjem plazme (engl. „Spark Plasma Sintering“)
tzv	takozvani
<i>R</i>	omjer istiskivanja
TEM	transmisijski elektronski mikroskop (engl. „Transmission electron microscope“)
SEM	skenirajući elektronski mikroskop (engl. „Scanning electron microscope“)
EN AW	oznaka gnječilačke legure aluminija (engl. „aluminum wrought“)
EDX	energijski disperzivna rendgenska spektrometrija (engl. „Energy-dispersive X-ray spectroscopy“)
ECAP	kutno kanalno istiskivanje (engl. „Equal Channal Angular Pressing“)
iECAP	inkrementalno kutno kanalno istiskivanje
EN AC	oznaka ljevačke legure aluminija (engl. „aluminum cast“)
FeCr	legura željeza i kroma (engl. „Ferrochrome“)
SiC	silicijev karbid
Si	silicij
W	volfram
σ_b	rezultirajuća čvrstoća veze
σ_0	nominalna čvrstoća aluminija
σ_n	normalno kontaktno naprezanje
p_{ex}	pritisak potreban da se osnovni materijal istisne kroz pukotine u oksidu
R'	granična redukcija valjanja za početno spajanje

R_f	stvarna redukcija valjanja
ψ	sloj oksida
k	granica razvlačenja u toku deformacija ili naprezanje plastičnog tečenja,
dt	vrijeme povezivanja
C	kritična vrijednost koju treba postići da dođe do povezivanja
Y	naprezanje plastičnog tečenja aluminija
τ_{app}	nominalno smično naprezanje
A_n	nominalna površina dodira
v	predstavlja područje čistog aluminija bez zaštite aluminijeva oksida
$\sigma_{0.2}$	granica razvlačenja
k_y	konstanta materijala (koeficijent očvršćavanja)
σ_0	konstanta materijala koja označava početno naprezanje za kretanje dislokacija unutar materijala
d	veličina kristalnog zrna
ε_{eff}	efektivni stupanj deformacije
N	broj prolaza kroz ECAP alat
φ	unutarnji kut ECAP alata
ψ	vanjski kut ECAP alata
CEC	naizmjenično istiskivanje i sabijanje (engl. „Cyclic Extrusion Compression“)
D	vanjski promjer
d	unutarnji promjer
HPT	torzija s visokim pritiskom (engl. „High Pressure Torsion“)
FSE	istiskivanje rotirajućim alatima (engl. „Friction Stir Extrusion“)
HV	jedinica tvrdoće po Vickers metodi (engl. „Vickers Hardness“)
BMA	Mehaničko legiranje (engl. „Bulk Mechanical Alloying“)
φ	stvarni ili logaritamski stupanj deformacije

Popis slika

Slika 2.1. Utrošak energije za faze primarne proizvodnje aluminija

Slika 2.2. IAI: globalni tok aluminija za 2015. godinu (količine u milijunima tona)

Slika 2.3. Smanjenje emisije štetnih plinova upotrebom aluminija u vozilima

Slika 2.4. Faze recikliranja aluminijskog otpada

Slika 2.5. Korisnici aluminijske industrije recikliranja

Slika 2.6. Udio primarne proizvodnje i recikliranja u ukupnoj proizvodnji aluminija (1950.-2020. godina)

Slika 2.7. Inovativni načini uporabe i recikliranja metala

Slika 2.8. Usporedba gubitaka materijala kod: a) konvencionalnog recikliranja, b) recikliranja u čvrstom stanju

Slika 2.9. Dijagram toka različitih procesa recikliranja metalnog otpada u čvrstom agregatnom stanju

Slika 3.1. a) Shematski prikaz loma oksida i izloženog čistog aluminija b) Mikroskopske snimke dijelova slomljenog oksida (Al_2O_3)

3.2. Postupak direktnog istiskivanja

Slika 3.3. a) Koncentracija oksida u odnosu na ukupnu površinu otpada unutar volumena od 1 m^3 b) Kontaminacija oksidima

Slika 3.4. Fraktografske snimke loma recikliranih uzoraka nakon vlačnog testiranja: a) omjer istiskivanja 11 : 1 b) omjer istiskivanja 25 : 1 c) omjer istiskivanja 40 : 1

Slika 3.5. Mikrostruktura magnezijeve legure AZ91D: a) lijevani uzorci b) uzorci nakon istiskivanja na $300 \text{ }^\circ\text{C}$ c) uzorci nakon istiskivanja na $350 \text{ }^\circ\text{C}$ d) uzorci nakon istiskivanja na $400 \text{ }^\circ\text{C}$

Slika 3.6. Snimke recikliranog aluminija EN AW 6060: a) SEM snimke oksidnog sloja i poroziteta unutar recipijenta b) EDX snimke ostataka oksidnog sloja nakon istiskivanja

Slika 3.7. Područje loma oksida i prikaz veličine kristalnog zrna u pojedinim područjima procesa istiskivanja matricom s ravnim ulazom

Slika 3.8. Recikliranje odvojenih čestica komornom matricom: a) vlačni test recikliranih uzoraka procesom istiskivanja kroz matricu s ravnim ulazom i komornu matricu b) komorna matrica c) profil

Slika 3.9. a) Matrica s ravnim ulazom b) Komorna matrica c) iECAP

Slika 3.10. SEM fraktografske snimke loma recikliranih uzoraka nakon vlačnog testiranja: a) uzorci istisnuti na 400 °C b) uzorci istisnuti na 450 °C

Slika 3.11. Postupak čišćenja odvojenih čestica u ultrazvučnoj kupci i faza predsabijanja u briket

Slika 3.12. Porast granice tečenja smanjenjem veličine kristalnog zrna kod tehnički čistog titana

Slika 3.13. Geometrija ECAP alata

Slika 3.14. Reciklirani aluminijski otpad: a) jedan prolaz kroz ECAP b) tri prolaza kroz ECAP

Slika 3.15. Naizmjenično istiskivanje i sabijanje

Slika 3.16. Torzija s visokim pritiskom

Slika 3.17. Istiskivanje rotirajućim alatom

Slika 3.18. Kvaliteta recikliranih uzoraka s obzirom na parametre obrade: a) uzorak bez pukotina b) uzorak s pukotinama

Slika 3.19. Žice od različitih aluminijskih legura recikliranih u čvrstom stanju

Slika 3.20. Postupak recikliranja u čvrstom stanju kovanjem

Slika 3.21. Mikrostruktura recikliranog aluminija a) 430 °C i 60 min b) 530 °C i 120 min

Slika 3.22. Test sabijanja za različite stupnjeve deformacije

Slika 3.23. Proces recikliranja u čvrstom stanju sinteriranjem potpomognutim iskrenjem plazme

Slika 3.24. Metalografske snimke snimljene polarizirajućim svjetlom i SEM mikroskopom magnezijeve legure AZ31: a) lijevani komad; b) hladno sabijene odvojene čestice; c–d) uzorci reciklirani SPS procesom

Slika 3.25. Recikliranja u čvrstom stanju procesom vijčanog istiskivanja

Slika 4.1. Potrošnja energije za pojedini proces recikliranja u čvrstom agregatnom stanju

Slika 4.2. Dijagram toka materijala za konvencionalno recikliranje i recikliranje u čvrstom agregatnom stanju

Popis tablica

Tablica 3.1. Model čvrstoće veze spojenog aluminija u hladnom stanju

Tablica 3.2. Korišteni materijali i parametri procesa istiskivanja u toplom stanju

Tablica 3.3. Očvršćavajuće faze korištene u procesima recikliranja u čvrstom stanju

Tablica 4.1. Analiza potrošnje energije za proces recikliranja istiskivanjem u toplom stanju